Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques: une approche méthodologique

Laura Gilbert

▶ **To cite this version:**

Laura Gilbert. Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques: une approche méthodologique. Polymères. Université du Havre, 2012. Français. NNT : . tel-00956601

HAL Id: tel-00956601

https://theses.hal.science/tel-00956601

Submitted on 7 Mar 2014

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

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

UNIVERSITE DU HAVRE

Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire (URCOM)

Ecole Doctorale Normande de Chimie

THESE

Présentée et soutenue publiquement

Le 10 décembre 2012 au Havre

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université du Havre

Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique

---

Laura GILBERT

Sous la direction de Michel GRISEL, professeur à l'Université du Havre
Co encadrée par Céline PICARD et Géraldine SAVARY, maîtres de conférences à l'Université du Havre

Jury :

Michel GRISEL	Professeur, Université du Havre	Directeur de thèse
Camille MICHON	Professeur, AgroParisTech	Rapporteur
Céline PICARD	Maître de conférences, Université du Havre	Examinateur
El Mostafa QANNARI	Professeur, ONIRIS, Nantes	Rapporteur
Géraldine SAVARY	Maître de conférences, Université du Havre	Examinateur
Stéphane SERFATY	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Président
Jean-Marc SIEFFERMANN	Maître de conférences, AgroParisTech	Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, et notamment Madame Camille Michon et Monsieur El Mostafa Qannari pour m'avoir fait l'honneur d'œuvrer en tant que rapporteurs, ainsi que Messieurs Jean-Marc Sieffermann et Stéphane Serfati, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant qu'examinateurs.

Je souhaite remercier chaleureusement Michel Grisel, mon directeur de thèse et directeur de l'URCOM, pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ces trois années, pour ses conseils, ses connaissances, et toutes les discussions scientifiques ou autres que nous avons partagées. Merci aussi de m'avoir toujours encouragée à aller à de nombreux congrès, salons et formations.

Je souhaite évidemment remercier Céline Picard et Géraldine Savary, mes deux encadrantes, pour avoir toujours été là pour moi quand j'en avais besoin. J'ai beaucoup apprécié ces 3 années passées à vos côtés. Merci Géraldine pour tout ce que tu m'as appris en analyse sensorielle, et pour toutes les difficultés d'analyse statistique que nous avons surmontées ensemble. Céline, merci aussi beaucoup, je me rappellerais toujours nos moments de réflexion intense devant des matrices de corrélations à 100 lignes et 100 colonnes… J'espère que j'aurais encore l'occasion de vous retrouver.

Je tiens maintenant à remercier tout particulièrement Manon, Adeline, Julie et Pierre-Yves, copines de bureau et copain de « bureau d'à côté » que j'ai rencontrés au sein du labo et qui sont devenus des personnes très chères à mes yeux. Merci à vous 4 pour tous les délires, les soirées et les bons moments qu'on a partagés ensemble. Sans vous, Le Havre n'aurait pas eu la même saveur… Et notamment, merci Manon pour ton écoute, ton humour et ta « cacaitude », merci Adeline pour ta bonne humeur et pour être toujours prête à bavarder et faire des cookies même à 4h du mat ; merci Julie pour m'avoir fait redécouvrir les caipirinha et pour tous les délires avec Zoukie, Sœur Sourire et IBO, et merci Pierre-Yves d'être toujours là si besoin et toujours partant pour un faire un truc en semaine ou le week-end.

Bastien, un petit mot rien que pour toi, car tu es la première personne que j'ai connue au labo, avec qui j'ai partagé mon bureau, qui m'a aidée à m'intégrer. Tu as toujours été là pour moi, merci énormément pour ta grande aide informatique et aussi pour tous les délires que l'on a partagés (attention à mon sac rouge…).

Merci aussi à Liliana pour sa gentillesse, copine de thèse et de salsa et à Malina avec qui j'ai eu de longues discussions anglais/français, toujours captivantes.

Merci à Marine, avec qui j'ai pu échanger de nombreuses fois sur nos sujets, sommes toutes très similaires. Tu es de retour au labo, bon courage pour la suite, on restera en contact quoi qu'il arrive.

Merci aussi à tous les anciens thésards, Alice, Aurélie, Iyad, Mélanie et Arnaud avec qui j'ai passé de très bons moments. Bon courage Alice pour ton périple canadien et merci encore Arnaud pour tous les fous rires que l'on a eus.

Merci à Audrey, Ronan et Mathieu, la relève du laboratoire, quoi que Mathieu se soit expatrié à Caen… Merci Anne-Sophie pour avoir contribué à mon atelier « trouillotage et assemblage de mes manuscrits de thèse» et merci aussi à mes deux stagiaires pour leur implication : Sarah Beaurain et Marie Hervé-Berdys.

Je remercie tout particulièrement Vincent Loisel, pour sa disponibilité et sa patience, et pour m'avoir aidé techniquement et informatiquement tout au long de ma thèse et Odile Petitbon pour son sourire et sa gentillesse.

Je souhaite remercier aussi Sophie Havard, secrétaire du laboratoire, pour son professionnalisme et son aide dans toutes les démarches d'ordres de missions, de remboursements et autres que je lui ai fait parvenir. Et merci aussi à Marie-José Tranchant, que je suis souvent venue embêter pour imprimer divers documents en couleur…

Enfin, je remercie profondément toutes mes panélistes pour leur implication dans mon travail de thèse ; sans vous ce travail n'aurait pas pu aboutir ! Et plus généralement, je remercie toutes les personnes du laboratoire URCOM que j'ai cotoyées et qui m'ont fait passer 3 belles années de thèse, et merci aussi à Maryline Jaubert et Daniel Colletta, pour leurs conseils en analyse sensorielle et en formulation, qui m'ont beaucoup aidée, notamment au début de ma thèse.

Je remercie aussi les physiciens du LOMC, et principalement Christopher et Sylvain, avec qui j'ai passé de bonnes soirées.

Et pour finir, un grand merci à mes parents, ma sœur et tous mes amis, qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont soutenue mêmes dans les moments difficiles.

Enfin, je remercie du plus profond de mon coeur Guillaume, qui m'a toujours soutenue et suivie sans hésitation dans mes choix d'études, et pour son amour depuis bientôt 9 ans.

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 23

PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 31

CHAPITRE 1 : L'ANALYSE SENSORIELLE DE LA TEXTURE 33

1. Perception de la texture 33

1.1. Définition de la texture 33

1.2. Propriétés de la texture 34

1.3. De la sensation à la perception 35

1.3.1. Le sens du toucher 35

1.3.2. Transformation des sensations en perceptions 37

2. La réponse sensorielle 37

2.1. Aspect qualitatif 38

2.2. Aspect quantitatif 38

2.2.1. Intensité de la perception 38

2.2.2. Echelles de notation utilisées 39

3. L'analyse sensorielle descriptive 40

3.1. La méthode QDA 40

3.2. La méthode SDA 44

4. Conclusion du chapitre 51

CHAPITRE 2 : LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET MECANIQUES DES EMULSIONS COSMETIQUES 52

1. La rhéologie des émulsions cosmétiques 52

1.1. Grandeurs caractéristiques 52

1.2. Outils de caractérisation 54

1.2.1. Rhéométrie rotative 54

1.2.1.1. Géométrie plan-plan 55

1.2.1.2. Géométrie cône-plan 55

1.2.1.3. Géométrie de type Couette 56

1.2.2. Rhéométrie oscillante 56

1.3. Les propriétés rhéologiques des crèmes cosmétiques 57

1.3.1. Propriétés d'écoulement 57

1.3.1.1. Comportements observés 57

1.3.1.1. Cas particulier des fluides thixotropes 60

1.3.1.2. Relation entre gradients de cisaillement et manipulation des fluides cosmétiques 60

1.3.2. Propriétés viscoélastiques 61

1.3.2.1. Domaine statique 61

1.3.2.2. Domaine dynamique 65

2. L'analyse de texture 68

2.1. Définition 68

2.2. Tests réalisés 69

3. Conclusion du chapitre 73

CHAPITRE 3 : RELATIONS ENTRE PERCEPTIONS SENSORIELLES ET PARAMETRES INSTRUMENTAUX 75

1. Détermination des conditions rhéologiques opérant lors de l'évaluation sensorielle d'un produit cosmétique 75

2. Corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques/mécaniques 80

3. Corrélations entre propriétés sensorielles après application et mesures instrumentales 85

3.1. Mesures du frottement à la surface de la peau 85

3.2. Mesure de l'hydratation de la peau 88

CONCLUSION GENERALE 91

PARTIE 2 :MATERIEL ET METHODES DE CARACTERISATION 95

CHAPITRE 1 - MATERIEL 97

1. Polymères utilisés 97

1.1. Ammoniumacryloyldimethyltaurate / VP copolymer 98

1.2. Carbomer 98

1.3. Ceratonia siliqua gum 99

1.4. Hydroxyethyl cellulose 100

1.5. Hydroxypropyl guar 100

1.6. Hydroxypropyl methyl cellulose 101

1.7. Polyacrylamide (and) C13-14 isoparaffin (and) laureth-7 102

1.8. Xanthane 102

2. Composition des émulsions 103

3. Protocole de formulation 104

4. Stabilité 106

5. Analyse bactériologique ... 106

CHAPITRE 2 - ANALYSE SENSORIELLE ... 107

1. Etablissement du lexique sensoriel ... 107

1.1. Choix des descripteurs, développement de définitions et protocoles d'évaluation ... 108

1.2. Elaboration d'une liste de référents ... 111

2. Recrutement du panel ... 112

3. Conditions expérimentales des tests ... 113

4. Entraînement du panel ... 113

5. Evaluation finale des produits ... 114

CHAPITRE 3 – CARACTERISATION INSTRUMENTALE ... 116

1. Mesure instrumentale de la brillance ... 116

2. Caractérisation rhéologique ... 117

2.1. Ecoulement ... 117

2.2. Viscoélasticité en mode dynamique ... 118

2.3. Viscoélasticité en mode statique ... 119

2.4. Combinaison d'oscillations et d'écoulement ... 120

3. Caractérisation instrumentale de la texture ... 123

3.1. Tests de pénétration ... 123

3.2. Tests de compression ... 126

3.3. Tests d'extrusion ... 127

3.4. Tests d'extension ... 129

3.5. Tests d'étalement ... 130

CHAPITRE 4 – OUTILS STATISTIQUES ... 134

1. Analyse unidimensionnelle : l'analyse de variance ... 134

1.1. Effet produit ... 135

1.2. Effet juge ... 136

1.3. Effet de l'interaction juge×produit ... 136

1.4. Répétabilité du panel ... 137

2. Analyse multidimensionnelle : l'analyse en composantes principales ... 138

2.1. ACP sur matrices produits×descripteurs ou produits×grandeurs instrumentales ... 139

2.2. ACP par descripteur sur matrices juges×produits ... 140

3. Calcul d'indices de performances du panel ... 140

3.1. Indice de discrimination par juge ... 140

3.2. Indice de répétabilité par juge ... 141

4. Les différentes méthodes de corrélations ... 141

4.1. La régression linéaire simple ... 141

4.2. La régression linéaire multiple ... 142

4.3. La régression Partial Least Square ... 144

5. Validation croisée ... 144

PARTIE 3 : ETUDE EXPERIMENTALE ... 147

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION SENSORIELLE DE LA TEXTURE DES PRODUITS ... 149

1. Analyse de la performance du panel ... 150

1.1. Résultats des ANOVAs ... 150

1.2. Calcul d'indices de performance par juge ... 153

1.2.1. Indices de discrimination ... 153

1.2.2. Indices de répétabilité ... 156

1.3. Amélioration des résultats par exclusion de juges ... 158

2. Caractérisation sensorielle des crèmes : Publication 1 ... 164

3. Conclusion du chapitre ... 176

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION INSTRUMENTALE DES PRODUITS ... 178

1. Analyse rhéologique et mécanique de la texture : Publication 2 ... 179

2. Caractérisation instrumentale des propriétés d'élongation des crèmes et relation avec le Filant sensoriel : Publication 3 ... 192

3. Analyses instrumentales complémentaires ... 202

3.1. Mesure de la brillance ... 202

3.2. Tests d'extrusion en retour ... 202

3.2.1. Résultats avec la sonde A/BE d35 ... 203

3.2.2. Résultats avec la sonde A/BE d45 ... 206

3.3. Caractérisation de l'étalement ... 209

3.3.1. Test d'étalement au texturomètre ... 209

3.3.2. Test d'étalement au TriboTouch ... 212

3.3.2.1. Description du dispositif expérimental ... 212

3.3.2.2. Test 1 ... 213

3.3.2.3. Test 2 216

3.3.2.4. Conclusion 219

4. Conclusion du chapitre 220

CHAPITRE 3: PREDICTION DES PROPRIETES SENSORIELLES DE TEXTURE DE CREMES COSMETIQUES PAR DES MESURES INSTRUMENTALES SIMPLES 225

1. Sélection du nombre de variables instrumentales 226

2. Méthodologie d'établissement des modèles de prédiction 231

2.1. Régressions linéaires simples 232

2.2. Régressions linéaires multiples 233

2.3. Régressions PLS 234

3. Prédiction des propriétés sensorielles de texture par des mesures instrumentales : Publication 4. 234

4. Conclusion du chapitre 236

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 249

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 257

ANNEXES 271

Annexe 1: Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux..... 273

Annexe 2: Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux et propriétés sensorielles.... 281

Liste des figures

Figure 1. Schéma des récepteurs tactiles présents dans la peau (issu du site http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/recepteurs.html)..... 36
Figure 2. Relation entre l'intensité de la perception et l'intensité du stimulus (Mac Leod et al., 2007) 39
Figure 3. ACP des descripteurs pour les 55 ingrédients (a) et les 10 produits commerciaux (b) (V. A. L. Wortel & Wiechers, 2000) 43
Figure 4. Projection 2D des ingrédients sur le premier plan factoriel des produits commerciaux (V. A. L. Wortel & Wiechers, 2000)..... 43
Figure 5. ACP des descripteurs pour les produits « aqua-creams » 50
Figure 6. Projection des produits « aqua-creams » sur le plan des variables de l'ACP 50
Figure 7. Matériau soumis à une contrainte de cisaillement (Naé, 1993) 53
Figure 8. Schéma d'une géométrie plan-plan (Guillemin, 2008) 55
Figure 9. Schéma d'une géométrie cône-plan (Guillemin, 2008)..... 55
Figure 10. Schéma d'une géométrie de Couette (Guillemin, 2008)..... 56
Figure 11. Allures des courbes d'écoulements pour des fluides newtonien (1), rhéofluidifiant (2), viscoplastique (3) et rhéoépaississant (4) 58
Figure 12. Mise en évidence du phénomène de thixotropie pour deux émulsions cosmétiques E/H (Lukic, Jaksic, Krstonosic, Dokic, et al., 2012)..... 60
Figure 13. Modèles de Maxwell (a) et de Kelvin-Voigt (b) utilisés pour illustrer les propriétés viscoélastiques des émulsions 62
Figure 14. Schéma des 4 éléments du modèle de Burger (a) avec une courbe typique de fluage-recouvrance obtenue modélisée avec ce modèle (b) (Yilmaz et al., 2012) 63
Figure 15. Courbes de fluage-recouvrance obtenues pour un beurre de soin pour le corps (émulsion H/E) afin de déterminer sa valeur de contrainte critique (Tadros et al., 2008) 65
Figure 16. Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la contrainte oscillante obtenus pour une crème solaire (Reeve & Amigoni, 2008). G' : symboles gris ; G'' : symboles noirs. 67
Figure 17. Courbe issue d'un test TPA présentant les différents paramètres de texture pouvant être obtenus (Kealy, 2006) 69
Figure 18. Courbes types obtenues pour deux shampoings avec un test d'extrusion en retour (Smewing & Jachowicz, 2007)..... 72

Figure 19. Courbes d'écoulement obtenues pour un fluide newtonien S, et une crème rhéofluidifiante, en mesurant la contrainte σ correspondante à chaque gradient de cisaillement γ, immédiatement et 20 secondes après l'application du gradient (la durée de 20 secondes correspondant au temps moyen d'application sur la peau) 77

Figure 20. Courbe maîtresse des conditions rhéologiques ayant lieu lors de l'application de crèmes (1-5) ou laits (12-16) sur la peau 77

Figure 21. Courbes de viscosité en fonction de la contrainte pour des lotions H/E évaluées sensoriellement comme agréables (C et D) et comme désagréables (A et G) (Brummer & Godersky, 1999) 79

Figure 22. Appareil de mesure du coefficient de frottement appliqué sur l'intérieur de l'avant-bras (Nacht et al., 1981) 87

Figure 23. Structure de l' Ammonium acryloyldimethyltaurate / VP copolymer (Muguet, 2006) 98

Figure 24. Structure du carbomer (Muguet, 2006) 98

Figure 25. Structure de la caroube (Muguet, 2006) 99

Figure 26. Structure de l'hydroxyethyl cellulose (Muguet, 2006) 100

Figure 27. Structure de l'hydroxypropyl guar (Jachowicz, 2004) 101

Figure 28. Structure de l'hydroxypropyl methyl cellulose 101

Figure 29. Structure du polyacrylamide 102

Figure 30. Structure du xanthane (Muguet, 2006) 103

Figure 31. Mesure de la réflexion dirigée par le brillancemètre (image issue de la documentation technique du micro-gloss 60° (BYK)). 116

Figure 32. Exemple de représentation de G', G'' et de la contrainte σ en fonction de la déformation γ à la fréquence de 1 rad.s^{-1} (symboles losanges pleins : G', losanges vides : G'', croix : σ) 119

Figure 33. Représentation d'une courbe de fluage-relaxation type présentant les différents paramètres relevés 120

Figure 34. Représentation d'une courbe type de pénétration avec les différents paramètres relevés 124

Figure 35. Schéma des conditions des tests de pénétration réalisés avec la sonde P/0,5R dans les pots de 500, 30 et 5 mL 125

Figure 36. Schéma du test de compression 126

Figure 37. Représentation d'une courbe type de compression avec les différents paramètres relevés *127*
Figure 38. Schéma du test d'extrusion *128*
Figure 39. Représentation d'une courbe type d'extrusion obtenue avec les différents paramètres relevés *129*
Figure 40. Montage utilisé pour l'expérience de compression/tension réalisé au texturomètre *130*
Figure 41. Schéma de la mesure de L_{max} au texturomètre par traitement d'images *130*
Figure 42. Optimisation du dépôt de la crème sur le mobile afin d'avoir un étalement uniforme de la crème lors du test d'étalement au texturomètre *132*
Figure 43. Photos du dépôt de la crème en 4 lignes de 50µL chacune sur la plaque de PMMA (a.) et du test d'étalement (b.) *133*
Figure 44. Représentation d'une courbe type d'étalement obtenue, avec le paramètre A_+ relevé *133*
Figure 45. Illustration d'une interaction juge×produit significative. a. correspond à une inversion de produits. b. correspond à une utilisation différente de dispersion des notes *137*
Figure 46. Illustration de l'interaction juge×produit (Pineau, 2006) *137*
Figure 47. Exemple de projection des variables sensorielles sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (I.-S. Lee et al., 2005) *138*
Figure 48. Exemple de projection des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (I.-S. Lee et al., 2005) *139*
Figure 49. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la Force de Compression grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe force de compression=f(produits) pour chaque juge (b) *159*
Figure 50. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la Filant grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe filant=f(produits) pour chaque juge (b) *160*
Figure 51. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la Difficulté d'Etalement grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe Difficulté d'Etalement=f(produits) pour chaque juge (b) *160*
Figure 52. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la Absorption grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe absorption=f(produits) pour chaque juge (b) *161*

Figure 53. Interaction juge×produit pour le descripteur Brillance 162
Figure 54. Interaction juge×produit pour le descripteur Intégrité de la Forme 162
Figure 55. Exemples de courbes d'étalement obtenues à une vitesse de 3 mm/s avec un dépôt en bandes sur 6 cm (a et b) et sur 12 cm (c) 211
Figure 56. Vue de côté du dispositif expérimental TriboTouch 213
Figure 57. Vue de dessus du dépôt de crème sur la plaque de PMMA fixée sur une éprouvette en acier (a) et photo de l'étalement d'une crème avec le doigt en silicone sur la plaque de PMMA (b) 214
Figure 58. Comparaison des valeurs du coefficient de frottement mesuré lors du test d'étalement effectué avec le TriboTouch et des résultats de l'évaluation sensorielle de la Difficulté d'Etalement pour les 9 émulsions 215
Figure 59. Valeurs des forces normales N (a), forces tangentielles T (b) et coefficients de frottement F (c) obtenues avec les 2 protocoles pour les 9 crèmes, comparées aux évaluation sensorielles du descripteur Difficulté d'Etalement 218
Figure 60. Pourcentage d'information porté par les différents axes de l'ACP sur les données instrumentales des 9 émulsions 226
Figure 61. Projection de l'ensemble des variables instrumentales sur les axes 1 et 2 de l'ACP 227

Liste des tableaux

Tableau 1. Liste des descripteurs, relatifs à l'évaluation des propriétés de texture des crèmes et laits cosmétiques, accompagnés de leur définition et de leur protocole d'évaluation..... 45
Tableau 2. Liste de produits référents utilisés pour l'évaluation de la texture de produits de soin de la peau, combinés à leurs positions relatives pour chaque descripteur sur une échelle d'intensités (0-10), développée par Sensory Spectrum Inc. 47
Tableau 3. Modèles rhéologiques des comportements des fluides rhéofluidifiants et/ou à seuil d'écoulement 59
Tableau 4. Gammes de gradients de cisaillement observées dans diverses circonstances pour des émulsions de type crèmes cosmétiques 61
Tableau 5. Equations linéaires de comportement de systèmes idéaux 61
Tableau 6. Caractérisation de la texture de produits cosmétiques réalisée à l'aide d'un texturomètre 70
Tableau 7. Liste des études ayant mis en évidence des corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques/mécaniques pour des produits cosmétiques 82
Tableau 8. Liste des polymères utilisés..... 97
Tableau 9. Liste des ingrédients des émulsions, comprenant leur nom INCI, le fournisseur, leur fonction dans l'émulsion et leur pourcentage massique..... 104
Tableau 10. Liste des descripteurs choisis, accompagnés de leur définition et d'une échelle de notation..... 109
Tableau 11. Description des protocoles d'évaluation développés pour les 8 descripteurs... 110
Tableau 12. Liste des produits commerciaux référents utilisés pour chaque descripteur..... 112
Tableau 13. Nombre de produits évalués en une séance pour chaque descripteur 114
Tableau 14. Différents domaines de brillance 117
Tableau 15. Valeur de contrainte appliquée pour le test de fluage pour chaque émulsion... 119
Tableau 16. Liste des différents paramètres rhéologiques relevés 122
Tableau 17. Liste des différentes conditions utilisées pour les tests de pénétration..... 125
Tableau 18. Description des conditions choisies pour les tests d'étalement 133
Tableau 19. Table d'analyse de la variance à deux facteurs juge-produit avec interaction. 135
Tableau 20. Description des produits commerciaux utilisés pour l'étape de validation des modèles prédictifs..... 145
Tableau 21. Bilan des ANOVAs réalisées sur les 8 descripteurs..... 150

Tableau 22. Intensités (moyennes±écart-types) obtenues pour chaque produit sur chaque descripteur, tous sujets et répétitions confondus 151
Tableau 23. Statistiques concernant l'analyse de l'effet juge par descripteur 152
Tableau 24. Indices de discrimination (D) des juges associés à leur classement pour chaque descripteur. Les nombres en gras correspondent à un juge plus discriminant que la moyenne des juges pour le descripteur considéré. 155
Tableau 25. Indices de répétabilité (R) des juges associés à leur classement pour chaque descripteur. Les nombres en gras correspondent à un juge plus répétable que la moyenne des juges pour le descripteur considéré. 157
Tableau 26. Bilan des juges enlevés pour l'analyse de chaque descripteur 163
Tableau 27. Bilan des ANOVAs juges-produits avec interaction avec le panel optimisé 163
Tableau 28. Intensités (moyennes±écart-types) obtenues pour chaque produit sur chaque descripteur avec le panel optimisé 164
Tableau 29. Mesures de la brillance des crèmes 202
Tableau 30. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d35 à 1 mm/s pour les 9 émulsions 205
Tableau 31. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d35 à 5 mm/s pour les 9 émulsions. Le paramètre $\%_{1\text{-}5}$ calculé pour chaque produit correspond à l'évolution du paramètre F_{max}, A_+ ou A_- entre 1 et 5 mm/s 205
Tableau 32. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d45 à 1 mm/s pour les 9 émulsions 208
Tableau 33. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d45 à 5 mm/s pour les 9 émulsions. Le paramètre $\%_{1\text{-}5}$ calculé pour chaque produit correspond à l'évolution du paramètre F_{max}, A_+ ou A_- entre 1 et 5 mm/s 208
Tableau 34. Valeurs des aires sous la courbe A_+ (moyennes±écart-types) des différents tests d'étalement 211
Tableau 35. Valeurs des coefficients de Pearson R_p entre l'évaluation du descripteur Difficulté d'Etalement et les paramètres N, T et F issus des protocoles 1 et 2 217
Tableau 36. Liste des paramètres instrumentaux sélectionnés pour l'établissement des modèles de prédiction 230

Introduction générale

La texture des produits cosmétiques est une propriété organoleptique majeure qui dépend notamment des propriétés mécaniques des ingrédients utilisés et de leurs interactions avec le milieu. Cette notion doit être prise en compte par les industriels lors de la formulation d'un produit, de manière à créer ou modifier un produit qui satisfera pleinement les attentes des consommateurs. Or, si les consommateurs choisissent généralement un produit pour sa fonctionnalité ou sa promesse d'efficacité, ils vont particulièrement être séduits par le plaisir qu'il leur procure ; et ce plaisir est directement lié aux propriétés de texture du produit. C'est pourquoi la texture des produits cosmétiques, qui est une notion complexe et multidimensionnelle, doit être étudiée aussi bien d'un point de vue sensoriel qu'instrumental. Diverses méthodologies d'analyse sensorielle ont vu le jour depuis quelques dizaines d'années, permettant de décrire et de comprendre les propriétés tactiles des produits. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de l'utilisation de ces méthodes est qu'elles coûtent énormément de temps et d'argent. En effet, elles nécessitent de recruter un panel sensoriel et de le former à l'évaluation des propriétés sensorielles, afin d'en constituer un véritable outil de mesure permettant d'obtenir le profil de texture des produits. De plus, il est important de mesurer et de vérifier la performance du panel dans le temps, afin de s'assurer que les données produites soient fiables, comme pour tout autre appareil de mesure. L'enjeu de taille pour les entreprises cosmétiques serait donc de pouvoir prédire la perception sensorielle des produits par des mesures instrumentales. C'est pourquoi des techniques instrumentales sont également utilisées pour analyser la texture des produits, comme la rhéologie ou l'analyse de texture, permettant de caractériser les propriétés physiques, rhéologiques, mécaniques liées à la texture des fluides cosmétiques. Etonnamment, bien que ces deux types de caractérisations, sensoriel/instrumental, semblent être liés, peu de travaux publiés à ce jour dans le domaine cosmétique mettent en exergue des corrélations entre celles-ci (Dimuzio et al., 2005; Parente et al., 2008; Moravkova & Stern, 2011; Lukic, Jaksic, Krstonosic, Cekic, et al., 2012) contrairement au domaine alimentaire par exemple (Hough et al., 1996; Issanchou et al., 1991; De Wijk et al., 2003; Tarea, 2005; S. -Y. Lee et al., 1999).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier des émulsions de type crème ou lait cosmétique. Les objectifs de mon travail de thèse ont été de deux types : d'une part étudier l'influence d'un ingrédient particulier, le polymère en tant qu'agent texturant, sur les propriétés finales de texture conférées aux crèmes ; et d'autre part, étudier les relations existant entre les propriétés sensorielles et les mesures instrumentales de crèmes cosmétiques,

afin de mettre en place un outil prédictif des propriétés sensorielles de texture par des mesures physiques, souvent plus simples à mettre en œuvre.

Pour cela, notre travail s'est porté sur des formulations cosmétiques de type émulsions huile dans eau (H/E) d'une composition relativement complexe, proche d'un produit réel. Nous avons d'abord sélectionné huit polymères hydrophiles, fréquemment utilisés en tant qu'agents texturants en cosmétique. Ceux-ci sont d'origine naturelle (xanthane, caroube), semi-synthétique (hydroxypropyl guar, hydroxypropylmethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose) et synthétique (carbomer, ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymère, polyacrylamide (and) laureth-7 (and) C13-14 isoparaffin). Nous avons choisi d'étudier l'effet du polymère à une concentration fixée sur les propriétés de texture conférées aux crèmes. Pour cela, huit émulsions H/E ont été formulées, chacune variant uniquement par l'agent texturant, ajouté à hauteur de 1% massique. Une émulsion « contrôle », ne contenant aucun agent texturant a été également formulée de manière à servir de référence pour l'évaluation de la contribution de chaque polymère aux propriétés de texture des crèmes. Un travail important de formulation nous a permis de sélectionner les ingrédients et de déterminer la composition adéquate permettant d'obtenir des émulsions stables de textures variées, mettant en exergue l'impact des différents polymères.

Sur la base de la méthode Spectrum Descriptive Analysis (Civille & Dus, 1991; Meilgaard et al., 2006a), exposée dans la première partie du manuscrit, une méthodologie d'analyse sensorielle de la texture des crèmes a ensuite été développée en sélectionnant les descripteurs permettant de décrire la diversité de texture des crèmes et de bien discriminer les produits. Nous les avons accompagnés de définitions et de protocoles précis d'évaluation. Une liste de référents comme aide à la notation a également été développée, de manière à représenter au moins trois niveaux de l'échelle de notation pour chaque descripteur. Un panel composé de seize femmes a été par la suite recruté au sein du personnel de l'Université, et entraîné à l'évaluation de ces descripteurs. L'étape d'entraînement et d'évaluation des huit descripteurs par le panel sur les neuf produits a duré six mois, à raison de deux séances par semaine et deux répétitions par produit.

En parallèle, une caractérisation instrumentale approfondie, principalement par rhéologie et analyse de texture a également été menée sur les émulsions dans le but d'analyser leur comportement sous diverses sollicitations et également de mettre en place des tests imitatifs des protocoles d'évaluation sensorielle. Cette étape nous a permis de collecter un grand

nombre de données physiques, de mettre en évidence le rôle des agents de texture mais aussi de confronter rhéologie et analyse de texture.

Enfin, une méthodologie d'analyse statistique des données a été mise en œuvre en trois étapes. Dans un premier temps, les corrélations existant entre propriétés sensorielles et paramètres instrumentaux ont été analysées, puis nous avons mis en place des modèles de prédiction de la perception sensorielle des 9 crèmes par des mesures instrumentales en utilisant divers outils de régression ; et enfin une étape de validation des modèles de prédiction établis a été effectuée afin de tester leurs robustesse et justesse de prédiction.

Le présent manuscrit de thèse se divise ainsi en trois parties. La première partie constitue une synthèse bibliographique structurée en trois chapitres, présentant la littérature liée au contexte de l'étude. Le premier chapitre est consacré à l'analyse sensorielle de la texture de produits cosmétiques et expliquera notamment notre choix de méthodologie d'analyse sensorielle. Le deuxième chapitre décrit la rhéologie générale des fluides cosmétiques ainsi que l'analyse de texture de ces systèmes. Il mettra en évidence l'existence d'une bibliographie relativement importante en rhéologie nous permettant de sélectionner au mieux les conditions de mesure mais également le fait que l'analyse de texture instrumentale, largement développée dans le domaine alimentaire en lien avec le sensoriel, est peu utilisée dans le domaine de la caractérisation des fluides cosmétiques. Le troisième chapitre vise à établir une synthèse des études ayant tenté de corréler perception sensorielle de la texture et mesures instrumentales dans le domaine cosmétique. Il nous permettra de mettre en évidence un nombre d'études relativement limité, pour lesquelles seule la mise en évidence de corrélations est réalisée et un nombre d'études encore plus faible portant sur le travail jusqu'à la validation.

La seconde partie du rapport présente le matériel et les méthodes utilisées, en quatre chapitres. Le premier point présente les produits utilisés et plus particulièrement les polymères sélectionnés ainsi que le protocole de formulation retenu. La méthodologie d'analyse sensorielle des crèmes employée est ensuite détaillée et notamment la place importante accordée à la définition d'attributs et de protocoles se rapprochant d'une mesure instrumentale. Le troisième point résume l'ensemble des caractérisations instrumentales mises en œuvre, allant de manipulations de rhéologie et l'utilisation de tests classiques de texturométrie mais jusqu' au développement de tests spécifiques imitatifs. Enfin, le dernier point présente les outils d'analyse statistique utilisés pour d'une part étudier la performance du panel, et d'autre part mettre en place les modèles de prédiction.

La troisième et dernière partie du mémoire est consacrée à l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus, présentés principalement sous forme de quatre publications. Cette partie est divisée en trois chapitres bien distincts. Le premier chapitre correspond à la caractérisation sensorielle des crèmes obtenue par le panel, présentée dans l'article publié dans le « Journal of Sensory Studies » sur l'impact des polymères, tandis qu'une première partie est consacrée à l'analyse de la performance du panel. Les résultats des mesures instrumentales sont discutés dans le deuxième chapitre, au travers notamment de deux publications. La première, publiée dans le journal « Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects », présente la caractérisation rhéologique des crèmes et leur analyse de texture par des tests de pénétration et compression. La seconde, publiée dans le journal « Carbohydrate Polymers », concerne spécifiquement l'étude des propriétés d'extensibilité des polymères avec mise en place d'un protocole de caractérisation instrumentale originale. Enfin, le dernier chapitre détaille la mise en place des modèles prédictifs avec notamment l'article publié dans le journal « Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems ».

Ce travail de thèse a donné lieu à plusieurs publications et à différentes communications orales et écrites. Celles-ci sont répertoriées ci-dessous.

Publications

Publication 1 :

Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M, 2012. Impact of polymers on texture properties of cosmetic emulsions: a methodological approach, *Journal of Sensory Studies*, 27, 392-402.

Publication 2 :

Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M, 2013. Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 421, 150-163.

Publication 3 :

Gilbert L., Loisel V., Savary G., Grisel M., Picard C, 2013. Stretching properties of xanthan, carob, modified guar and celluloses in cosmetic emulsions, *Carbohydrate Polymers*, 93, 644-650.

Publication 4 :

Gilbert L., Savary G., Grisel M., Picard C, 2013. Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 124, 21-31.

Communications orales

Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M, 2012. An innovative predictive tool of skinfeel properties. *27ème congrès IFSCC*, Johannesburg, Afrique du Sud, 15-18 oct.

Gilbert L., Loisel, V., Picard C., Savary G., Grisel M, 2012. Prédiction des propriétés sensorielles : apport de la rhéologie et de l'analyse instrumentale de la texture. *Journée Thématique Polymères : CRUNCH*, Rouen, 11 sept.

Gilbert L., Loisel, V., Picard C., Savary G., Grisel M, 2012. Prediction of skinfeel properties in cosmetics : contribution of rheology and texture analysis. *15èmes Journées de la Formulation*, Bordeaux, 29-30 mai.

Gilbert L., Picard C., Savary G., Grisel M, 2011. Rheological and sensory characterization of cosmetic creams having different texturing agents: a possible correlation. *Journée de l'Ecole Doctorale Normande de Chimie*, Le Havre, 31 mai, *1er prix de la communication orale.*

Communications par affiche

Grisel M, **Gilbert L.**, Picard C., Savary G., 2010. Correlating sensorial and physicochemical properties of raw materials for cosmetic applications. *26ème congrès IFSCC*, Buenos Aires, Argentine, 20-23 sept.

Picard C., **Gilbert L.**, Grisel M., Savary G., 2010. Characterization of spreading and penetration of ingredients used in cosmetic emulsions. *Congrès mondial de l'émulsion*, Lyon, 2010, 12-14 oct.

Partie 1 : Etude bibliographique

CHAPITRE 1 : L'ANALYSE SENSORIELLE DE LA TEXTURE 33

CHAPITRE 2 : LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET MECANIQUES DES EMULSIONS COSMETIQUES 52

CHAPITRE 3 : RELATIONS ENTRE PERCEPTIONS SENSORIELLES ET PARAMETRES INSTRUMENTAUX 75

Chapitre 1 : L'Analyse sensorielle de la texture

L'analyse sensorielle est définie comme l'examen des propriétés organoleptiques d'un produit par les organes des sens (Norme NF ISO 5492, 1992). Cette discipline scientifique constitue ainsi un outil de mesure, fiable et indépendant, permettant d'étudier les caractéristiques d'un produit en conditions d'utilisation, de le décrire, de le classer ou de l'améliorer d'une façon extrêmement objective et rigoureuse. C'est un outil performant et utilisé depuis déjà un grand nombre d'années dans l'industrie agro-alimentaire, qui a compris très tôt l'importance de l'évaluation des propriétés sensorielles pour le développement et le choix d'un produit adapté au marché. Depuis quelques années, l'analyse sensorielle connaît un véritable essor notamment dans l'industrie cosmétique. En effet, l'innovation est un enjeu de taille pour les entreprises cosmétiques, dont l'objectif est d'identifier en amont du développement les critères spécifiques des produits qui vont attirer et fidéliser les consommateurs. Les produits, généralement sélectionnés par leur fonctionnalité ou leur promesse d'efficacité, vont aussi séduire leurs acheteurs par le plaisir qu'ils leur procurent. La préférence des consommateurs pour tel ou tel produit est souvent intimement liée aux caractéristiques sensorielles propres des produits (odeur, apparence, texture…). Il était donc devenu nécessaire de mettre en place dans ces entreprises une démarche d'évaluation sensorielle, permettant de se doter d'un outil performant pour aider au développement de produits innovants et de qualité. De plus, les applications de l'analyse sensorielle sont multiples; elle intervient lors de l'élaboration d'un nouveau produit (reformulation des produits jusqu'à obtenir la satisfaction des consommateurs), elle peut aussi être un outil de contrôle de qualité par l'évaluation de la conformité des produits fabriqués avec le cahier des charges, mais également parce qu'elle permet de vérifier la stabilité des propriétés organoleptiques au cours du temps. Enfin, elle peut également permettre de positionner un produit par rapport à ses principaux concurrents. De nombreuses méthodes d'évaluation ont vu le jour et font l'objet de normes et d'ouvrages faisant aujourd'hui référence (Depledt, 2007; Meilgaard et al., 2006a; AFNOR, 2012, 2007).

1. Perception de la texture

1.1. Définition de la texture

La texture d'un produit est une notion complexe et multidimensionnelle. Définie par Szczesniak (1963) pour le domaine alimentaire, elle peut être définie de manière similaire pour l'évaluation de produits cosmétiques. Elle correspond à l'ensemble des propriétés

rhéologiques/mécaniques et de structure (géométrique et de surface), perceptibles par les mécano-récepteurs, les récepteurs tactiles et éventuellement visuels et auditifs.

Dans le cas d'un produit alimentaire, la texture est communément définie comme « la façon dont l'aliment est perçu dans la bouche », incluant les lèvres, la langue, le palais, les gencives et les dents (Schwartz, 1975). Concernant les produits de soin de la peau, cette définition devient plus complexe, puisqu'en parlant de texture, on peut aussi bien parler de la perception visuelle du produit avant manipulation, de la perception du produit sur les doigts lorsqu'il est prélevé de son contenant ou lorsqu'il est étalé sur la peau, de la perception de la peau sous les doigts après application du produit. Ainsi, l'évaluation de la texture de produits cosmétiques, types crème ou lait, peut être divisée en 4 étapes, correspondant à l'ensemble des sensations perçues au fur et à mesure qu'elles apparaissent lors de l'évaluation d'un produit (Schwartz, 1975; Civille & Dus, 1991) :

- **L'apparence**, comprenant les propriétés visuelles d'un produit avant toute manipulation
- **Le pick-up**, correspondant aux propriétés sensorielles du produit perçues avant application, lorsque le produit est prélevé dans son contenant
- **L'application ou pénétration**, comprenant les propriétés du produit développées durant son application sur la peau
- **L'apparence résiduelle et la sensation au toucher**, correspondant aux effets visuels, tactiles et kinesthésiques du produit sur la peau, après application.

1.2. Propriétés de la texture

Les différentes propriétés entrant dans la définition de la texture peuvent alors être définies plus précisément selon leurs phases d'évaluation.

Les propriétés mécaniques de la texture, liées à la réaction du produit à une contrainte, comme la viscosité, la dureté, la cohésion, l'élasticité ou l'adhérence du produit, sont décrites durant les phases d'évaluation du pick-up et de l'application du produit sur la peau.

Les propriétés géométriques, liées aux dimensions, à la forme et à l'arrangement des particules dans le produit, peuvent être perçues quelque soit la phase d'évaluation. Certaines informations sur la texture vont ainsi être obtenues juste en examinant le produit cosmétique dans son contenant ou en observant sa déformation au cours de son application.

Les propriétés de surface, liées à la teneur en eau et en matières grasses du produit, sont importantes à toutes les phases d'évaluation du produit. En effet, non seulement le type d'émulsion (eau/huile ou huile/eau) est important, mais aussi le type d'ingrédients de la phase grasse, le pourcentage d'huile par rapport à l'eau, et le type et la quantité d'ingrédients émulsifiants, tensioactifs, etc., employés. En effet, ils influencent la sensation initiale du produit, la façon dont celui-ci est étalé sur la peau, la quantité de produit absorbé par la peau et la vitesse d'absorption, et enfin la sensation finale laissée par le produit sur la peau après application (Schwartz, 1975).

1.3. De la sensation à la perception

1.3.1. Le sens du toucher

La peau est l'organe le plus dense et le plus étendu du corps humain, puisqu'il représente environ 10% de la masse corporelle (K. A. Walters & Roberts, 2002) avec une superficie de 1,8 m² en moyenne pour un individu de 70 kg. D'une épaisseur moyenne de 1 à 2 mm, il a été montré que l'épaisseur de la peau varie avec l'âge, le sexe et le type de peau (Close, 1994; Rawling, 2006).

La perception de la texture passant essentiellement par le sens du toucher, il est important de définir certaines caractéristiques de la surface cutanée. Tout d'abord, la température à la surface de la peau est égale à environ 32°C. De plus, les études de mouillabilité de la peau montrent que la surface cutanée est hydrophobe (une goutte d'eau déposée s'y maintient plus de 15 minutes) et est caractérisée par une énergie de surface faible, pouvant aller de 27 mJ/m² à 38 mJ/m² (Zahouani, 2005; Mavon et al., 1998). Ces valeurs dépendent de la zone caractérisée (doigt, avant-bras, front) et de la procédure de nettoyage préalable à la mesure (solvant organique "délipidant", eau...). En effet, la présence importante de sébum sur certaines zones de la peau la rend plus hydrophile. Par exemple, l'angle de contact de l'eau sur l'avant-bras, défini comme une « peau sèche » très pauvre en lipides, est proche de 90°, tandis qu'il est de 55° sur le front, défini comme une « peau grasse », en raison de la présence du sébum (Mavon, 2000).

D'autre part, la perception de la texture met en jeu de nombreux récepteurs sensoriels, appelés mécanorécepteurs, présents dans les différentes parties de la peau, qui sont l'épiderme (partie superficielle la plus mince), le derme (partie interne la plus épaisse), et l'hypoderme (couche plus profonde).

Les récepteurs tactiles sont de deux types :

- Les récepteurs à terminaison capsulée, dits mécanorécepteurs (comme les corpuscules de Pacini, les corpuscules de Meissner, et les corpuscules de Ruffini)
- Les récepteurs à terminaison libre (comme les disques de Merkel).

La Figure 1 présente les différents récepteurs tactiles schématisés sur une coupe longitudinale de la peau.

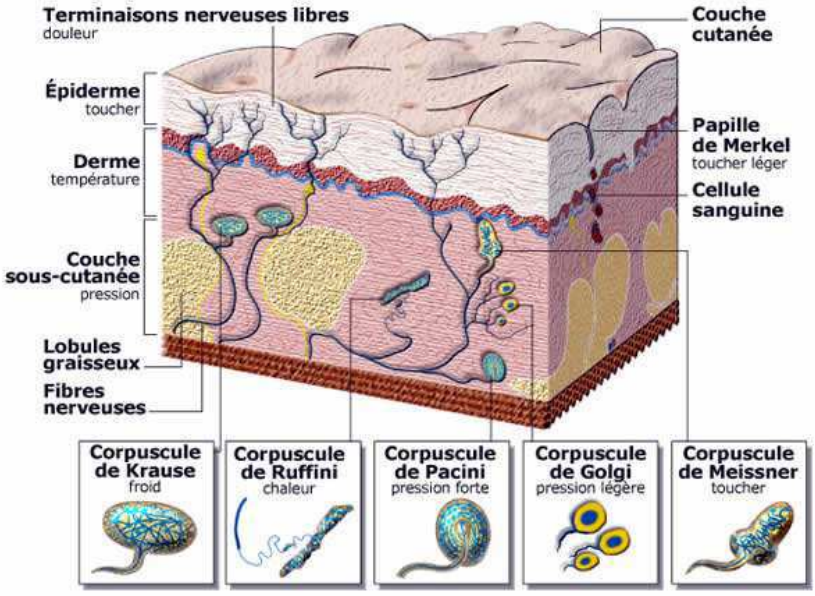


Figure 1. Schéma des récepteurs tactiles présents dans la peau (issu du site http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/recepteurs.html)

Les sensations tactiles répondent à trois qualités : le toucher, la pression et la vibration (Richard & Orsal, 2007).

Les sensations de toucher résultent de la stimulation des différents récepteurs tactiles corpuscules de Meissner, papilles (ou disques) de Merkel et corpuscules de Ruffini. Les corpuscules de Meissner, situés au niveau du derme superficiel des zones glabres comme les paumes des mains, transmettent très vite les influx au début du toucher. Ils détectent une pression légère, un toucher discriminant. Les disques de Merkel, situés dans l'épiderme, sont quant à eux des récepteurs à adaptation lente. Ils détectent une pression légère et répondent à l'enfoncement de la peau. Ils permettent la discrimination statique de forme, de bords. Quant aux corpuscules de Ruffini, abondants dans le derme des régions pileuses, ils détectent une pression intense et continue, et sont sensibles à l'étirement de la peau. Ils sont également sensibles à la chaleur.

Les sensations liées à la pression dépendent généralement de la stimulation de récepteurs situés dans les tissus profonds du derme, comme les corpuscules de Pacini. Ces sensations durent plus longtemps et varient moins en intensité que les sensations liées au toucher.

Les sensations liées à la vibration sont produites par les corpuscules de Meissner (vibrations à basse fréquence) et les corpuscules de Pacini (vibrations à haute fréquence).

En plus des mécanorécepteurs cutanés présentés ci-avant, les propriocepteurs, étant les mécanorécepteurs musculaires et articulaires, permettent de connaître la position du corps dans l'espace et des segments corporels les uns aux autres. Ils sont sensibles à la position du corps, aux mouvements et aux forces mises en jeu lors de la contraction des muscles. Les trois grands types des propriocepteurs sont les fuseaux neuromusculaires, sensibles aux étirements musculaires, les organes tendineux de Golgi, détectant la tension musculaire et donnant ainsi des informations sur les forces statiques et dynamiques mises en jeu lors de la contraction des muscles et les mécanorécepteurs articulaires, participant à la perception de la position et du mouvement.

Ainsi, tous ces différents mécanorécepteurs, certains sensibles à des stimuli statiques, d'autres à des stimuli dynamiques, et encore d'autres renseignant sur l'intensité des forces générées par la résistance du produit face à la déformation subie au cours de la manipulation, permettent de collecter un ensemble d'informations correspondant à la perception globale de la texture.

1.3.2. Transformation des sensations en perceptions

Une fois détecté par le récepteur, le stimulus est converti en influx nerveux et transmis au nerf afférent. Ce dernier le porte jusqu'à la moelle épinière. De là, l'influx monte vers l'encéphale en passant par le bulbe rachidien puis par le thalamus et finalement se rend à l'aire somesthésique du lobe pariétal. Cette aire fait une analyse partielle des informations reçues puis les redirige vers l'aire pariétale postérieure qui en fera une analyse plus fine (Mélissopoulos & Levacher, 1998). La perception compose ainsi l'étape finale de reconnaissance et d'identification initiée par le stimulus (Changeux, 1983).

2. La réponse sensorielle

La réponse sensorielle constitue l'étape suivante, après transformation des sensations en perceptions ; elle correspond à la description et la quantification des perceptions par le sujet.

En fonction de l'objectif de l'essai sensoriel, la réponse sensorielle sera de nature différente. Les objectifs peuvent être de différents types :

- Déterminer s'il existe une différence ou non entre deux produits ou plus, et la quantifier
- Catégoriser, classer par rang des produits
- Décrire les caractéristiques sensorielles des produits
- Obtenir des niveaux d'appréciation des produits par les consommateurs
- Expliquer les préférences des consommateurs.

Il est donc nécessaire de bien définir les objectifs de l'étude afin d'adapter la méthode d'essai. Notre étude s'est intéressée à la description des caractéristiques sensorielles des produits, et donc à l'aspect analytique de la perception, dénué de tout aspect hédonique (correspondant au plaisir accompagnant la perception). Notre travail s'est donc focalisé sur l'analyse sensorielle descriptive, permettant d'obtenir un profil sensoriel des produits.

2.1. Aspect qualitatif

La description d'une perception est une opération assez complexe. Les humains communiquent entre eux par des mots, il leur est donc possible de retranscrire à l'aide de cette sémantique leurs perceptions. Cependant, chaque individu ayant notamment un vécu et une éducation différents, les mots employés pour décrire leurs perceptions n'ont pas forcément la même signification en fonction des individus (Muñoz & Civille, 1998). Le choix des descripteurs utilisés est donc une étape cruciale : ils doivent être discriminants, pertinents, précis et très bien définis.

2.2. Aspect quantitatif

2.2.1. Intensité de la perception

L'intensité d'une perception exprime le degré pour lequel la perception est présente dans le produit. Elle dépend de l'intensité du stimulus, mais ne lui est pas reliée linéairement, comme le montre la Figure 2.

Dans le domaine infraliminaire, la sensation est confuse, noyée dans le bruit de fond et le panéliste n'arrive pas à l'extraire du bruit de fond, même dans des conditions expérimentales contrôlées. Dans le domaine liminaire, la sensation reste très faible, et est perçue de manière aléatoire. Dans le domaine supraliminaire, la sensation est nette, son intensité augmente avec

l'intensité du stimulus. Et dans le domaine de saturation, la sensation reste quasi constante même si la grandeur du stimulus augmente.

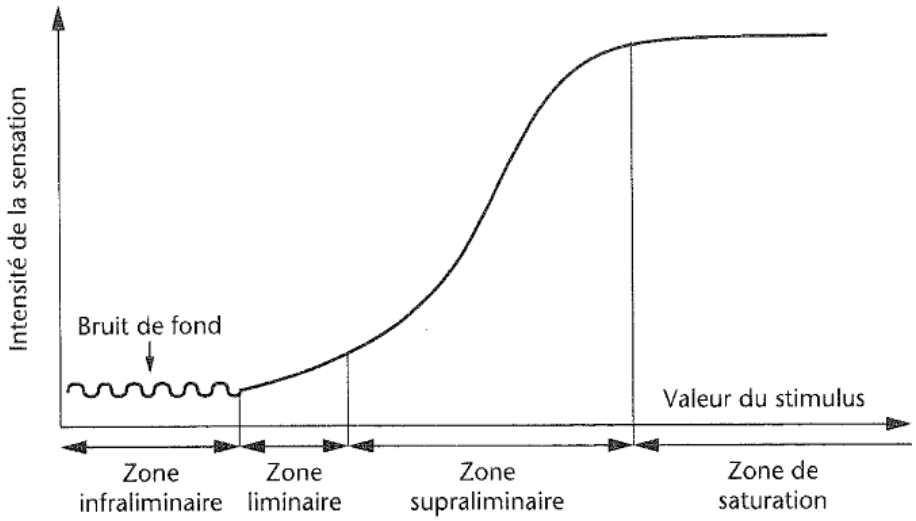


Figure 2. Relation entre l'intensité de la perception et l'intensité du stimulus (Mac Leod et al., 2007)

Le domaine supraliminaire est le domaine qui nous intéresse pour pouvoir décrire et quantifier les perceptions perçues. Dans cette zone, deux relations simples ont été proposées pour rendre compte de la relation existant entre l'intensité de la sensation et la grandeur du stimulus. Pour Fechner (Fechner, 1860), un psychologue allemand, l'intensité de la sensation S varie linéairement avec le logarithme de la grandeur du stimulus I :

$$S = a_0 + a_1 \times \log(I) \quad (1)$$

Tandis que pour Stevens (Stevens, 1957), un psychologue américain, l'intensité de la sensation varie selon une loi de puissance avec la grandeur du stimulus :

$$S = a_0 \times (I)^n \quad (2)$$

Ces modèles ont été largement utilisés dans le domaine des odeurs (Cain et al., 1992; Chastrette et al., 1998) et dans le domaine alimentaire (Szczesniak, 1987; Norwich, 2001) mais peu d'études traitent de cette relation dans la cas de la texture.

2.2.2. Echelles de notation utilisées

La notation peut s'effectuer à l'aide d'une échelle d'intensités structurée ou non structurée. Dans le premier cas, la signification de chaque barreau de l'échelle est donnée par une note ou un terme. Tandis qu'une échelle non structurée est formée d'un segment de droite, dont les deux extrémités sont définies par des références explicites. L'intensité de la perception d'un produit correspond donc à la longueur entre l'extrémité gauche de l'échelle et la marque du

sujet. Les échelles non structurées (ou linéaires) sont généralement favorisées, car elles sont plus précises et permettent d'éviter le biais lié à l'utilisation de chiffres ronds.

3. L'analyse sensorielle descriptive

L'analyse sensorielle descriptive, utilisée dans cette étude, permet de décrire qualitativement et quantitativement les produits de manière objective, afin d'établir leur profil sensoriel. L'objectif du profil sensoriel est de décrire, avec un minimum de mots et un maximum d'efficacité, le produit à analyser, de manière à lui donner une carte d'identité précise, reproductible et compréhensible par tous.

Différentes méthodes de description sensorielle existent, certaines ayant été établies il y a plusieurs dizaines d'années. Le profil de flaveur a été développé dans les années 40 par Arthur D. Little, Inc. (Keane, 1992), tandis que le profil de texture a été développé dans les années 60 afin de définir les propriétés de texture des produits alimentaires (Brandt et al., 1963). Celui-ci a été par la suite adapté par (Civille & Szczesniak, 1973) et (Civille & Liska, 1975) afin d'inclure des descripteurs spécifiques pour l'évaluation des produits alimentaires semi-solides, des boissons, mais aussi des produits de soin de la peau (Schwartz, 1975) et des tissus et papiers (Civille & Dus, 1990). Ces profils sont plus rarement utilisés aujourd'hui, au profit de méthodes plus modernes comme le profil conventionnel et les techniques de profil libre. Le profil conventionnel est basé sur la recherche et la quantification de descripteurs appropriés. Tous les sujets utilisent le même vocabulaire, préétabli ou élaboré par le panel lui-même. Ils subissent ensuite une phase d'entraînement plus ou moins longue avant l'évaluation finale des produits. Tandis que les techniques de profil libre, comme le *Free-choice-profiling* (A. A. Williams & Langron, 1984) et le profil flash (Sieffermann, 2000), consistent à ne pas imposer un vocabulaire commun aux panélistes mais de les laisser complètement libres du choix des descripteurs.

Dans notre étude, nous avons uniquement utilisé le profil conventionnel. Les deux méthodes communément utilisées pour les produits cosmétiques sont développées ci-après.

3.1. La méthode QDA

L'Analyse Descriptive Quantitative, ou *Quantitative Descriptive Analysis* QDA, développée par Stone et al. (1974), est basée sur la capacité des sujets à verbaliser de manière fiable les perceptions sensorielles d'un produit. La singularité de cette méthode repose sur le fait que le panel développera et utilisera son propre langage pour décrire toutes les perceptions

sensorielles des produits testés. Cette méthode est devenue au cours du temps une méthode standard de description quantitative. Elle est basée sur de nombreux traitements statistiques. Elle consiste dans un premier temps à rechercher un maximum de descripteurs, qui pourront donner un maximum d'informations sur les propriétés sensorielles du produit à analyser ; puis à quantifier l'intensité des propriétés sensorielles perçues pour chaque descripteur choisi ; et enfin à construire le profil sensoriel du produit grâce aux différents descripteurs quantifiés.

La démarche d'élaboration du lexique sensoriel s'effectue en trois étapes:

La première étape consiste à rechercher le plus grand nombre possible de descripteurs caractérisant un même type de produits. Pour cela, un groupe de sujets se réunit, et un certain nombre de produits (environ le même nombre de produits que le nombre de descripteurs présents dans la liste définitive) est présenté un par un à chaque sujet. Les sujets doivent alors exprimer tous les mots qui leur viennent à l'esprit, pouvant décrire la perception du produit qu'ils analysent. Par exemple, pour établir le profil sensoriel de texture d'une crème cosmétique, il est demandé aux sujets de décrire la perception de cette crème, selon ses caractéristiques d'aspect et de texture, avant, pendant et après application de celle-ci sur la peau. Le procédé d'évaluation des produits est divisé en quatre étapes, qui rappelons-le, sont les phases d'apparence (avant manipulation), de pick-up (avant application), de pénétration (pendant application) et d'apparence résiduelle (après application).

La seconde étape correspond au choix des termes les plus pertinents ; elle s'effectue généralement par trois tris successifs. Le panel garde dans un premier temps les termes cités plus d'une fois par la même personne et élimine les termes hédoniques ou non pertinents. Le groupe effectue ensuite un deuxième tri, en évaluant une seconde fois les produits à partir des descriptifs préalablement sélectionnés. Pour chaque descripteur, l'intensité de la sensation perçue est notée sur une échelle allant de 0 à 5. Seuls les descripteurs les plus cités, ou dont la somme des intensités cumulées est la plus grande, sont gardés. Un troisième et dernier tri, de nature statistique, est réalisé. Il a pour but de réduire la liste des descripteurs, en ne gardant que les descripteurs indépendants, ayant un fort pouvoir discriminant.

Cette étape de choix des descripteurs permet généralement de passer d'une liste de 150 à 200 termes à une liste finale de 10 à 15 termes.

La dernière étape constitue l'évaluation finale des produits. Pour cela, une phase d'entraînement des sujets au bon emploi des descripteurs est nécessaire. Les descripteurs sélectionnés en phase finale sont accompagnés de définitions précises, de protocoles

d'évaluation stricts et de références susceptibles d'aider à la compréhension et à la mémorisation des perceptions. Les références données se situent généralement aux bornes extrêmes de l'échelle d'intensité. L'entraînement est très important, il représente une phase longue, répartie sur plusieurs séances, et permet d'obtenir des réponses répétables et discriminantes. L'évaluation finale des échantillons s'effectue de façon monadique (présentation des échantillons un par un).

La notation s'effectue à l'aide d'une échelle d'intensités non structurée utilisant un segment mesurant 15 cm. L'intensité de la perception d'un produit correspond donc à la longueur entre l'extrémité gauche de l'échelle et la marque du sujet.

L'étude de la performance du panel, et l'analyse et l'interprétation des données s'effectuent grâce à des traitements statistiques, comme l'analyse de variance (ANOVA) et l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Ces techniques sont explicitées dans la Partie 2, Chapitre 4 du mémoire.

V. A. L. Wortel et Wiechers (2000) ont utilisé la méthode QDA pour évaluer les propriétés de texture de 10 produits commerciaux et 55 ingrédients cosmétiques. Leur objectif était d'analyser les similitudes et différences de propriétés sensorielles entre les ingrédients et les produits finis. 31 descripteurs ont été utilisés pour décrire les propriétés sensorielles des ingrédients avant (BR-*before rubbing*), pendant (DR-*during rubbing*) et après application (AR-*after rubbing)*, tandis que 41 descripteurs ont été nécessaires pour décrire la variabilité des produits commerciaux. Deux ACP ont été réalisées, la première sur le set des ingrédients et la seconde sur le set des produits commerciaux. Concernant l'ACP des ingrédients, la première composante principale PC1 a expliqué 68 % de la variance, avec principalement les descripteurs *épaisseur* relié positivement et *Absorption* relié négativement à la PC1. Tandis que la seconde composante principale PC2 a expliqué 12 % de la variance et est reliée essentiellement aux descripteurs *Opacité, Etalement* et *Odeur* (Figure 3a). Concernant l'ACP des produits commerciaux (Figure 3b), la PC1 a expliqué 50 % de la variance et a été reliée principalement aux descripteurs *Epaisseur* et *Absorption*, comme pour les ingrédients, tandis que la PC2, reliée essentiellement au descripteur *Arôme* a expliqué 22 % de la variance.

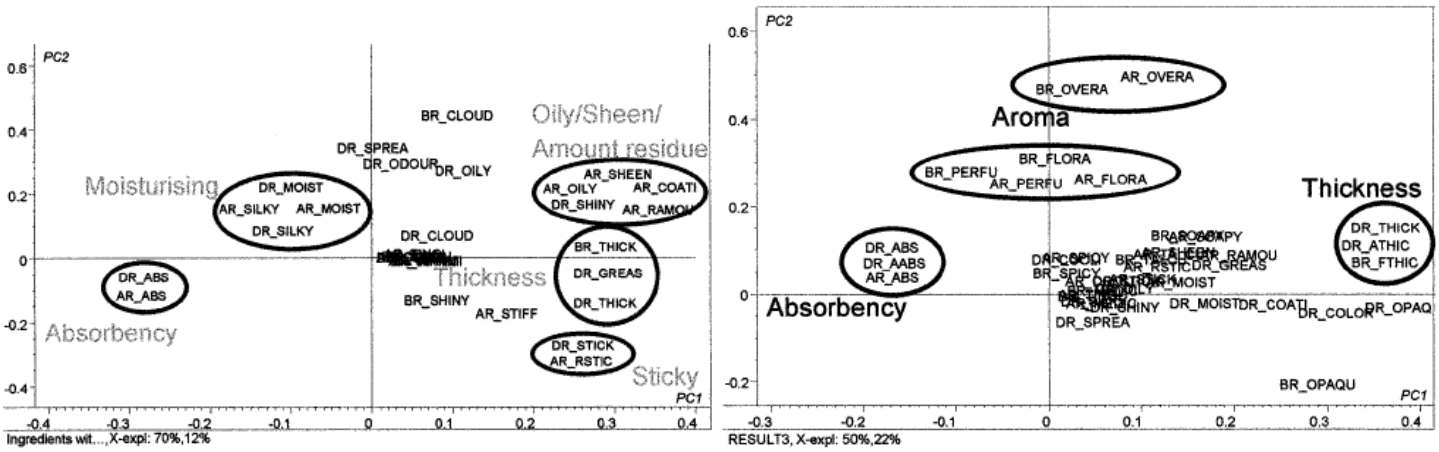


Figure 3. ACP des descripteurs pour les 55 ingrédients (a) et les 10 produits commerciaux (b) (V. A. L. Wortel & Wiechers, 2000)

Ces deux ACP montrent ainsi que parmi l'important nombre de descripteurs utilisés pour décrire l'ensemble des propriétés sensorielles des ingrédients et produits commerciaux, seuls quelques uns (épaisseur, absorption, arôme…) ressortent comme permettant de décrire la majeure part de variabilité existant entre les ingrédients et les produits. De plus, afin de visualiser les similarités et différences entre ingrédients et produits commerciaux, une deuxième ACP a été réalisée pour chaque set de données en ne considérant que les 20 descripteurs communs aux deux types d'échantillons. La projection des ingrédients sur le premier plan factoriel (PC1 et PC2) des produits commerciaux (Figure 4) a permis de mettre en évidence des similarités entre les produits et ingrédients de la moitié gauche du plan, tandis que les produits présents dans le quatrième quart du plan n'ont pas obtenu des propriétés sensorielles similaires aux ingrédients étudiés.

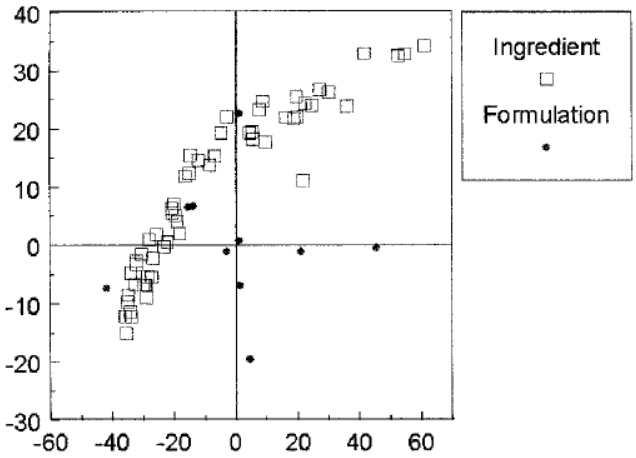


Figure 4. Projection 2D des ingrédients sur le premier plan factoriel des produits commerciaux (V. A. L. Wortel & Wiechers, 2000)

Ainsi, la méthode QDA utilisée ici par V. A. L. Wortel et Wiechers (2000) a permis d'évaluer les propriétés sensorielles apportées par de nombreux ingrédients cosmétiques et de décrire la perception sensorielle de plusieurs produits commerciaux en utilisant plus de descripteurs que pour l'évaluation des ingrédients. De plus, la projection des ingrédients sur le plan de l'ACP des produits commerciaux a donné une bonne indication de la façon dont les ingrédients se situent par rapport aux produits du marché.

3.2. La méthode SDA

Une autre méthode fondamentale utilisée pour l'établissement d'un profil conventionnel est la Spectrum Descriptive Analysis method (SDA), développée par Muñoz et Civille (1992). Cette méthode consiste à fournir une description complète, détaillée et exacte des propriétés sensorielles d'un produit. Comme l'analyse descriptive quantitative, la méthode SDA consiste à rechercher le maximum de descripteurs caractérisant un produit, et à évaluer l'intensité de chaque descripteur pour le produit considéré. Mais contrairement à la méthode QDA, les niveaux d'intensités notés, par les sujets, pour chaque descripteur sont mesurés par rapport à des échelles absolues ou universelles. En effet, la méthode développée par Muñoz et Civille est basée sur l'utilisation intensive de points de référence. L'utilisation de ces références permet d'une part de diminuer grandement la variabilité d'un panel (Rainey, 1986), et d'autre part de comparer les intensités relatives des propriétés d'un même produit mais également de comparer les produits entre eux. De plus, la méthode SDA nécessite que la terminologie soit développée et décrite par un panel, ayant connaissance des principes physiques sous-jacents à l'évaluation. Par exemple, un panel devant décrire la couleur d'un produit doit savoir qu'elle est composée de trois grandeurs : la luminance, la chrominance et la saturation. Un panel devant évaluer la texture de produits cosmétiques doit avoir notion des contraintes rhéologiques et mécaniques soumises aux échantillons lors des différentes phases d'évaluation de leur texture et de l'influence de différents paramètres comme la taille de particules ou le taux d'humidité sur les propriétés de texture (Meilgaard et al., 2006b).

La démarche d'élaboration du lexique sensoriel s'effectue de la même manière que pour la méthode QDA, mais en incluant de nombreuses références lors de l'établissement des définitions et des échelles d'intensité pour chaque propriété. En se basant sur la méthode de graduation universelle élaborée par Muñoz et Civille, des matériaux de référence pour chaque propriété sont sélectionnés et les sujets s'entraînent à mémoriser leurs intensités.

L'entraînement est très long (environ 40-50h pour l'élaboration de la terminologie, des procédures d'évaluation et des échelles d'intensité, et 50-75h de pratique, car les sujets s'entraînent à mémoriser la gamme entière d'intensités pour chaque descripteur).

La terminologie SDA développée pour l'évaluation de la texture des crèmes et laits cosmétiques (Civille & Dus, 1991; ASTM Standard E1490, 1992; Meilgaard et al., 2006b) est présentée dans le Tableau 1. L'échelle de notation utilisée peut être une échelle linéaire non structurée de 10 cm de longueur ou une échelle ordonnée à 10 points (les intensités pouvant être exprimées en dixièmes de points, produisant alors une échelle à 100 points). Une liste de produits référents, comme aides à la notation de chaque descripteur, a été développée par l'entreprise Sensory Spectrum Inc. De 3 à 6 niveaux d'intensité de chaque descripteur sont alors représentés par des produits référents. Cette liste est détaillée dans le Tableau 2.

Tableau 1. Liste des descripteurs, relatifs à l'évaluation des propriétés de texture des crèmes et laits cosmétiques, accompagnés de leur définition et de leur protocole d'évaluation

	Descripteurs	Définitions	Protocoles d'évaluation
Apparence	Intégrité de la forme	Degré du produit conservant sa forme, ses pics *0 (s'écrase → garde sa forme) 10*	Disposer le produit en forme de spirale dans une boîte de Pétri, en remplissant la boîte des parois vers le centre. Evaluer l'Intégrité de la forme
	Brillance	Quantité de lumière réfléchie par le produit *0 (terne → brillant, luisant) 10*	Allumez la lumière. Approcher le plat à environ 30 centimètres de la source de lumière ; Incliner le plat de manière à capter les rayons de la lumière et évaluez la brillance.
Avant application (Pick-up)	Fermeté	Force requise pour compresser totalement le produit entre le pouce et l'index *0 (pas de force → force élevée) 10*	Utiliser une micropipette délivrant 100 µL de produit sur le pouce ou l'index. Compresser le produit délicatement entre le pouce et l'index. Evaluer la fermeté.
	Collant	Force requise pour séparer les doigts *0 (pas de force → force élevée) 10*	Séparer les doigts et évaluer le collant.
	Filant/Cohésion	Proportion de produit se déformant ou s'étirant plutôt que se cassant lorsque les doigts se séparent *0 (pas de fils → de grands fils) 10*	Compresser le produit entre le pouce et l'index et séparer les doigts trois fois de suite et évaluer la cohésion.
	Quantité de pics	Degré pour lequel le produit forme des pics lorsque les doigts se séparent *0 (pas de pics → pics bien droits) 10*	De même, évaluer la quantité de pics.

Pendant application	Humidité	Quantité d'eau perçue lors de l'application *0 (pas d'eau → grande quantité d'eau) 10*	Utiliser un marqueur pour peau afin de tracer un cercle de 2 pouces de diamètre sur la surface intérieure de l'avant bras. En utilisant une micropipette, délivrer 50 µL de produit au centre du cercle. Etaler le produit à l'intérieur du cercle avec l'index ou le majeur ; Faire des mouvements circulaires, à une vitesse de deux tours par seconde (utiliser un métronome pour marquer le temps). Après trois massages, évaluer l'humidité.
	Etalement	Facilité de pousser/étaler le produit sur la peau. Un produit qui s'étale facilement couvrira une large surface de la peau, tout en restant relativement concentré. *0 (difficile, résistant → facile, glissant) 10)*	De même évaluer l'étalement du produit.
	Epaisseur	Quantité de produit perçue entre le pouce et l'index *0 (pas de quantité, fin → grande quantité, épais) 10*	Après 12 massages, évaluer l'épaisseur.
	Huileux	Quantité d'huile perçue dans le produit pendant l'étalement *0 (nulle → très importante) 10*	Après 15-20 massages, évaluez le caractère huileux
	Cireux	Quantité de cire perçue dans le produit pendant l'étalement *0 (nulle → très importante) 10*	De même, évaluez le caractère cireux
	Gras	Quantité de graisse perçue dans le produit pendant l'étalement *0 (nulle → très importante) 10*	De même, évaluez le caractère gras
	Absorption	Vitesse d'absorption du produit par la peau, évaluée par le nombre de massages au bout duquel le produit perd son humidité et son effet hydratant et une forte résistance à la continuation du mouvement apparaît *Limite haute : 120 massages*	Continuer de masser et évaluer l'absorption
Après application *(immédiatement***)**	Brillance	Quantité de lumière réfléchie par le produit *0 (terne → brillant, luisant) 10*	Allumer la lumière ; approcher le bras à environ 30 centimètres de la source de lumière. Analyser visuellement le bras et évaluer la brillance.

Collant	Force requise pour décoller les doigts de la peau. *0 (pas de force → force élevée)10*	Utiliser ½ cercle pour la sensation immédiate après application. Tapoter légèrement avec les doigts démaquillés l'endroit où le produit a été appliqué, et évaluer le collant.
Glissant	Facilité de faire glisser les doigts sur la peau. *0 (difficile → facile) 10*	Passer la main avec les doigts démaquillés sur la peau et évaluer le caractère glissant.
Quantité de résidu	Quantité de produit laissée sur la peau *0 (rien → grande quantité) 10*	Evaluer de même la quantité de résidu.
Type de résidu	Résidu huileux, gras, cireux, poudreux ou crayeux.	Evaluer de même le type de résidu.

Tableau 2. Liste de produits référents utilisés pour l'évaluation de la texture de produits de soin de la peau, combinés à leurs positions relatives pour chaque descripteur sur une échelle d'intensités (0-10), développée par Sensory Spectrum Inc.

Descripteurs	**Notes**	**Produits utilisés**	**Descripteurs**	**Notes**	**Produits utilisés**
1. Intégrité de la forme (immédiate)	0,7	huile[a]	9. Etalement	0,2	lanoline[j]
	4,0	lotion[b]		2,9	vaseline
	6,0	lotion[c]		6,9	lotion[c]
	9,2	crème[d]		9,7	huile[a]
2. Intégrité de la forme (après 10 secondes)	0,3	Huile[a]	10. Epaisseur	0,5	alcool isopropylique
	3,0	lotion[b]		3,0	vaseline
	5,6	lotion[c]		6,5	lotion[c]
	9,2	crème[d]		8,7	lotion[r]
3. Brillance	0,5	crème à raser[e]	11. Quantité de résidu	0	peau non traitée
	3,6	crème adhésive[f]		1,3	lotion[h]
	6,1	lotion[g]		4,8	lotion[b]
	7,2	lotion[c]		8,5	vaseline
	9,8	huile[a]			
4. Fermeté			12. Collant	0	huile[a]
	0	huile[a]	(Après application)	0,9	lotion[c]
	1,3	lotion[h]		2,1	lotion[h]
	2,7	lotion[c]		5,0	vaseline

	4,4	lotion[i]		10,0	lanoline[j]
	8,4	vaseline			
	9,8	lanoline[j]	13. Glissant	5,9	lotion[c]
			(Après application)	8,0	peau non traitée
5. Collant	0,1	huile[a]		9,8	huile[a]
	1,2	lotion[h]			
	2,6	lotion[c]			
	4,3	lotion[k]			
	8,4	vaseline			
	9,9	lanoline[j]			
6. Cohésion (filant)	0,2	lotion[l]			
	1,5	lotion[m]			
	5,0	lotion[n]			
	7,9	oxyde de zinc			
	9,2	vaseline			
7. Quantité de pics	0	huile[a]			
	2,2	lotion[c]			
	4,6	lotion[o]			
	7,7	oxyde de zinc			
	9,6	vaseline			
8. Humidité	0	talc[p]			
	2,2	vaseline			
	3,5	huile[a]			
	6,7	lotion[c]			
	8,8	gel[q]			
	10,0	eau			

[a]Huile pour bébé, Johnson & Johnson

[b]Lotion Keri thérapeutique, Westwood pharmaceutical

[c]Vaseline intensive care, Chesebrough-Ponds

[d]Lanacane, Combe Inc.

[e]Mousse à raser Gillette, Gillette Co.

[f] Fixodent, Vicks, div. de Procter & Gamble

[g]Démaquillant visage sea breeze, section sea breeze de Clairol

[h]Huile d'Oley, Vicks, div. de Procter et Gamble

[i]Dermassage, the Kendall Companies

[j]Amerchol

[k]Aloe et lanoline de Jergens, The Jergens skin care laboratories

[l]Noxzema skin care, Noxell

[m]Raintree, Noxell

[n]Jergens, The Jergens skin care laboratories

[o]Curel, S.C. Johnson & Son

[p]Whittaker, Clark et Daniels

[q]Gel d'aloe vera, Nature's family

[r]Crème pour les mains Neutrogena, Neutrogena

Ces deux tableaux montrent la précision de la terminologie développée, avec notamment l'utilisation de nombreux produits référents variés pour l'évaluation de chaque descripteur, permettant une notation sur une échelle universelle. Les protocoles développés utilisent des quantités précises de produits ; l'évaluation de la perception sensorielle lors de la phase « Rub-out » s'effectue également sur une surface d'application bien définie, et l'évaluation de l'ensemble des descripteurs de cette phase s'effectue à des temps bien définis (après 3 tours,

12 tours…). Cependant, les protocoles d'évaluation de certains descripteurs pourraient être sûrement améliorés, de manière à réduire encore la variabilité interpanélistes lors de l'évaluation. Par exemple, concernant le descripteur *Intégrité de la Forme*, l'évaluation consiste à évaluer la capacité du produit à conserver la forme qu'on lui donne, mais il n'est pas précisé sur combien de temps l'évolution de la forme du produit est évaluée. Pour le descripteur *Filant/cohésion*, il est demandé aux panélistes d'écarter trois fois de suite les doigts afin d'évaluer la quantité de produit s'étirant plutôt que se cassant lorsque les doigts se séparent. La vitesse à laquelle les panélistes écartent les doigts n'est pas précisée, alors qu'elle influence sûrement la longueur de fil obtenue et donc l'évaluation du *Filant*. Enfin, pour le descripteur *Etalement*, il est demandé d'évaluer la facilité d'étaler le produit sur la peau après trois massages, sachant qu'un produit s'étalant facilement couvrira une large surface de la peau. Cependant, il n'est pas précisé si la force appliquée pour chaque produit doit être la même, ou si justement elle diffère entre les produits et c'est cette force, notée entre 0 et 10, qui représente l'*Etalement*, ou bien si c'est l'aire occupée par le produit après 3 tours qui est notée entre 0 et 10. La facilité d'étalement peut ainsi être évaluée de différentes manières, le protocole d'évaluation détaillé dans le Tableau 1 ne permet pas de définir clairement comment est menée l'évaluation de ce descripteur. Ainsi, la terminologie SDA développée pour l'évaluation des crèmes et lotions cosmétiques peut encore être améliorée.

I.-S. Lee et al. (2005) ont utilisé la méthodologie SDA pour développer une terminologie d'analyse des propriétés sensorielles de crèmes et lotions variées afin de l'appliquer pour l'évaluation de produits particuliers dits « aqua creams ». Les « *aqua-creams products* », présents essentiellement sur le marché coréen, sont des produits contenant une grande quantité d'eau et sont généralement moins huileux et collants que les crèmes hydratantes en général. Pour cela, 26 descripteurs, évalués en 5 phases (apparence, avant application, pendant application, 2 min et 10 min après application) ont été sélectionnés et accompagnés de définitions et protocoles d'évaluation. 10 panélistes ont été recrutés sur leurs capacités à discriminer, décrire et noter sur des échelles d'évaluation leurs perceptions sensorielles. Après un entraînement intensif, les panélistes ont évalués les 26 descripteurs sur 12 produits du commerce « *aqua creams* ». une ACP a été réalisée sur le set de données des *« aqua-creams »* (Figure 5) ; la première composante principale PC1, principalement reliée positivement aux descripteurs *huileux, viscosité, adhésion* et *épaisseur* et négativement aux descripteurs *transparence, humidité, fraîcheur* et *étalement* a représenté 42 % de la variance totale, tandis

que la PC2, reliée essentiellement aux descripteurs *collant* et *brillance*, a représenté 36 % de la variance totale.

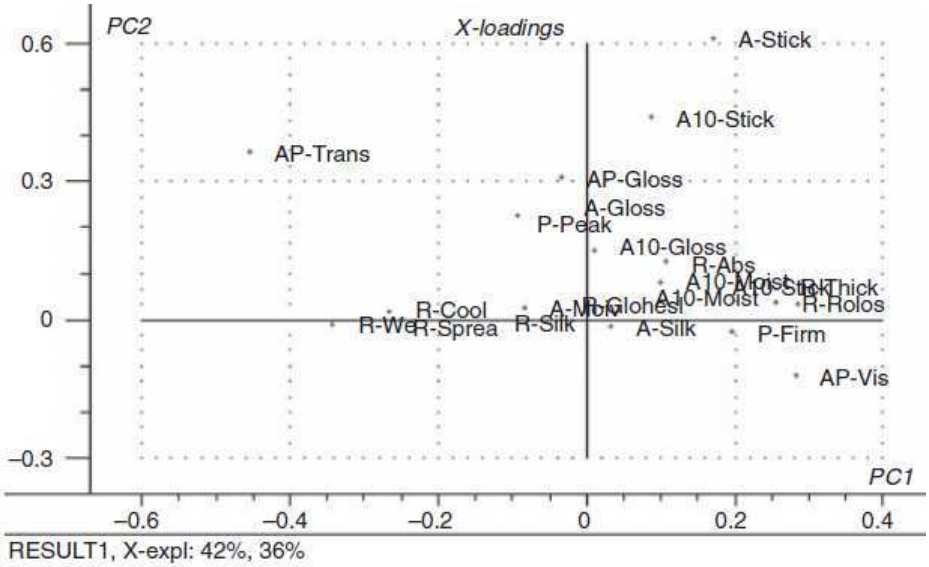


Figure 5. ACP des descripteurs pour les produits *« aqua-creams »*

Le biplot des produits et des descripteurs a permis d'identifier différents types de produits (Figure 6). Par exemple, les produits K et L ont été identifiés comme apportant une importante fraîcheur et une forte hydratation, ils ont également été évalués comme s'étalant facilement et étant peu collant.

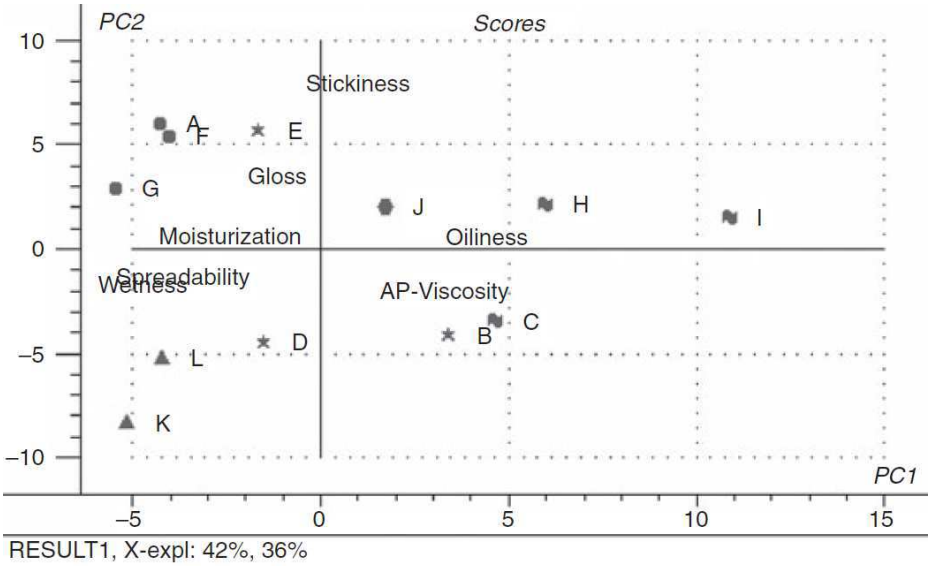


Figure 6. Projection des produits « *aqua-creams »* sur le plan des variables de l'ACP

Ainsi, la méthode SDA, utilisée par I.-S. Lee et al. (2005) sur des crèmes et lotions variées, a permis d'identifier les caractéristiques sensorielles importantes et désirées par les consommateurs pour des produits commerciaux particuliers de type *« aqua-creams »*.

4. Conclusion du chapitre

La texture est une notion complexe et multidimensionnelle, caractérisée par des propriétés mécaniques, géométriques et de surface. Sa perception globale est rendue possible par l'intégration de nombreux stimuli rendant compte de cette muldimensionnalité. Le profil conventionnel s'est révélé comme étant la méthode standard de description des perceptions sensorielles des produits, la terminologie utilisée étant identique pour tous les panélistes.

Cette étude bibliographique nous a permis de montrer que l'analyse sensorielle de produits cosmétiques est soumise à des règles strictes (choix des sujets, entraînement du panel, développement de définitions et protocoles d'évaluation précis...) car l'évaluation doit être la plus objective possible, le corps humain étant considéré comme un outil de mesure. Pour l'établissement du profil sensoriel de texture de produits cosmétiques, l'évaluation se fait principalement de deux manières, par la méthode QDA ou par la méthode SDA. La méthode SDA s'est révélée être très intéressante, car elle permet d'obtenir une description sensorielle très précise d'un produit, grâce à l'utilisation de descripteurs et de protocoles très bien définis, basés sur des propriétés physiques. L'utilisation intensive de références, notées en intensité pour chaque descripteur, permet d'avoir un très bon contrôle sur les propriétés sensorielles évaluées. Cette technique permet de considérer l'analyse sensorielle comme un outil instrumental objectif de mesure fiable. Étonnamment, la littérature ne rapporte que peu d'études sensorielles utilisant la méthode SDA. I.-S. Lee et al. (2005) ont notamment utilisé cette méthode pour développer une terminologie d'analyse des propriétés sensorielles de crèmes et lotions variées, leur servant par la suite à identifier les descripteurs importants pour l'étude de produits cosmétiques particuliers dits « aqua creams ». Ces produits ont pu ensuite être classés en fonction des propriétés sensorielles qu'ils apportaient. Cette méthode SDA pourrait donc être utilisée dans notre étude, pour mettre en place une terminologie adaptée à l'analyse d'émulsions cosmétiques contenant différents agents texturants, afin de mettre en évidence l'impact de chaque ingrédient sur les propriétés de texture conférées aux crèmes.

Chapitre 2 : Les propriétés rhéologiques et mécaniques des émulsions cosmétiques

Le comportement physique des émulsions cosmétiques soumises à différentes sollicitations peut également être caractérisé par la rhéologie et l'analyse de texture. Ces techniques sont notamment très utiles pour étudier la stabilité des émulsions dans le temps et pour anticiper leur comportement de leur fabrication jusqu'à leur utilisation par les consommateurs.

1. La rhéologie des émulsions cosmétiques

La rhéologie (du grec *rheo*, couler et *logos*, étude) est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'action de contraintes. Le terme de rhéologie a été introduit pour la première fois en 1920 par le scientifique américain Eugène Bingham (1878-1945). Les analyses rhéologiques permettent de caractériser l'ensemble des comportements intermédiaires entre les liquides parfaits (fluides newtoniens) et les solides purs (comportements hookéens). La rhéologie joue un rôle important dans les procédés de mise en œuvre des produits cosmétiques, à savoir notamment la rationalisation des opérations de mélange et de dispersion. Elle fournit une caractérisation fine de la structure des émulsions, permettant des corrélations et des interprétations moléculaires et un suivi au cours du vieillissement. De plus, par l'étude du comportement visqueux d'un lait, du seuil d'écoulement et des propriétés viscoélastiques d'une crème, tous s'accordent pour considérer que la rhéologie constitue potentiellement l'un des outils les plus prometteurs si on cherche à prévoir et traduire quantitativement les propriétés sensorielles de texture des produits cosmétiques lors de leur prélèvement ou de leur étalement (Tranchant et al., 2001). Ce dernier aspect demeure cependant, à ce jour, très peu décrit dans la littérature, probablement en raison de la complexité à établir de façon satisfaisante le lien entre ces grandeurs.

1.1. Grandeurs caractéristiques

Lorsqu'elles subissent de grandes déformations, les émulsions de type crème ou lait cosmétique s'écoulent. L'écoulement d'un matériau est engendré par un mouvement relatif de l'ensemble des constituants du liquide. Le matériau est alors assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur infiniment mince sans qu'il y ait transfert de matière entre les couches. Lors d'écoulements de cisaillement, le mouvement est laminaire (non turbulent). Les couches glissent les unes sur les autres. Il apparaît alors à l'interface des forces de frottement

tangentielles, appelées forces de cisaillement. Or, lors de l'application d'une crème ou d'un lait, on peut considérer que le produit cosmétique est cisaillé entre deux surfaces parallèles, étant d'une part la surface de la peau et d'autre part la surface de la main.

Pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux, nous devons définir plusieurs termes. Considérons un matériau subissant une force de cisaillement F, illustré par la Figure 7.

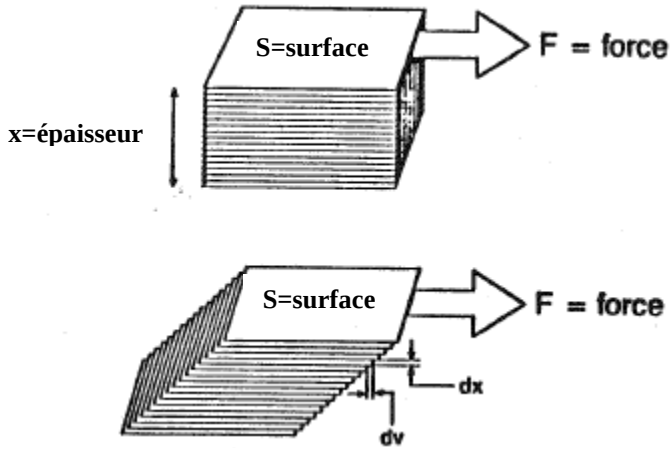


Figure 7. Matériau soumis à une contrainte de cisaillement (Naé, 1993)

Au repos, le matériau a une épaisseur x, une longueur l_0. Faisons l'hypothèse que le bas du matériau (en contact avec le support) est fixe et que le haut peut bouger. A cause de la contrainte subie, la couche supérieure est déplacée d'une longueur dl, et son épaisseur varie de dx. Les différentes grandeurs permettant de caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux sont :

- La **contrainte** σ, exprimée en Pa, définie comme la force de cisaillement F par unité de surface S créée ou produite par l'écoulement : σ=F/S
- La **déformation** γ, sans dimension, définie comme la variation du déplacement, quand on se déplace d'une couche à l'autre : $\gamma = \frac{l}{l_0}$

La déformation peut varier tout au long de l'épaisseur du matériau. Si l'écoulement est laminaire, l'écoulement sera maximum au niveau de la couche supérieure du matériau, et sera minimum au niveau de la dernière couche. Ainsi, si la couche supérieure du matériau bouge à une vitesse v, on peut définir :

- Le **taux de cisaillement** $\dot{\gamma}$ (également nommé gradient de cisaillement ou taux de déformation), exprimé en s^{-1}, défini par : $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$. Il correspond à la dérivée de la déformation par rapport au temps.

La **viscosité** η, exprimée en Pa.s, définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement correspondante. Elle correspond à la résistance du matériau à l'écoulement : $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$

1.2. Outils de caractérisation

Les appareils permettant de caractériser les propriétés rhéologiques des crèmes et lotions cosmétiques sont principalement de deux types :

- Les rhéomètres rotatifs
- Les rhéomètres oscillants.

1.2.1. Rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces solides, l'une en rotation autour de son axe (nommée rotor), et l'autre immobile (nommée stator). Les trois grandeurs expérimentales de base sont le couple C, l'angle de rotation du rotor mesuré à partir de la position au repos α, et la vitesse de rotation du rotor ω. Ces grandeurs peuvent être soit imposées, soit mesurées. Les surfaces solides peuvent être de trois types :

- Géométrie de Couette (cylindres coaxiaux)
- Géométrie plan-plan
- Géométrie cône-plan.

A partir de ces différentes variables, il est possible d'obtenir la contrainte de cisaillement, mesurée à partir du couple à appliquer pour maintenir le mouvement du rotor, et le gradient de cisaillement, déterminé à partir de la géométrie de la surface et de la vitesse de rotation du rotor.

Les rhéomètres rotatifs peuvent être regroupés en deux grandes classes, selon que l'on impose la vitesse de rotation (c'est alors le couple exercé sur le corps de mesure qui est mesuré), ou que l'on impose le couple (la vitesse de rotation est alors mesurée dans ce cas). Mais on parle généralement de rhéomètre à taux de cisaillement imposé ou à contrainte imposée, car le taux de cisaillement est proportionnel à la vitesse de rotation, tandis que la contrainte est

proportionnelle au couple. Les rhéomètres à contrainte imposée sont apparus dans les années 80 et sont bien adaptés pour la détermination des seuils d'écoulement.

La description des principales géométries employées est réalisée ci-après.

1.2.1.1. Géométrie plan-plan

Avec cette géométrie, le cisaillement s'effectue entre deux plans parallèles, correspondants à deux disques de rayon r, séparés par une distance h, l'un tournant à la vitesse de rotation Ω en $rad.s^{-1}$, et l'autre restant fixe. La Figure 8 représente une géométrie plan-plan.

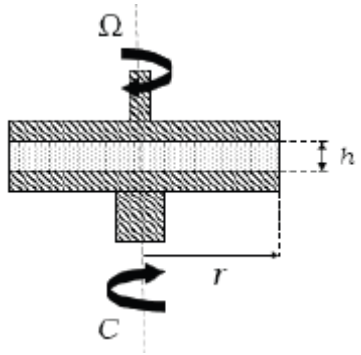


Figure 8. Schéma d'une géométrie plan-plan (Guillemin, 2008)

Un des inconvénients de la géométrie plan-plan est la variation du taux de cisaillement en fonction de la position dans l'échantillon. Le gradient de cisaillement est nul au centre de la géométrie et est maximal aux extrémités. Cette hétérogénéité peut donc affecter la caractérisation du fluide, en particulier en dehors de son domaine newtonien (K. Walters, 1975).

1.2.1.2. Géométrie cône-plan

Avec cette géométrie, le cisaillement s'effectue entre un plan fixe et un cône de rayon r et d'angle α tournant à la vitesse de rotation Ω en $rad.s^{-1}$. L'angle entre le cône et le plan doit être très petit, généralement entre 0,1 et 4°. La Figure 9 représente une géométrie cône-plan.

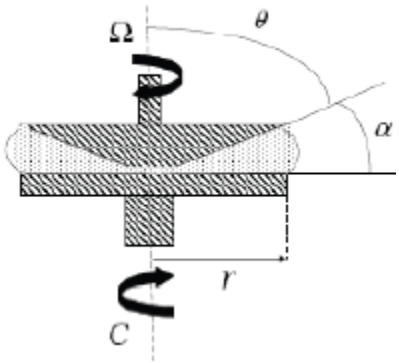


Figure 9. Schéma d'une géométrie cône-plan (Guillemin, 2008)

Un des avantages de l'utilisation de cette géométrie est qu'elle assure un gradient de cisaillement uniforme dans tout l'échantillon. Mais cette géométrie ne permet pas l'obtention de mesures à forts gradients de vitesse ; en effet, il peut alors y avoir éjection de matière ou existence de recirculations et d'instabilités.

1.2.1.3. Géométrie de type Couette

Dans la géométrie de type Couette, le fluide est cisaillé dans un entrefer, entre deux cylindres coaxiaux, le cylindre interne, de rayon R_i étant fixe, et le cylindre externe, de rayon R_e, étant mobile à la vitesse de rotation Ω en $rad.s^{-1}$. La Figure 10 représente une géométrie de type Couette.

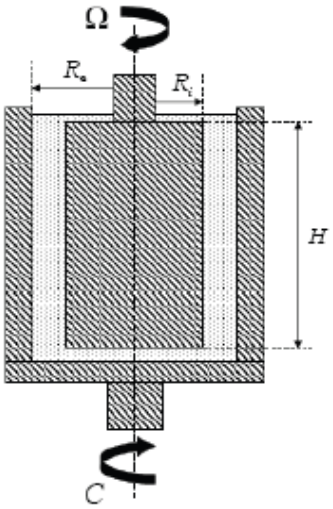


Figure 10. Schéma d'une géométrie de Couette (Guillemin, 2008)

Cette géométrie est bien adaptée pour les fluides peu visqueux. De plus, les risques d'éjection de produit sont diminués, dus à la grande surface de contact entre les parois.

Ce type de géométrie coaxiale peut cependant présenter divers inconvénients : l'apparition de glissements à la paroi, la réorganisation de particules et enfin la déstructuration du produit lors de la mise en place du cylindre intérieur.

1.2.2. Rhéométrie oscillante

Contrairement aux rhéomètres rotatifs, le fluide est ici soumis à un mouvement oscillant, pouvant être de deux types. Un balayage en déformation ou en contrainte peut être effectué à une fréquence constante, ou bien un balayage en fréquence peut être effectué à une déformation constante. Les propriétés viscoélastiques découlant de ces mesures seront détaillées dans ce chapitre dans la partie 1.3.2. Les géométries utilisées avec ces rhéomètres sont les mêmes qu'en rhéométrie rotative, à savoir les géométries plan-plan, cône-plan et

Couette. De même, les rhéomètres sont de deux types, à contrainte ou à taux de cisaillement imposé.

D'autre part, les rhéomètres rotatifs peuvent également faire des mesures sous oscillations, lorsqu'ils sont équipés d'un système d'oscillations.

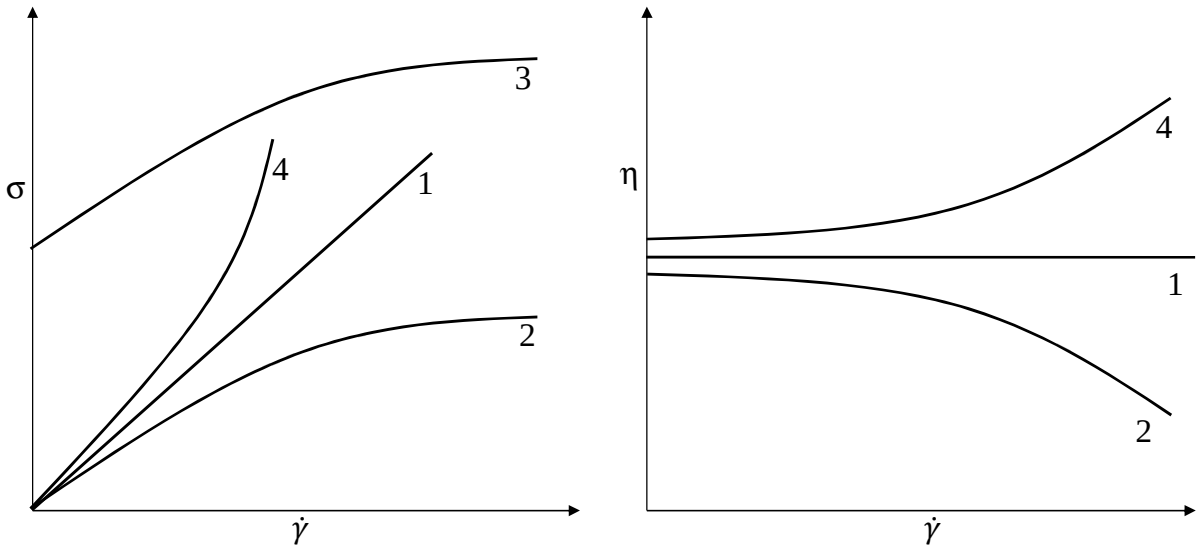
1.3. Les propriétés rhéologiques des crèmes cosmétiques

1.3.1. Propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement des émulsions sont obtenues en régime permanent, lorsque la géométrie effectue des mouvements rotatoires dans une seule direction dans le milieu étudié. Les propriétés d'écoulement des émulsions sont parmi les plus importantes, car elles permettent de caractériser mais également d'anticiper le comportement physique des fluides, que ce soit lors des différentes étapes de fabrication en usine, lors de la mise en packaging ou encore lors de leur utilisation (Barnes, 1994).

1.3.1.1. Comportements observés

Des comportements à l'écoulement bien distincts sont obtenus en fonction du type de fluide. Pour les fluide newtoniens, la contrainte est proportionnelle au gradient de cisaillement, la viscosité est alors constante quel que soit le gradient de cisaillement appliqué ; tandis que les fluides non newtoniens vont présenter une relation non linéaire entre contrainte et vitesse de déformation. Certains fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte seuil (liquide plastique de Bingham). La plupart des fluides sont cependant rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques), *i.e.* la viscosité décroît avec l'augmentation du gradient de cisaillement. Un cas particulier est le fluide rhéofluidifiant présentant un seuil de contrainte, nommé fluide viscoplastique. Enfin, quelques fluides peuvent être rhéoépaississants, à savoir que la viscosité augmente avec le gradient de cisaillement. Ces différents comportements sont répertoriés sur la Figure 11.



a. **b.**

Figure 11. Allures des courbes d'écoulements pour des fluides newtonien (1), rhéofluidifiant (2), viscoplastique (3) et rhéoépaississant (4)

Le comportement le plus fréquemment rencontré pour les émulsions de types crèmes cosmétiques est le comportement rhéofluidifiant ou viscoplastique, permettant notamment de faciliter leur application sur la peau.

Ces caractéristiques correspondent à une rhéologie particulière des crèmes et lotions cosmétiques, définies et optimisées lors de la formulation ; elles donnent ainsi des informations intéressantes sur les propriétés d'écoulement du produit, qui affectent par exemple la façon dont le technicien doit pomper le produit en usine ou encore l'impression sensorielle perçue par le consommateur lorsqu'il utilisera le produit (Dartnell et al., 1991). Par exemple, la contrainte de cisaillement due uniquement au phénomène de gravité est d'environ 20 Pa (Miner, 1993), ainsi les produits présentant une contrainte seuil inférieure à 20 Pa s'écouleront facilement d'eux-mêmes et paraîtront liquides. Tandis qu'une lotion ou une crème ayant une contrainte seuil supérieure à 20 Pa s'écoulera beaucoup plus lentement, donnant l'impression de « corps » (consistance).

Les comportements des fluides rhéofluidifiants et/ou à contrainte seuil peuvent être modélisés par différents modèles, dont les plus courants (Tadros, 2004; Barnes, 2004) sont répertoriés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Modèles rhéologiques des comportements des fluides rhéofluidifiants et/ou à seuil d'écoulement

Modèle	**Loi**	**Paramètres**
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta_p \dot{\gamma}$	σ_0 : contrainte critique η_p : viscosité plastique
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}}$	σ_0 : contrainte critique η_p : viscosité plastique
Cross	$\frac{(\eta - \eta_\infty)}{(\eta_0 - \eta_\infty)} = \frac{1}{1 + (\tau\dot{\gamma})^n}$	η_0: viscosité à cisaillement nul η_∞: viscosité à cisaillement nul τ: temps caractéristique de relaxation n: indice d'écoulement
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n$	σ_0 : contrainte critique k : indice de consistance n : indice d'écoulement
Ostwald-de-Waele	$\sigma = k\dot{\gamma}^n$	k : indice de consistance n : indice d'écoulement<1

Les fluides rhéofluidifiants ne présentant pas une contrainte seuil peuvent être généralement modélisés par une loi de puissance (modèle d'Ostwald-de-Waele) ou par le modèle de Cross (Cross, 1965) lorsqu'il est possible d'atteindre une plus large gamme de gradients de cisaillements. Ce dernier modèle tient compte des limites du comportement rhéologique (Barnes et al., 1989), à savoir qu'à très faible cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité noté η_0; le gradient de cisaillement n'est pas suffisant pour permettre un désenchevêtrement et un alignement des molécules dans le sens de l'écoulement. Et aux forts cisaillements, un deuxième plateau de viscosité apparaît, noté η_∞; la viscosité est alors indépendante de la vitesse de cisaillement.

Pour les fluides rhéofluidifiants à seuil d'écoulements, leur comportement peut être modélisé par le modèle de Bingham lorsque le rhéogramme $\sigma=f(\dot{\gamma})$ présente une partie linéaire. Sinon, les modèles de Hershel-Bulkley et de Casson sont couramment utilisés (Tadros, 2004).

1.3.1.1. Cas particulier des fluides thixotropes

Une propriété intéressante des fluides cosmétiques est leur comportement par application d'un cisaillement de valeur constante pendant un temps donné. Dans certains cas, la viscosité varie avec le temps ; lorsque celle-ci décroît, le fluide est dit thixotrope si la valeur de la viscosité initiale est récupérée après un temps de repos (Barnes, 1997). La courbe aller-retour d'écoulement, obtenue en effectuant un balayage croissant puis décroissant de gradients de cisaillement, présente alors une hystérésis avec la descente au-dessous de la montée, comme le montre la Figure 12. L'aire comprise entre les deux courbes est proportionnelle à l'ampleur de cette propriété.

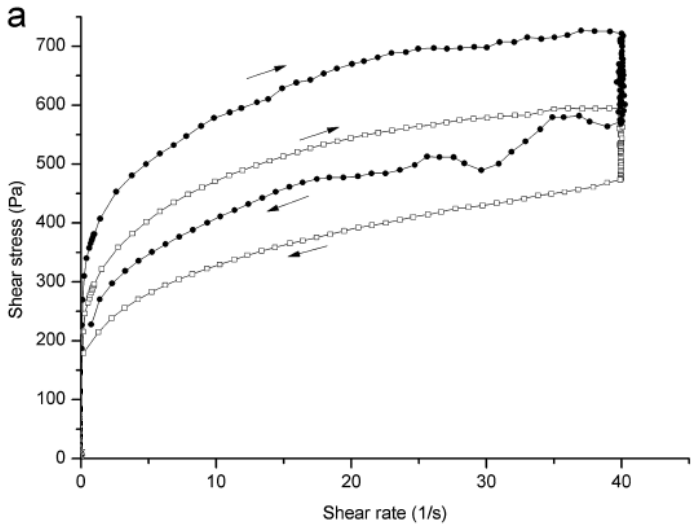


Figure 12. Mise en évidence du phénomène de thixotropie pour deux émulsions cosmétiques E/H (Lukic, Jaksic, Krstonosic, Dokic, et al., 2012)

1.3.1.2. Relation entre gradients de cisaillement et manipulation des fluides cosmétiques

Les allures de courbes obtenues peuvent alors être traduites en termes de comportements en fonction de la gamme de gradients de cisaillement considérée. (Barnes, 2004) a fait correspondre les différentes gammes de gradients de cisaillement subies par les émulsions de type crèmes cosmétiques aux différentes situations physiques courantes (manufacturing, packaging, stockage, application sur la peau, etc.). Ces différentes situations ainsi que les valeurs approximatives de gradients de cisaillement correspondantes sont répertoriées dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4. Gammes de gradients de cisaillement observées dans diverses circonstances pour des émulsions de type crèmes cosmétiques

Actions	Gammes de gradients de cisaillement (s^{-1})	Exemples de situations
Crémage lent des fines gouttelettes de l'émulsion	$10^{-6} – 10^{-3}$	Stockage d'émulsions à long-terme
Etalement/écrasement du à la tension de surface	$10^{-2} – 10^{-1}$	Crèmes dans des récipients ouverts
Drainage/Egouttage sous l'effet de la gravité	$10^{-1} – 10^{1}$	Lotions sur les mains
Fait de verser/faire couler ou prélever	$10^{1} – 10^{2}$	Prélèvement de la crème de son packaging
Mélanger, agiter	$10^{1} – 10^{3}$	Manufacturing/formulation
Ecoulement dans un tube	$10^{0} – 10^{3}$	Pompage de suspension
Etalement	$10^{2} – 10^{4}$	Application de crème sur la peau
Pulvérisation	$10^{5} – 10^{6}$	Produits sprayables

Nous reviendrons au Chapitre 3 sur les conditions de cisaillement opérant lors de l'évaluation sensorielle des produits cosmétiques.

1.3.2. Propriétés viscoélastiques

Les crèmes et lotions cosmétiques présentent des propriétés viscoélastiques, à savoir qu'elles montrent un comportement intermédiaire entre un solide purement élastique et un liquide purement visqueux. Les comportements de ces systèmes idéaux sont décrits par des équations linéaires, présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Equations linéaires de comportement de systèmes idéaux

Loi de Newton	**Loi de Hooke**
Pour un liquide parfait	*Pour un solide parfait*
$\sigma = \eta\dot{\gamma}$	$\sigma = G\gamma$
σ : contrainte (Pa)	σ : contrainte (Pa)
η : viscosité du liquide (Pa.s)	G : module élastique du solide (Pa)
$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1})	γ: déformation (%)

Les propriétés viscoélastiques des crèmes cosmétiques sont étudiées en régime statique (application d'une contrainte constante) et dynamique (oscillations) (Tadros, 1996, 2004).

1.3.2.1. Domaine statique

Le comportement viscoélastique des crèmes cosmétiques est étudié dans le domaine statique en effectuant par exemple un test de fluage-recouvrance. Celui-ci se déroule en deux étapes :

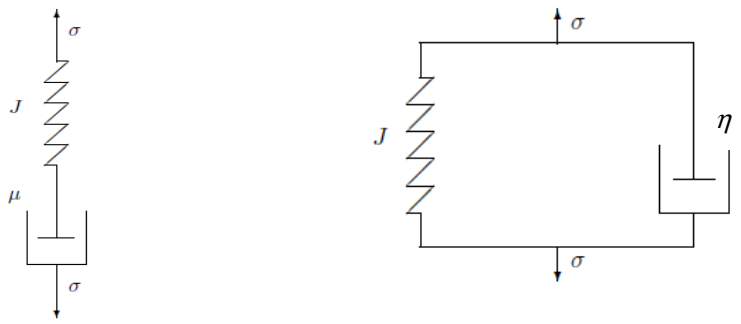
- Une contrainte constante est appliquée pendant un temps donné à l'échantillon, dont la déformation est suivie en fonction du temps. Cette étape correspond au fluage.
- La contrainte est ensuite supprimée et la déformation est de nouveau enregistrée en fonction du temps afin d'obtenir la courbe de recouvrance de l'échantillon.

La complaisance de fluage, notée J(t), correspond simplement à la déformation du fluide, fonction du temps $\gamma(t)$, divisée par la contrainte appliquée σ_0. Elle a la dimension inverse de celle de la contrainte (Pa^{-1}) (Sherman, 1970).

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \tag{3}$$

Pour un solide parfait purement élastique, lorsqu'une contrainte est appliquée, une déformation prend immédiatement naissance, constante et proportionnelle à la contrainte. Dès que cette contrainte est supprimée, la déformation s'annule. La déformation élastique est donc instantanée et totalement récupérable. Un solide parfait est modélisé par un ressort de complaisance élastique J, l'inverse du module élastique de Hooke G. Sa fonction fluage est alors f(t)=J. Dans le cas d' un liquide purement visqueux, lorsqu'il est soumis à une contrainte constante, sa déformation croît linéairement avec le temps ; le matériau s'écoule ainsi indéfiniment. Il est modélisé par un amortisseur de viscosité η_0. Sa fonction fluage est alors $f(t)=t/\eta_0$.

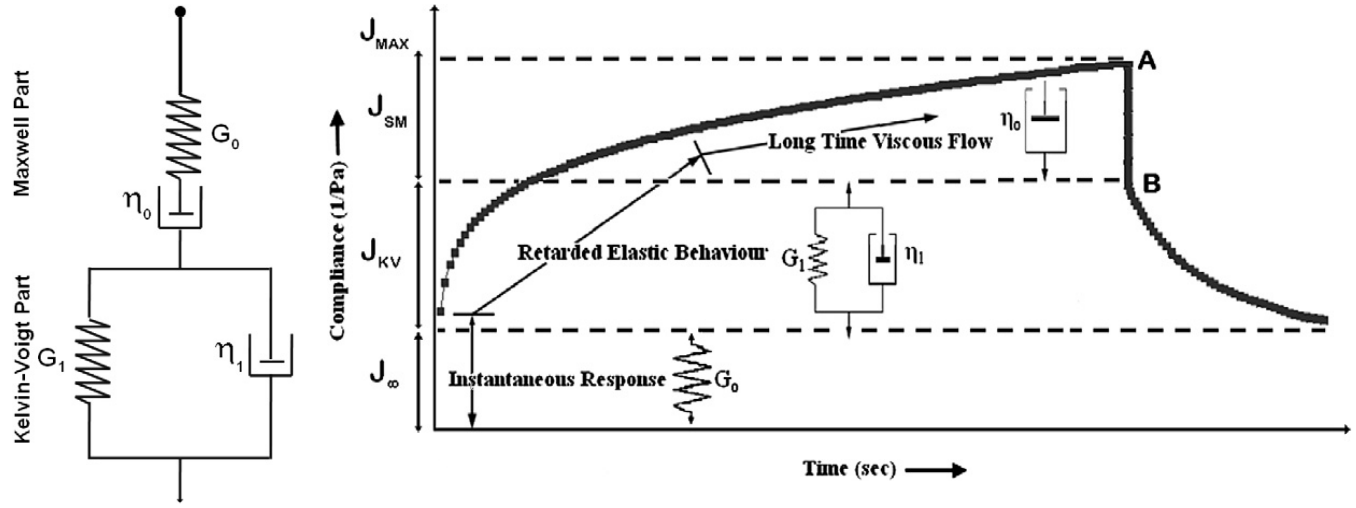
Les propriétés viscoélastiques des émulsions de type crèmes cosmétiques peuvent être modélisées par différentes approches, des plus simples (ressort ou amortisseur) aux modèles généralisés combinant des associations en série et en parallèle d'un large nombre de composants. Les modèles relativement simples de Maxwell (Figure 13a) et de Kelvin-Voigt (Figure 13b) combinant un ressort et un amortisseur associés en série pour le premier et en parallèle pour le deuxième, sont des modèles couramment utilisés.



a. **b.**

Figure 13. Modèles de Maxwell (a) et de Kelvin-Voigt (b) utilisés pour illustrer les propriétés viscoélastiques des émulsions

Le modèle de Burger (Sherman, 1970), composé d'une association en série d'une unité de Maxwell et d'une unité de Kelvin-Voigt (Figure 14a) s'est montré satisfaisant pour décrire les propriétés viscoélastiques des émulsions et est largement utilisé du fait de sa relative simplicité que ce soit dans le domaine alimentaire (Das & Ghosh, 2006; Dolz et al., 2008; Yilmaz et al., 2012) ou dans le domaine cosmétique (Lorenzo et al., 2012; Korhonen et al., 2002).



a. **b.**

Figure 14. Schéma des 4 éléments du modèle de Burger (a) avec une courbe typique de fluage-recouvrance obtenue modélisée avec ce modèle (b) (Yilmaz et al., 2012)

La fonction fluage du modèle de Burger, fonction du temps J(t), est ainsi modélisée par la relation suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J_0 + J_1\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{J_1\eta_1}\right)\right] + \frac{t}{\eta_0} \quad (4)$$

Avec J_0 et J_1 étant respectivement les inverses des modules élastiques G_0 et G_1 des ressorts des unités de Maxwell et Kelvin-Voigt ; et η_0 et η_1 étant les viscosités associées aux amortisseurs des deux unités.

Le graphe de la fonction fluage (Figure 14b) comprend donc trois parties :

- Une variation instantanée, observée dès application de la contrainte, et illustrée par la complaisance J_0, l'inverse de G_0, l'élasticité instantanée due au ressort de l'unité de Maxwell
- Une variation assez rapide au cours du temps (partie courbée du graphe) : J_1, l'inverse de G_1, l'élasticité retardée de l'unité de Kelvin-Voigt

- Une variation linéaire avec le temps, de pente $1/\eta_0$, correspondant à un régime d'écoulement permanent newtonien, dû à l'amortisseur de l'unité de Maxwell.

L'obtention des valeurs de J_0, J_1, η_0, η_1 permet de décrire la structure interne des émulsions.

La recouvrance du système après suppression de la contrainte présente des caractéristiques différentes de celles du fluage. La régénération du système tend évidemment vers des temps infinis, et ne peut être totale que dans le cas de systèmes purement élastiques. La complaisance, lors de la phase de recouvrance, peut donc être modélisée par l'équation suivante :

$$J(t) = J_\infty + J_{KV} \exp(-Bt^C) \quad (5)$$

Avec B et C des paramètres définissant la vitesse de recouvrance du système. La courbe de recouvrance peut donc être divisée en trois parties :

- Une recouvrance quasi instantanée, J_{SM}, correspondant au ressort de l'unité de Maxwell.
- Une recouvrance plus lente de manière exponentielle, dite recouvrance retardée. Elle tend vers une asymptote à des temps très longs. Elle est due à l'unité de Kelvin-Voigt.
- Une complaisance résiduelle, due au glissement de l'amortisseur de l'unité de Maxwell, correspondant à une déformation permanente irréversible, notée J_∞.

La première recouvrance, J_{SM}, peut être obtenue par la relation suivante :

$$J_{SM} = J_{max} - (J_\infty + J_{KV}) \quad (6)$$

Avec J_{max} la complaisance maximale obtenue à la fin de l'étape du fluage.

Enfin, la contribution (en %) de chaque composant du modèle de Burger à la déformation maximale à laquelle est soumise le système ainsi que le pourcentage final de recouvrance du système, noté %R, peuvent être calculés de la manière suivante :

$$\%J_{élément} = \left[\frac{J_{élément}}{J_{max}}\right] \times 100 \quad (7)$$

avec $J_{élément}$ étant J_{SM}, J_{KV} ou J_∞.

$$\%R = \left[\frac{J_{max} - J_\infty}{J_{max}}\right] \times 100 = 100 - \%J_\infty \quad (8)$$

Le calcul de tous ces différents paramètres permet d'obtenir une caractérisation complète des propriétés viscoélastiques des émulsions, sollicitées de manière statique.

Par ailleurs, les tests de fluage-recouvrance permettent également de déterminer une contrainte critique, dite seuil d'écoulement, d'une crème cosmétique. Cette contrainte critique

correspond à la contrainte au-dessus de laquelle la structure de l'émulsion se rompt et la viscosité du système commence à diminuer, c'est le début de l'écoulement (Tadros et al., 2008). Elle est considérée comme la limite du domaine linéaire viscoélastique. et est déterminée en effectuant des tests successifs de fluage-recouvrance à des contraintes fixes croissantes, comme le montre la Figure 15.

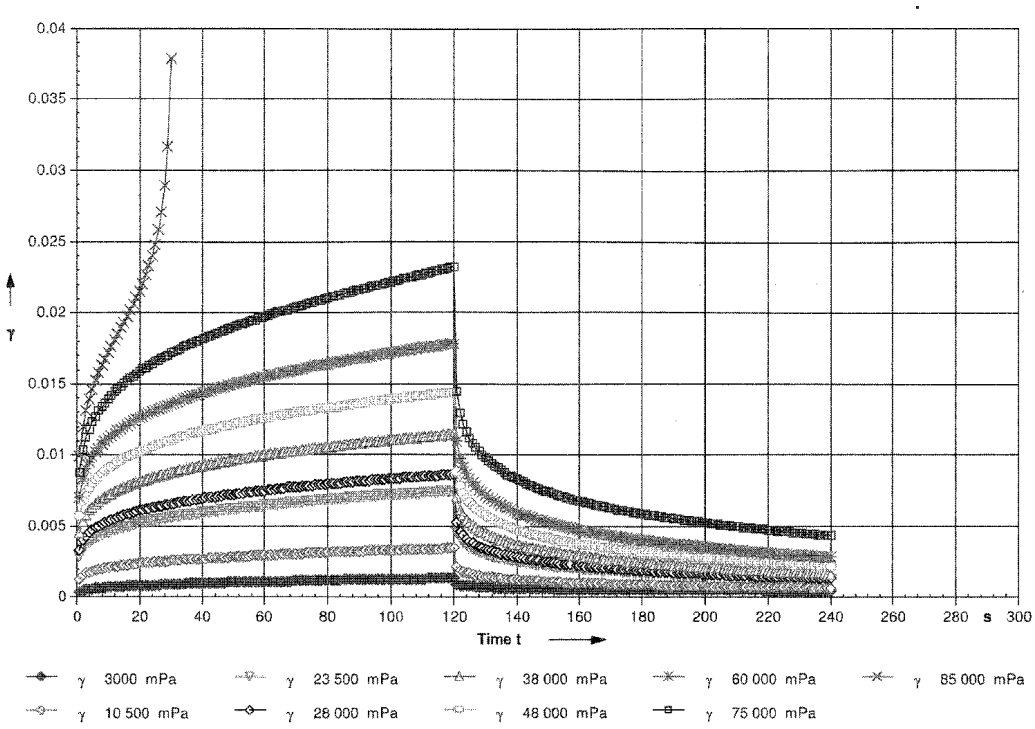


Figure 15. Courbes de fluage-recouvrance obtenues pour un beurre de soin pour le corps (émulsion H/E) afin de déterminer sa valeur de contrainte critique (Tadros et al., 2008)

D'après la Figure 15, la contrainte seuil de l'émulsion considérée est estimée à 75 Pa. L'inconvénient majeur de cette méthode de détermination de la contrainte seuil est le nombre d'essais nécessaires, et plus encore le fait qu'on n'accède en pratique qu'à une valeur estimative encadrée.

1.3.2.2. Domaine dynamique

Contrairement aux tests statiques permettant de caractériser les différents composants de la structure d'une émulsion, et de mesurer leurs effets sur des temps relativement longs, les tests dynamiques permettent une identification extrêmement précise de la structure de l'émulsion au repos. Ceux-ci sont réalisés en rhéométrie oscillante, en imposant au fluide un mouvement harmonique de faible amplitude. Il est nécessaire de travailler dans le régime linéaire, correspondant au domaine de déformations pour lequel le produit peut être déformé sans modification de sa structure microscopique. Dans ce domaine, correspondant aux faibles

déformations, les amplitudes de la contrainte et de la déformation restent proportionnelles. Le fluide est alors soumis à une déformation (ou contrainte) sinusoïdale de fréquence ω et d'amplitude γ_0, décrit par la relation suivante :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

La contrainte correspondante σ oscille à la même fréquence mais est déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation sinusoïdale imposée. Son expression est donnée par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (10)$$

Cet angle de déphasage décrit le délai de temps entre l'oscillation imposée et l'oscillation résultante (δ est simplement le produit du décalage de temps entre deux mêmes points des sinusoïdes contrainte et déformation, noté Δt, par la fréquence ω en $rad.s^{-1}$, *i.e.* δ=Δtω). Un angle de déphasage nul correspond au comportement d'un solide élastique pur, tandis qu'un déphasage de π/2 correspond au comportement d'un liquide visqueux pur.

Les fluides viscoélastiques présentent donc un angle de déphasage compris entre 0 et 90°. A δ=45°, le comportement du fluide est exactement entre celui d'un solide parfait et d'un liquide parfait. Dans ce cas, les composantes visqueuse et élastique ont exactement le même poids.

Pour faciliter les calculs, la notation complexe est utilisée :

$$\bar{\gamma}(t) = \gamma_0 exp(i\omega t) \text{ et } \bar{\sigma}(t) = \sigma_0 exp\big(i(\omega t + \delta)\big) \quad (11)$$

La contrainte et la déformation sont reliées par un module de rigidité complexe $\bar{G}$:

$$\bar{\sigma} = \bar{G}\bar{\gamma} = (G' + iG'')\bar{\gamma} \quad (12)$$

où les parties réelle et imaginaire de $\bar{G}$ sont le module de conservation (élastique) G' et le module de perte (visqueux) G'' avec :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad (13)$$

$$G" = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \quad (14)$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (15)$$

Et la viscosité dynamique, η', est déterminée à partir du module de perte G'':

$$\eta' = \frac{G"}{\omega} \quad (16)$$

Deux types d'expériences peuvent être réalisés, selon que l'on fasse varier l'amplitude (contrainte ou déformation) ou la fréquence d'oscillation.

Un balayage en amplitude permet de déterminer les limites du domaine linéaire de viscoélasticité (DLVE), domaine qui ne provoque pas la perte des interactions responsables du caractère solide des échantillons. Dans ce domaine, les modules G' et G'' sont indépendants de la sollicitation (Figure 16). Pour ces mesures, une déformation (ou contrainte) sinusoïdale d'amplitude croissante est imposée à une fréquence et à une température constantes. La fin du domaine linéaire peut être déterminée comme la contrainte pour laquelle le module élastique a perdu 10 % de sa valeur au plateau (Korhonen et al., 2002). Cette contrainte critique permet d'évaluer un seuil d'écoulement.

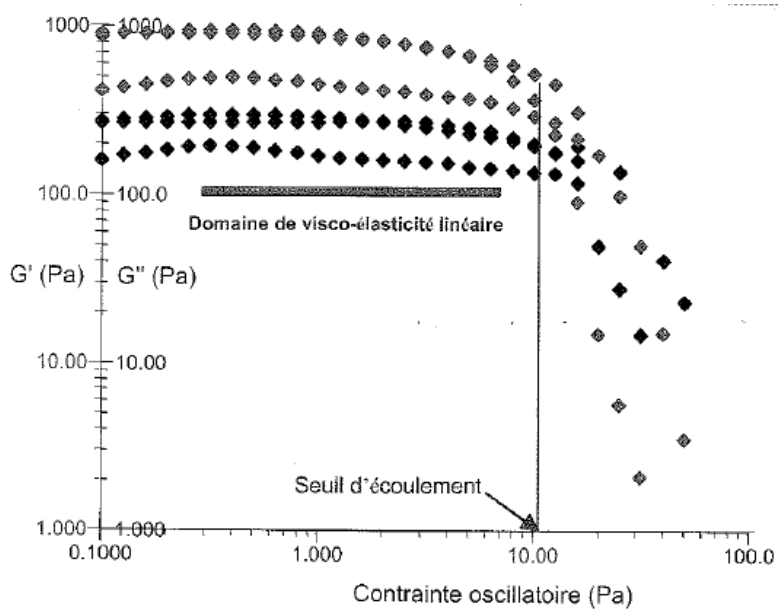


Figure 16. Evolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la contrainte oscillante obtenus pour une crème solaire (Reeve & Amigoni, 2008). G' : symboles gris ; G'' : symboles noirs.

Une fois le DLVE déterminé, un balayage en fréquence est généralement effectué, à une amplitude de signal fixée et choisie dans le domaine linéaire. Cette expérience permet de rendre compte de la force et du nombre des interactions entre les différents constituants. Les dépendances de G' et G'' avec la fréquence sont enregistrées. L'analyse de ces courbes (spectres mécaniques) donne de nombreuses informations sur les caractéristiques physiques des produits. Des temps de relaxation (fréquences particulières pour laquelle G'=G'', ou pour laquelle la courbe G' atteint un maximum en même temps que la courbe G'' passe par un point d'inflexion) peuvent être déterminés. Ils correspondent aux temps que mettent les interactions à se régénérer après la perturbation oscillatoire. Plus les temps de relaxation sont courts, plus les interactions sont fortes, donc plus le matériau est élastique.

2. L'analyse de texture

2.1. Définition

L'analyse instrumentale de la texture, utilisant un appareil nommé texturomètre, est une technique ayant été au départ développée et largement utilisée dans le domaine alimentaire pour caractériser géométriquement et mécaniquement les produits alimentaires (Friedman et al., 1963; Szczesniak, 1963; Breene, 1975).

Les mesures réalisées par un texturomètre sont basées sur une déformation du produit et la mesure de sa réaction à la déformation (force de réaction en fonction de la distance de déformation ou distance parcourue en fonction d'une force de déformation). Un texturomètre est en fait un simple capteur de force. Il est constitué d'une sonde, fixée à un bras mobile, lequel est mis en mouvement afin d'entrer en contact avec le produit à caractériser.

De nombreuses sondes ayant différentes géométries (aiguilles, disques, cônes, cylindres, sphères) et différentes tailles ont été utilisées dans le domaine alimentaire pour caractériser tous types de produits, en effectuant notamment des tests de compression (Ravi et al., 2007), de pénétration (Brighenti et al., 2008), d'extrusion (S. -Y. Lee et al., 1999), ou de tension (Lu et al., 1998). Dès que la sonde touche l'échantillon, elle exerce une force sur celui-ci, et selon le principe de l'action-réaction, l'échantillon exerce une force sur la sonde. Et c'est cette force exercée sur la sonde qui est mesurée par le capteur de force et enregistrée. Le résultat de la mesure est un graphique représentant la force (exercée par l'échantillon sur la sonde) en fonction de la distance (parcourue par le bras mobile) ou en fonction du temps du test. Les paramètres généralement relevés sur les courbes sont des valeurs de force maximale positive, d'aire positive sous la courbe, de force maximale négative et d'aire négative sous la courbe. La force maximale positive correspond à la distance maximale parcourue par la sonde en contact avec l'échantillon et est généralement assimilée à un paramètre de fermeté ou dureté du produit. L'aire positive sous la courbe correspond au travail de la sonde pour effectuer le test, de pénétration ou la compression du produit par exemple, et est plutôt assimilée à un paramètre de consistance. Tandis que la force minimale négative, quand elle est collectée, correspond à un paramètre de cohésion du produit, et l'aire négative sous la courbe, correspondant au travail de retrait de la sonde de l'échantillon, est assimilée à un paramètre d'adhésivité, de collant ou d'indice de viscosité.

Bourne (1978) a mis au point un test connu sous le nom anglo-saxon de *Texture Profile Analysis* (TPA), test imitatif de la mastication de produits alimentaires, consistant en une

succession de deux cycles de compression permettant à partir de la courbe force=f(t) de collecter huit paramètres liés à la texture du produit. Cette approche, largement utilisée pour caractériser la texture de produits alimentaires variés (Meullenet et al., 1997; Drake et al., 1999; Fiszman & Damasio, 2000; Kealy, 2006; Di Monaco et al., 2008), avait comme objectif principal de corréler certains paramètres extraits de la courbe force-temps (Figure 17) à des descripteurs d'analyse sensorielle.

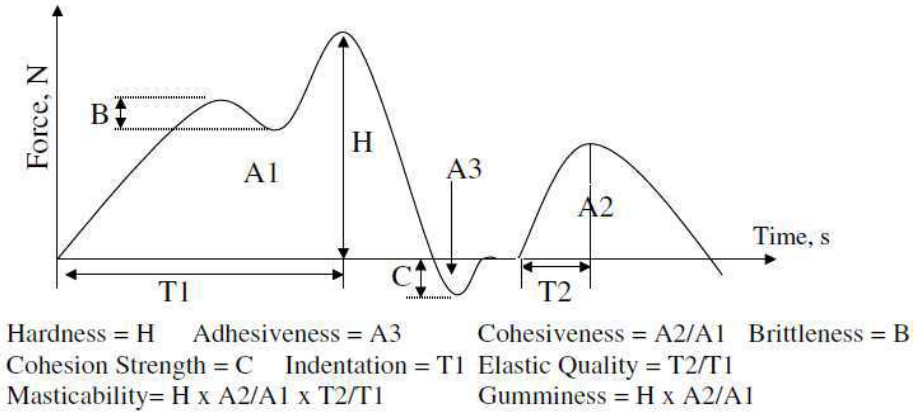


Figure 17. Courbe issue d'un test TPA présentant les différents paramètres de texture pouvant être obtenus (Kealy, 2006)

Bien que l'analyse instrumentale de la texture ait été au départ développée pour le domaine alimentaire, elle peut également permettre de caractériser mécaniquement les propriétés de texture des produits cosmétiques par la mise en place de nombreux tests, imitatifs ou non des gestes réalisés par les consommateurs lors de l'utilisation du produit.

2.2. Tests réalisés

Différents tests peuvent être effectués sur des produits cosmétiques, et les propriétés instrumentales de texture en découlant pourraient être à priori reliées à différentes propriétés sensorielles de texture. Différents auteurs (Roso & Brinet, 2004; Smewing & Jachowicz, 2007; Jachowicz & Smewing, 2008) se sont penchés sur la question et ont montré que l'analyse instrumentale de la texture permettrait d'optimiser le développement de produits, en anticipant notamment la perception des propriétés de texture éprouvées par les consommateurs lors de l'utilisation de produits cosmétiques.

Le Tableau 6 résume les principaux tests réalisés sur des produits cosmétiques, dont les paramètres déterminés par cette méthode peuvent être reliés aux propriétés sensorielles de texture, évaluées par exemple pendant la phase de *pick-up*.

Tableau 6. Caractérisation de la texture de produits cosmétiques réalisée à l'aide d'un texturomètre

Type de test	**Principe**	**Exemple d'étude**		
		Application	**Sondes utilisées**	**Paramètres déterminés**
Pénétration	Consiste à faire pénétrer une sonde dans le produit cosmétique et à mesurer la force nécessaire pour atteindre une certaine profondeur	Mesure de la dureté/fermeté d'une cire pour cheveux (Smewing & Jachowicz, 2007)	Sonde cylindrique ou sonde sphérique si la surface du produit n'est pas lisse	***Dureté/fermeté*** (force positive maximale requise pour pénétrer dans l'échantillon)
Compression	Mesure la résistance que présente le produit à la compression qui lui est appliquée. La contrainte appliquée est perpendiculaire à l'échantillon	Mesure de la consistance (fermeté) de gels aqueux et de crèmes (Roso & Brinet, 2004)	Sonde mi-sphérique	***Consistance*** (force positive maximale requise pour comprimer le produit)
TPA	Consiste à effectuer deux compressions successives	Caractérisation mécanique de préparations pharmaceutiques semi-solides de polymères, possédant des propriétés bioadhésives (Jones et al., 1996)	Sonde cylindrique	***Dureté*** (force positive maximale lors de la 1ère compression) ***Elasticité*** (vitesse à laquelle l'échantillon déformé reprend sa forme initiale après la suppression de la force ***Adhésivité*** (travail nécessaire pour décoller la sonde de l'échantillon : aire négative après la 1ère compression) ***Compressibilité*** (Aire positive

				sous la courbe correspondant à la 1ère compression)
Extrusion en retour	Le produit est contenu dans une cellule, et une pression lui est appliquée jusqu'à ce que la sonde pénètre dans le produit en étant totalement recouverte	Mesure de la consistance de shampooings (Smewing & Jachowicz, 2007)	Disque de compression	***Fermeté/dureté*** (force positive maximale) ***Consistance*** (aire positive sous la courbe) ***Cohésion*** (force négative maximale) ***Travail de cohésion*** (aire négative sous la courbe) (Figure 18)
Adhésion	La sonde est mise en contact avec la surface de l'échantillon, en appliquant une force fixée pendant un temps donné. La sonde est ensuite décollée du produit, et la force requise pour séparer les deux surfaces est mesurée	Mesure du caractère collant d'un gel, d'une cire pour cheveux (Smewing & Jachowicz, 2007)	Sonde cylindrique pour une surface plane, sphérique pour une surface courbe	***Collant*** (force positive maximale) ***Travail d'adhésion*** (aire positive sous la courbe représentant l'énergie requise pour séparer le produit de la sonde)
Tension	Consiste à mesurer la force nécessaire pour étirer un échantillon	Mesure des propriétés d'adhésion de crèmes et gels aqueux : comment le produit s'étire (effet filant ou retour élastique) et quelle quantité de produit reste sur la sonde (Roso & Brinet, 2004)	Sonde mi-sphérique	***Energie d'adhésion*** (aire sous la courbe représentant l'énergie nécessaire pour retirer la sonde de l'échantillon)

La Figure 18 ci-dessous présente un exemple de courbes obtenues pour deux formulations de type shampoing ayant subi un test d'extrusion en retour (Smewing & Jachowicz, 2007).

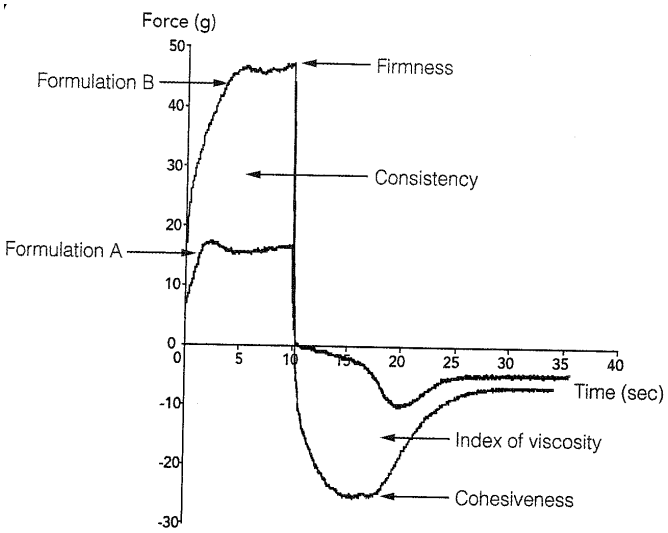


Figure 18. Courbes types obtenues pour deux shampoings avec un test d'extrusion en retour (Smewing & Jachowicz, 2007)

D'après Smewing&Jachowicz (2007), le test d'extrusion est une des méthodes les plus communes pour analyser l'effet d'ingrédients sur la consistance d'un shampoing. En effet, le texturomètre, à l'aide d'une fixation permettant une extrusion simple ou en retour, peut ainsi simuler la force requise par le consommateur pour extruder le produit de son contenant, et donne ainsi une analyse simple et objective de la texture de différentes formulations de shampoings. La force maximale positive, obtenue après environ 10 s de test (Figure 18), caractérise la fermeté ou la dureté d'un shampoing. L'aire positive sous la courbe correspond au mouvement de la sonde dans le produit et représente la consistance du produit ; ce paramètre est également relié à sa viscosité. La force maximale négative est nommée cohésivité ; plus cette force est négative, plus le produit est cohésif. Et l'aire négative sous la courbe est référée comme le travail de cohésion ; plus cette aire est importante, plus le produit résiste au retrait de la sonde et la retient dans le produit ; c'est également une indication de consistance/viscosité de l'échantillon.

3. Conclusion du chapitre

La rhéologie et l'analyse de texture sont des techniques de caractérisation des propriétés de texture des produits cosmétiques très utilisées. En fonction de l'application souhaitée, les propriétés rhéologiques des produits peuvent être très différentes. Par exemple, les laits pour le corps doivent présenter une très grande fluidité et une capacité d'étalement élevée ; tandis que les crèmes de jour sont souvent beaucoup plus consistantes, elles s'étalent assez facilement tout en gardant une certaine élasticité à l'étalement afin d'éviter les coulures. Ces deux types de produits doivent donc présenter des propriétés rhéologiques/mécaniques bien différentes. Une étude préliminaire de l'écoulement est donc généralement nécessaire pour connaître le comportement global du fluide. La valeur du seuil d'écoulement ainsi que l'indice de rhéofluidification donneront des informations précieuses, d'une part sur la préhension du fluide dans le pot ou la bouteille et d'autre part sur le confort à l'étalement.

De plus, il est intéressant de pouvoir caractériser le caractère plus ou moins solide ou visqueux d'une formulation. Par exemple, une crème de jour devra montrer un caractère solide élastique très marqué, afin d'apporter de la consistance à la formulation, de lui conférer une certaine « tenue », demandée par les consommateurs, afin d'éviter les coulures et d'apporter une résistance à l'étalement.

Enfin, l'analyse de texture permet de mettre en œuvre des tests imitatifs des gestes effectués par le consommateur. Cependant, peu d'études dans le domaine cosmétique ont réellement vérifié l'existence de corrélations avec la perception sensorielle. D'autre part, contrairement au domaine alimentaire, très peu d'études ont été consacrées à l'impact des différentes conditions expérimentales (types de tests, sondes, vitesses, contenants…) sur les propriétés mécaniques de texture de produits cosmétiques. Il serait donc intéressant d'effectuer une large caractérisation de la texture de produits cosmétiques en variant les différents tests et conditions expérimentales utilisées, afin d'en mesurer l'impact sur les propriétés de texture des produits. De plus, l'étude de corrélations entre propriétés rhéologiques et mécaniques pourrait être envisagée, afin d'analyser la complémentarité des tests rhéologiques et texturométriques sur les propriétés de texture collectées.

Ainsi, la rhéologie et l'analyse de texture permettent de caractériser en profondeur le comportement des fluides cosmétiques. Les propriétés mécaniques et rhéologiques collectées semblent à priori intimement liées aux propriétés sensorielles des produits cosmétiques. La partie suivante est donc consacrée aux études réalisées sur les possibilités

de corrélations entre descripteurs sensoriels et paramètres instrumentaux, et notamment sur les relations existant entre perceptions sensorielles et paramètres rhéologiques.

Chapitre 3 : Relations entre perceptions sensorielles et paramètres instrumentaux

Lors de la caractérisation sensorielle de la texture de produits cosmétiques par un groupe de sujets, il est essentiel que les mesures soient effectuées le plus objectivement possible, en suivant des protocoles stricts et précis, instrumentalisés. Le sujet peut alors être assimilé à un outil de mesure appliquant des forces de cisaillement au produit par inclinaison du contenant, en prélevant le produit, et en l'appliquant sur sa peau. Dans ces conditions, l'étude des relations existant entre la perception sensorielle et les données instrumentales pourrait permettre de mettre en évidence des modèles de prédictions du sensoriel par l'instrumental.

Dans le domaine alimentaire, de nombreuses études, ayant cet objectif, ont vu le jour, pour différents types de produits tel que le fromage, les confitures, les produits laitiers, les compotes, les dés de tomates, *etc.* (Hough et al., 1996; Issanchou et al., 1991; De Wijk et al., 2003; Tarea, 2005; S. -Y. Lee et al., 1999), tandis que celles-ci sont très rares dans le domaine cosmétique. En effet à notre connaissance, très peu d'études ont établi des relations entre les mesures sensorielles et les mesures instrumentales de produits cosmétiques, comme nous allons le mettre en évidence dans ce chapitre. La première partie présente les travaux s'étant focalisés sur les conditions rhéologiques soumises aux produits lors de leur évaluation sensorielle. Dans la deuxième partie, nous verrons que certains auteurs se sont intéressés à la corrélation entre propriétés rhéologiques et/ou mécaniques et perceptions sensorielles. Enfin, la dernière partie est consacrée aux mesures instrumentales plus originales *in vivo* des propriétés de surface de la peau après application de produits cosmétiques et leurs corrélations avec notamment la perception sensorielle résiduelle.

1. Détermination des conditions rhéologiques opérant lors de l'évaluation sensorielle d'un produit cosmétique

Sherman (1970) a souligné qu'avant qu'une corrélation puisse être faite entre mesures rhéologiques et évaluations sensorielles, le gradient de cisaillement appliqué doit être connu. Bien que cela puisse sembler évident, le comportement d'un produit non-newtonien à un gradient de cisaillement en particulier ne garantit pas son comportement à un autre gradient de cisaillement.

Dans une autre étude, (Sherman, 1972) pensait que le consommateur utilisait un gradient de cisaillement constant, en appliquant une crème ou une lotion. Et en utilisant la définition du taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = \frac{V}{d}$ avec V la vitesse de la main du consommateur durant l'application et d l'épaisseur de la couche de produit sur la surface de la peau), un rapide calcul de gradient de cisaillement peut être effectué, en approximant la vitesse d'application sur la peau et l'épaisseur de la couche de produit. Cependant, les sujets ne sont généralement pas très reproductibles. De plus, Barry et Meyer (1973) démontrèrent que la vitesse d'application augmentait lorsque la mobilité du produit augmentait (et par conséquent le gradient de cisaillement augmentait), et que l'épaisseur de la couche de produit sur la peau augmentait lorsque la dureté du produit augmentait (et par conséquent le gradient de cisaillement diminuait).

Barry et Grace (1972) ont développé une technique permettant de déterminer précisément le gradient de cisaillement créé lors de l'application d'une lotion ou d'une crème sur la peau, en s'affranchissant des suppositions pouvant être incorrectes de la vitesse d'application et de l'épaisseur du produit sur la peau. Un panel de 10 sujets a été sollicité pour évaluer la consistance (en termes de dureté, épaisseur, *etc.*) d'huiles newtoniennes de différentes viscosités, durant leur étalement. Les sujets ont ensuite testé 16 émulsions rhéofluidifiantes, spécialement choisies pour couvrir une large gamme de consistances observées pour des produits cosmétiques pour la peau. L'objectif était de déterminer quelle huile newtonienne se rapprochait le plus de chaque émulsion pendant l'étalement. Les courbes d'écoulement des huiles newtoniennes et des émulsions ont ensuite été tracées. Les conditions de cisaillement créées lors de l'application d'un produit cosmétique sur la peau sont situées approximativement à l'intersection des courbes d'écoulement de l'échantillon testé et du fluide newtonien jugé par le panel de même consistance. La Figure 19 montre un exemple de courbes obtenues. Le rectangle sur le graphe indique les conditions rhéologiques approximatives créées lors de l'application du produit sur la peau.

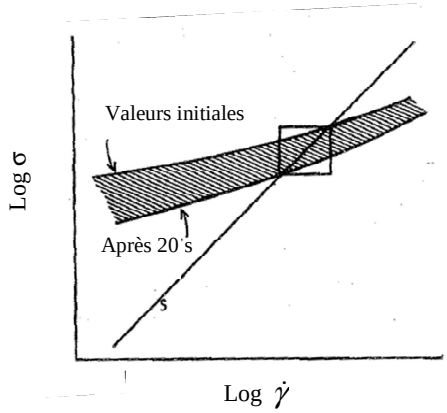


Figure 19. Courbes d'écoulement obtenues pour un fluide newtonien S, et une crème rhéofluidifiante, en mesurant la contrainte σ correspondante à chaque gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, immédiatement et 20 secondes après l'application du gradient (la durée de 20 secondes correspondant au temps moyen d'application sur la peau)

Une courbe maîtresse σ=f($\dot{\gamma}$) a été générée, représentant les conditions rhéologiques de cisaillement créées lors de l'application de produits rhéofluidifiants de différentes consistances, déterminées par cette technique. Elle est représentée sur la Figure 20.

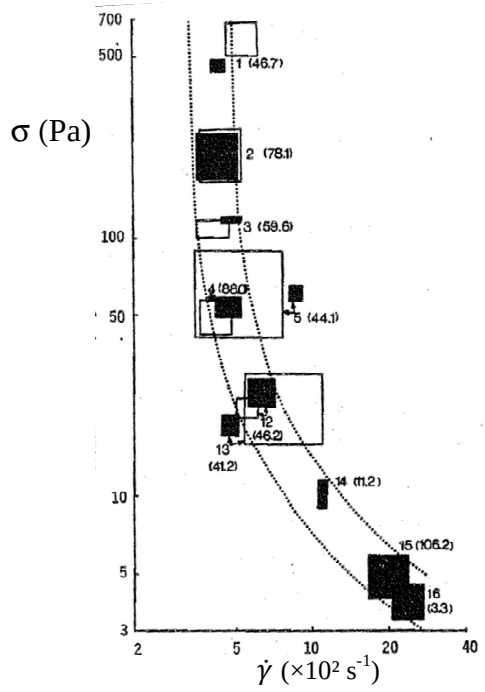


Figure 20. Courbe maîtresse des conditions rhéologiques ayant lieu lors de l'application de crèmes (1-5) ou laits (12-16) sur la peau

La courbe maîtresse est quasiment verticale aux faibles gradients de cisaillement (300-500 s^{-1}), indiquant que des matériaux plus consistants seront évalués par les consommateurs à un gradient de cisaillement relativement constant. L'étalement de produits plus fluides s'effectue à des gradients de cisaillement plus élevés et à de plus faibles contraintes.

La courbe maîtresse permet donc de reproduire au cours d'études instrumentales les mêmes conditions de cisaillement que celles créées lors de l'application d'un produit sur la peau. En effet, il suffit de tracer la courbe d'écoulement du produit à tester sur la courbe maîtresse, et l'intersection des deux courbes déterminera les conditions rhéologiques à utiliser. Cette étude est donc une première étape de corrélation de propriétés instrumentales avec des données sensorielles.

Certains auteurs (Brummer & Godersky, 1999; Wittern et al., 2001) ont revu l'étude effectuée par Barry et Grace (1972), car lorsqu'un produit cosmétique est appliqué sur la peau, différentes conditions rhéologiques surviennent au cours de son application, étant donné que l'épaisseur du produit diminue au fur et à mesure de sa pénétration dans la peau. Selon ces auteurs, la perception sensorielle au cours l'étalement est reliée aux propriétés d'écoulement du produit soumis à différentes contraintes, et n'est pas uniquement corrélée à la viscosité stationnaire à un gradient de cisaillement fixe. Selon eux, la sensation perçue lors de l'étalement du produit sur la peau est en réalité divisée en deux parties : l'une étant la sensation primaire, et l'autre la sensation secondaire, chacune corrélée avec des paramètres rhéologiques différents. La sensation tactile primaire (film épais) correspond aux sensations éprouvées au début de l'application, tandis que la sensation tactile secondaire (film fin) décrit les sensations à la fin de l'application, lorsque le produit a presque complètement pénétré dans la peau.

Or, pour évaluer la sensation tactile primaire par des mesures rhéologiques, ils ont montré qu'une courbe de viscosité dynamique était nécessaire. Dans leur étude réalisée sur des lotions H/E, la sensation primaire sur la peau a été corrélée avec la contrainte de cisaillement correspondant au début de l'écoulement, notée σ_{seuil}, et la valeur de viscosité associée, correspondant à un maximum sur la courbe, notée η_{max}. Le seuil de l'écoulement a été déterminé à l'aide d'un balayage en contraintes, réalisé avec un rhéomètre dynamique à contrainte imposée, tandis que les produits ont été évalués vis-à-vis de la sensation initiale qu'ils procuraient sur la peau au début de l'application, notés sur une échelle allant de 1 à 5 (très satisfait à insatisfait). Cette échelle est de type hédonique et englobe une multitude de paramètres. La corrélation des résultats sensoriels avec les valeurs de contrainte critique et de viscosité maximale donne la *« fenêtre des paramètres rhéologiques donnant une sensation primaire optimale »*. Les limites de cette fenêtre sont données par les valeurs rhéologiques (σ_{seuil}, η_{max}) des lotions légèrement supérieures et inférieures aux valeurs rhéologiques des produits ayant obtenus les meilleures évaluations sensorielles. La Figure 21 présente les

courbes d'écoulement obtenues pour différentes lotions, et la fenêtre des conditions rhéologiques procurant une sensation primaire optimale (rectangle).

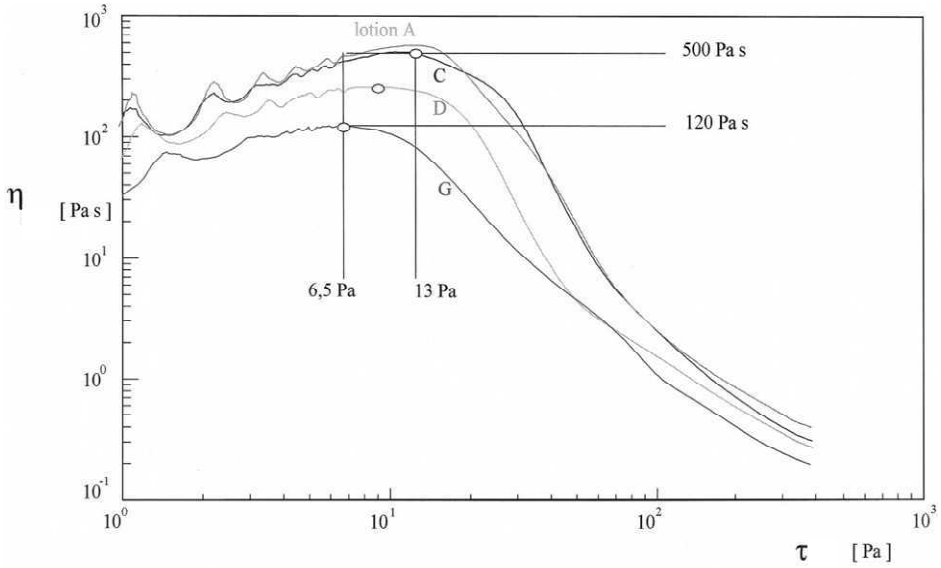


Figure 21. Courbes de viscosité en fonction de la contrainte pour des lotions H/E évaluées sensoriellement comme agréables (C et D) et comme désagréables (A et G) (Brummer & Godersky, 1999)

Ainsi, une lotion H/E procurant une sensation optimale sur la peau aura ses paramètres rhéologiques conformes à toutes les limites de la fenêtre présentée Figure 21. Cette étude, également effectuée sur des crèmes de type E/H, a montré qu'une gamme de viscosités et de contraintes seuils peut être déterminée pour différents types d'émulsions (E/H, H/E, E/H/E) et différents types de produits (laits, crèmes, gels, etc.), pouvant être corrélée à l'évaluation sensorielle de la sensation primaire sur la peau faite par un panel.

Quant à la sensation secondaire, celle-ci a été corrélée avec la viscosité stationnaire correspondant au gradient de cisaillement à la fin de l'application du produit sur la peau, comme l'avait déjà montré Barry et Grace dans leur étude (Barry & Grace, 1972). A la fin de l'application du produit, le gradient de cisaillement était approximativement égal à 5000 s^{-1} pour les lotions H/E et 500 s^{-1} pour les crèmes E/H de l'étude.

Ainsi, ces différents auteurs (Barry & Grace, 1972; Brummer & Godersky, 1999; Wittern et al., 2001) ont montré qu'il était possible d'obtenir les différentes conditions rhéologiques opérant lors de l'application d'un produit cosmétique sur la peau. Ces études constituent une première tentative de corrélation entre perceptions sensorielles et paramètres instrumentaux, bien que la perception sensorielle ait été évaluée sur une échelle hédonique, caractérisant la satisfaction du consommateur lors de l'étalement.

2. Corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques/mécaniques

Différents auteurs se sont intéressés aux relations existant entre mesures sensorielles et instrumentales. Le Tableau 7 présente une synthèse des différents articles rencontrés. Suivant les études, de très importantes différences existent au niveau de l'espace produit. En effet, le nombre de produits étudiés est compris entre 4 (Lukic et al., 2012a, b) et 85 (V. A. L. Wortel et al., 2005). Les produits étudiés sont également de différents types (émulsions H/E, E/H) pour différentes applications (laits pour le corps, laits solaires, crèmes pour le visage, crèmes pour les yeux, crèmes pour le corps), et peuvent être soit formulés, soit commerciaux. La plus grande diversité de produits a été rencontrée dans les études de V. A. L. Wortel et al. (2005) et Moravkova et Stern (2011).

Etonnamment, peu d'études mettent en œuvre des mesures mécaniques de la texture à l'aide d'un texturomètre. Seuls les auteurs Lukic et al. (2012a, b) ont utilisé un texturomètre TE 32 (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, U.K.) pour réaliser un test de pénétration à l'aide de la fixation A/BE back extrusion rig (consistant en un contenant cylindrique et un disque de compression permettant d'extruder le produit autour et par-dessus le disque) sur les 4 émulsions E/H de l'étude ; ils ont collecté 4 paramètres issus des courbes force-temps : fermeté, cohésion, consistance, et indice de viscosité (correspondant respectivement aux forces maximale et minimale, et aux aires positive et négative sous la courbe). En utilisant la corrélation de Spearman (basée sur les rangs des valeurs des paramètres), les descripteurs *épaisseur* et *fermeté* évalués par le panel sur les 4 émulsions ont été corrélés à la fermeté instrumentale, tandis que la propriété *glissant* a été corrélée à la consistance, la cohésion et l'indice de viscosité.

Ainsi, l'étude réalisée par Lukic et al. (2012a, b) a montré qu'un simple test de pénétration permettait d'obtenir des paramètres bien corrélés à trois propriétés sensorielles, évaluées avant et pendant application. Cette étude montre donc l'intérêt de l'utilisation d'un texturomètre pour corréler perceptions sensorielles et propriétés mécaniques de la texture, bien que l'étude présentée ait été réalisée seulement sur 4 émulsions E/H variant uniquement par un composant de la phase grasse.

Toutes les études relatées dans le Tableau 7, dont celles décrites précédemment, ont mis en œuvre des mesures rhéologiques fondamentales. La plupart des auteurs ont analysé les propriétés d'écoulement des produits (exceptés Wang et al. (1999)), et ont pu mettre en

évidence de bonnes corrélations avec des propriétés sensorielles. Par exemple, Suzuki et Watanabe (1971) ont montré que la *consistance* était corrélée à la valeur de contrainte à 44 s^{-1} et que l'*étalement* était corrélé à la viscosité plastique des émulsions. (Stern et al., 1997, 2002) ont également corrélé *l'étalement* de produits variés (laits et crèmes H/E et E/H) à une valeur de viscosité apparente, mesurée à un gradient de cisaillement de 600 s^{-1}. (Moravkova & Stern, 2011) ont corrélé la *difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille* et la *facilité d'étalement sur le dos de la main* à la viscosité apparente à 10 s^{-1} et au paramètre de consistance K. Tandis que Lukic et al. (2012a, b) ont corrélé la perception sensorielle *épaisseur* à la thixotropie des produits (mesurée comme l'aire entre les courbes d'écoulement obtenues par balayages croissant et décroissant de gradients de cisaillement), et le *glissant* aux valeurs de la viscosité à gradients de cisaillement nul et infini, η_0 et η_∞ respectivement.

Wang et al. (1999) et Lukic et al. (2012a, b) ont mis en œuvre des mesures rhéologiques oscillatoires en fréquence, mais n'ont pas pu relier ces mesures aux perceptions sensorielles des produits.

Les études de Wortel et al. (2005) et Dimuzio et al. (2005) sont celles présentant la plus grande variété de tests rhéologiques utilisés, puisque ces auteurs ont réalisé des mesures de fluage, des mesures de rhéologie oscillatoire en amplitude et des mesures d'écoulement. Ils ont également mis en œuvre de nombreuses analyses statistiques uni et multivariées (Analyse en Composantes Principales (ACP), régression multiple pas à pas et régression Partial Least Square) leur permettant de mettre en exergue de nombreuses très bonnes corrélations entre perceptions sensorielles et paramètres rhéologiques. Les différents outils statistiques utilisés sont détaillés dans la partie 2, chapitre 4 du mémoire. Dimuzio et al. (2005) ont mis en évidence cinq corrélations, dont trois multiparamétriques impliquant chacune des paramètres issus du test de fluage. Ces deux études ont clairement montré qu'une propriété sensorielle n'était pas forcément corrélée simplement à un unique paramètre rhéologique, du fait de l'aspect multidimensionnel de la texture à prendre en compte.

Tableau 7. Liste des études ayant mis en évidence des corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres rhéologiques/mécaniques pour des produits cosmétiques

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

2002	corps (8 H/E et 7 E/H)	mm), 22°C : - Balayage en gradients de cisaillement de 0 à 600 s^{-1} en 2 min, puis de 600 à 0 s^{-1} en 2 min également : mesure de l'*aire de la boucle d'hystérèse (thixotropie)*, de la *viscosité apparente* $\eta(600\ s^{-1})$	*sur le dos de la main, et brillance du film* corrélés à $\eta(600\ s^{-1})$ mais pas de prédiction possible (R^2 trop faibles)	corrélations de Pearson
Parente et al., 2005	8 émollients	➔ Mesure de la *viscosité* à l'aide d'un viscosimètre de Brookfield LVT, (aiguille n°1, 60 rpm) ➔ Mesure par stalagmométrie de la t*ension de surface* ➔ Mesure par action de la gravité de l'*étalement*: mesure de deux diamètres perpendiculaires, correspondant à la surface occupée par l'émollient, ½ et 1 min après avoir fait couler 500 µL de produit le long d'un récipient	*Brillance, résidu et huileux* corrélés à la tension de surface et à l'étalement à ½ et 1 min *Difficulté d'étalement, collant, douceur et glissant* corrélés à la viscosité des émollients	Analyse en composantes principales (ACP) et régression Partial Least Square (PLS)
V. A. L. Wortel et al., 2005	85 émulsions commerciales et formulées	➔ Rhéomètre Physica UDS 200 ; géométrie cône-plan 2° (diamètre 5cm) - Balayage de gradients de cisaillement à 29°C, de 0 à 500 s^{-1} avec 180 points (0,5 s/point) et de 500 à 0 s^{-1} avec 240 points (2 s/point) : mesure de la contrainte seuil σ_{seuil}, de la viscosité plastique η_{pl} - Balayage en déformations à 1 Hz à 29°C : mesure du DLVE, G', G'', tan δ et viscosité dynamique η' en fonction de la déformation - Fluage effectué à une contrainte fixée pendant 120s, puis recouvrance pendant 120 s, à 25°C : obtention d'une contrainte critique σ_{crit}, de η_0, η_∞,	*Cohésion* prédite par la valeur de viscosité dynamique η' à la fin du DLVE et par la contrainte seuil σ_{seuil} issue du test d'écoulement	ACP, régression pas à pas, régression PLS, validation simple
Dimuzio et al., 2005	6 émulsions H/E	➔ Rhéomètre AR 1000, géométrie plan-plan (diamètre 40 mm), 25°C -Ecoulement en 2 étapes : balayage en contraintes de 10 à 100 Pa et balayage en gradients de cisaillement de 1 à 1000 s^{-1} - Balayage en contraintes de 0,1 à 200 Pa à une fréquence de 1 Hz - Fluage effectué à une contrainte fixée du DLVE pendant 30 min, puis recouvrance pendant 90 min. *44 paramètres rhéologiques collectés.*	*Fermeté* corrélée à la viscosité à cisaillement nul (fluage) ; *étalement* corrélé à un temps de relaxation (fluage) + $\sigma_{G'=G''}$ (balayage en contraintes) ; *cohésion* corrélée au point de croisement G'=G'' (balayage en contraintes) ; *cohésion* corrélée à la complaisance d'équilibre (fluage) + viscosité à 2 s^{-1} ; *intégrité de forme* corrélée à un temps de relaxation (fluage) + déformation minimale (fluage)	Méthodes statistiques univariées et multivariées de corrélations et régressions

(Moravkova & Stern, 2011)	31 émulsions H/E et E/H (laits et crèmes)	➔ Rhéomètre Haake RS300, utilisation de 2 géométries cône-plan : C60/2° pour les laits pour le corps et crèmes pour le visage et C35/Ti 1° pour les laits solaires et crèmes pour les yeux : - Balayage en gradients de cisaillements de 0 à 600 s^{-1}en 1 min, puis de 600 à 0 s^{-1} en 1 min à 25°C. Modélisation par la loi de puissance pour les laits et par Herschel-Bulkley pour les crèmes : obtention du *paramètre de consistance K*, de l'*indice de viscosité p* et de la *viscosité apparente* η_a *(viscosité à 10* s^{-1}) pour les laits *;* obtention de la *viscosité plastique* η_{pl}, de la *contrainte seuil* σ_{seuil} et de l'*indice de viscosité n* pour les crèmes	*Difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille* prédit par η_a (coefficient de corrélation r_p=0,91) ; nombreuses autres corrélations significatives (P=0,05) mais pas assez élevées pour permettre une prédiction des propriétés sensorielles. Par exemple, *Difficulté de prélèvement d'un lait de sa bouteille* corrélé au paramètre de consistance K (r_p=0,57) ; *facilité d'étalement sur le dos de la main* corrélé avec K (r_p=-0,75) et η_a (r_p=-0,72)	Matrices de corrélations de Pearson
(Lukic, Jaksic, Krstonosic, Cekic, et al., 2012; Lukic, Jaksic, Krstonosic, Dokic, et al., 2012)	4 émulsions E/H variant par l'émollient incorporé	➔ Mesure de la taille des gouttes des émulsions à l'aide d'un microscope Olympus BX50 ➔ Rhéomètre Haake RS600, géométrie cône-plan C60/1Ti (diamètre 40 mm), tests réalisés à 20±0,1 °C - Balayage en gradients de cisaillement de 0 à 40 s^{-1}, puis de 40 à 0 s^{-1} en 60 s chacun : mesure de l'*aire de la boucle d'hystérèse (thixotropie), viscosités maximale (*η_0*) et minimale (*η_∞*)* - Balayage en contraintes de 0,01 à 100 Pa à 1Hz : mesure de *contraintes seuils (*σ_{seuil}*)* et du *DLVE* - Balayage en fréquences de 0,1 à 10 Hz à 1 Pa : mesures de *G', G'' et tan* δ, et de la *viscosité complexe* ➔ Texturomètre TE32, A/BE back extrusion rig, 20±0,1 °C et 32±0,1 °C - Test de pénétration, effectué dans un pot de 50 mm de diamètre rempli de crème à 75%, avec le disque de 45 mm de diamètre, à 2 mm/s sur 25 mm de profondeur : mesure de la *fermeté*, la *consistance*, la *cohésion* et l'*indice de viscosité*	*Epaisseur* corrélée à la thixotropie, à la contrainte seuil et à la fermeté ; *glissant* corrélé à η_0 et η_∞, à G' et G'', à la consistance, à la cohésion et à l'indice de viscosité ; *Fermeté*, *facilité de prélever le produit du pot*, et *facilité d'étalement* sont reliés à la fermeté instrumentale mesurée au texturomètre, à la viscosité, à la thixotropie et à la contrainte seuil ;	Matrices de corrélations de Spearman (comparaisons de classements)

En conclusion, ces différentes études ont prouvé l'existence de corrélations entre perceptions sensorielles et paramètres rhéologiques/mécaniques. Cependant, peu des corrélations établies ont permis réellement d'établir des modèles de prédiction de la propriété sensorielle étudiée. Les relations entre propriétés sensorielles et instrumentales ont été généralement mises en évidence par comparaisons de rangs, ou calculs de coefficients de corrélations (Pearson ou Spearman). Seules deux études ont montré une possibilité de prédiction de propriétés sensorielles. Wortel et al. (2005) ont mis en place un modèle de prédiction de la propriété sensorielle *cohésion* par la mesure combinée des paramètres de viscosité dynamique évaluée à la fin du DLVE (test oscillatoire en contrainte) et de contrainte seuil (test d'écoulement). Ce modèle établi sur 85 émulsions a été testé sur 10 nouvelles formulations et validé. (Moravkova & Stern, 2011) ont montré que la *difficulté de prélèvement d'un lait/lotion de sa bouteille* pouvait être prédite par la viscosité apparente η_a (viscosité à 10 s^{-1}), le coefficient de Pearson r_p entre les deux paramètres étant très élevé (r_p=0,91).

De plus, la méthode SDA, prenant en compte les principes physiques sous-jacents aux conditions des protocoles d'évaluation mis en œuvre, a été utilisée avec succès pour établir certaines corrélations et prédictions (Dimuzio et al., 2005; V. A. L. Wortel et al., 2005). Ceci confirme l'intérêt d'utiliser cette démarche d'évaluation des propriétés sensorielles. Tandis que d'un point de vue rhéologique, il a généralement été nécessaire de combiner plusieurs types de tests. Toutefois, les propriétés rhéologiques et mécaniques ont été corrélées principalement aux descripteurs évalués pendant les phases de pick-up et rub-out, comme la *fermeté,* la *consistance* ou l'*étalement.* Les descripteurs concernant l'apparence résiduelle après application, par exemple, restent apparemment difficiles à prédire par la mesure de paramètres rhéologiques ou mécaniques. La partie suivante présente les études ayant mis en œuvre d'autres types de méthodes instrumentales en vue de d'essayer de montrer l'existence de corrélations avec des perceptions sensorielles de la texture après application.

3. Corrélations entre propriétés sensorielles après application et mesures instrumentales

3.1. Mesures du frottement à la surface de la peau

L'application de produits cosmétiques sur la peau induit des changements visuels et tactiles importants à la surface de la peau. La perception tactile induit un contact et un mouvement du bout des doigts sur la surface de la peau. Or, le mouvement relatif des deux surfaces est

restreint par le frottement. Ainsi, le frottement sur la peau joue un rôle important dans l'évaluation des propriétés de texture des produits cosmétiques. Différents auteurs ont donc voulu mesuré de façon quantitative le frottement sur la peau, après application de divers ingrédients ou produits cosmétiques.

Le frottement à la surface de la peau peut être évalué en déterminant le coefficient de frottement lors du glissement d'une surface contre la peau. Il a été montré que le coefficient de frottement augmente avec l'hydratation de la couche cornée de la peau, reflétant l'hydratation de la peau (El-Shimi, 1977). Par contre, l'application de produits lubrifiants sur la peau diminue son coefficient de friction ; ces produits donnent un caractère glissant, généralement perçu par le consommateur comme le caractère *gras*. Il est également possible de combiner ces deux effets, en utilisant un agent occlusif gras comme la vaseline. Initialement, le coefficient de friction diminuera, dû aux propriétés lubrifiantes de la vaseline, puis le coefficient augmentera (bien au-delà de sa valeur initiale), à cause de l'augmentation de l'hydratation de la peau grâce à l'effet occlusif du produit.

Nacht et al. (1981) ont montré que le caractère *gras*, évalué sensoriellement par le toucher de la surface de la peau après application d'un émollient, était corrélé à la mesure instrumentale du coefficient de friction de la peau. Pour cela, ils ont utilisé un appareil de mesure de la friction, permettant d'évaluer quantitativement et *in vivo* les variations du coefficient de friction, suite à l'utilisation d'un produit cosmétique. Ils ont montré que ces changements étaient inversement proportionnels à l'évolution du caractère *gras*, évalué après application d'un produit cosmétique, avec un coefficient de corrélation très élevé de 0,995. L'appareil utilisé est portatif, il est tenu à la main. Il se compose d'une roue à ressort en téflon, entraînée par un moteur à pile de précision, et qui développe un couple élevé à basse vitesse. La résistance de frottement à la rotation, induite par la surface contre laquelle la roue est pressée, est enregistrée sur un compteur directement calibré pour mesurer le coefficient de frottement. Une photo de l'instrument est donnée sur la Figure 22.

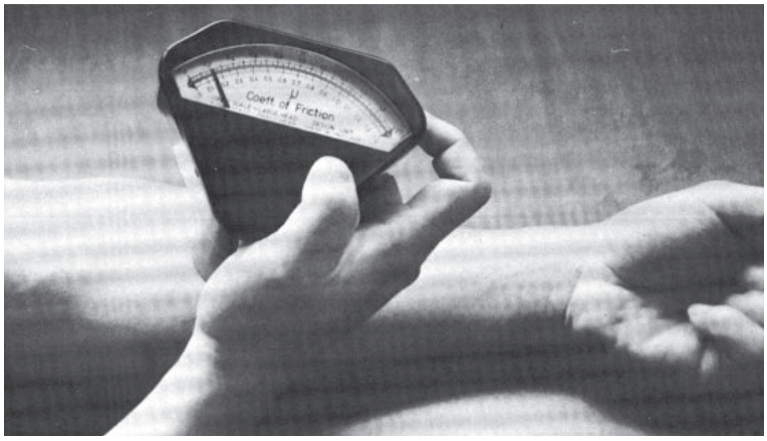


Figure 22. Appareil de mesure du coefficient de frottement appliqué sur l'intérieur de l'avant-bras (Nacht et al., 1981)

Ainsi, suivre l'évolution du coefficient de friction de la peau après application de différents produits permet de prédire notamment la propriété sensorielle *gras* après application des produits étudiés.

Loden et al. (1992) ont également mis en évidence une corrélation entre mesures instrumentale et sensorielle du frottement, après application de différentes crèmes hydratantes sur la peau. Cinq crèmes hydratantes, comprenant divers types et quantités d'huiles, d'humectants et d'émulsifiants, ont été évaluées sensoriellement et instrumentalement sur la propriété de frottement. La mesure instrumentale du frottement a été réalisée à l'aide d'une sonde munie d'une plaque en acier oscillante, permettant des mesures objectives de frottement lors d'un mouvement de glissement sur une surface. La sonde est appliquée perpendiculairement à la surface et le frottement est mesuré avec une force normale de 0,1 N. L'analyse sensorielle du frottement a été effectuée après avoir étalé et fait pénétrer la crème dans la peau, du bout des doigts. *La facilité de bouger le bout des doigts sur la peau pendant dix secondes* a été évaluée comme la propriété sensorielle de frottement. L'intensité de celle-ci a été notée sur une échelle continue de 15 cm immédiatement après l'application des crèmes et toutes les cinq minutes pendant quinze minutes. Les sujets nettoyaient leurs doigts entre chaque évaluation.

Les différentes méthodes d'évaluation ont donné des résultats comparables. Pendant l'application des produits, les résultats sensoriels et instrumentaux ont montré une diminution de la résistance au frottement sur la peau. De même, les deux méthodes ont montré que le classement des crèmes par rapport au frottement induit pendant l'application correspondait au classement des crèmes par rapport à leur viscosité. Ce résultat indique que la résistance au frottement pendant l'application des crèmes dépend de leur viscosité. Après l'application, la

résistance au frottement des différentes crèmes a progressivement augmenté, dû à l'évaporation des composés volatiles, sauf pour la crème composée d'une forte concentration en huile. Celle-ci a d'ailleurs été notée comme laissant une sensation sur la peau beaucoup trop glissante, 15 minutes après l'application. Cette observation appuie les résultats montrés lors d'une étude précédente (Nacht et al., 1981), disant que plus un produit est perçu comme *gras*, plus son coefficient de frottement sera faible. D'autre part, la crème considérée comme étant un excellent hydratant (contenant 10% d'urée) a obtenu la plus grande valeur de frottement après évaporation des composés volatiles. Ainsi, une peau hydratée montre une résistance au frottement plus élevée qu'une peau neutre ; les valeurs de frottement obtenues pourraient donc être de très bons indicateurs des propriétés hydratantes des différentes crèmes.

3.2. Mesure de l'hydratation de la peau

Les produits hydratants ont pour fonction de maintenir le degré d'hydratation du stratum corneum (couche superficielle de l'épiderme) à un niveau optimal (Potts, 1986). Lorsqu'il est déshydraté, le stratum corneum perd son élasticité, il devient rigide et cassant. La peau est alors perçue comme rugueuse, friable et est qualifiée de sèche. Les produits hydratants ont comme fonctionnalité de prévenir cette déshydratation en augmentant la teneur en eau du stratum corneum, possible grâce à différents types d'ingrédients présents dans ces produits : les agents occlusifs vont former un film imperméable à la surface de la peau lors de l'application du produit, et les agents humectants, pénétrant à l'intérieur du stratum corneum, retiennent les molécules d'eau grâce à leur pouvoir hygroscopique (ayant une forte affinité pour l'eau) (Sidhvananda et al., 1993).

Le pouvoir hydratant d'une crème peut être mesuré instrumentalement de manière quantitative par divers moyens, les principaux sont présentés ci-dessous :

- Mesure de la Perte Insensible en Eau (PIE) à l'aide d'un vapomètre® ou tewamètre® : méthode non invasive pour évaluer la fonction barrière cutanée du stratum corneum. Elle caractérise l'évaporation de l'eau contenue dans la peau ; plus la barrière cutanée est abîmée, plus l'eau s'évapore facilement.
- Mesure des propriétés électriques de la peau par capacitance cutanée (CC) à l'aide d'un cornéomètre®, caractérisant la quantité d'eau présent dans le stratum corneum.

- Mesure des propriétés mécaniques (viscoélastiques) de la peau à l'aide d'un cutomètre® : mesure de la déformation d'une zone cutanée soumise à une contrainte de succion et son pouvoir de récupération.
- Mesure de la quantité de lipides présents à la surface de la peau à l'aide d'un sébumètre®.

Certains auteurs comme Wang et al. (1999) et Lukic et al. (2012a) se sont intéressés aux crèmes hydratantes, dans le but de comparer leurs propriétés sensorielles de texture évaluées par un panel et leur pouvoir hydratant mesuré *in vivo* par des techniques instrumentales.

Wang et al. (1999) ont étudié 12 crèmes hydratantes prototypes de composition globale identique mais différenciées seulement par leur teneur en 3 polymères distincts, chacun à 4 concentration différentes. Les paramètres PIE et CC de la peau ont été mesurés en fonction du temps, après application des produits. 14 descripteurs sensoriels ont également été évalués par un panel avant, pendant et après application des produits sur la peau. Tandis que Lukic et al. (2012a) ont étudié 4 émulsions E/H, différant par un seul composant de la phase grasse. L'efficacité d'hydratation des crèmes a été évaluée en mesurant les paramètres PIE et CC, l'élasticité de la peau, et la quantité de lipides présents à la surface de la peau après application des différentes crèmes, en utilisant un Cutomètre® MPA 580 (intégrant un Cornéomètre® CM825 et un Sébumètre® SM815) et un Tewamètre® TM210 (Courage-Khasaka, Cologne, Allemagne). L'analyse sensorielle a été réalisée en suivant la norme (ASTM Standard E1490-03, 2003) et a permis de définir et d'évaluer 16 descripteurs durant les phases d'apparence, de pick-up, de rub-out et d'apparence résiduelle.

Ces études ont révélé que les descripteurs évalués directement ou 10 min après application des crèmes sur la peau, comme le *collant*, le *glissant*, les caractères *gras* et *huileux* ou la *quantité de résidu* seraient d'avantage liés au pouvoir hydratant des crèmes, que des descripteurs évalués pendant la phase de pick-up par exemple. Cependant, ces deux études n'ont permis d'établir aucune relation existant entre les différents descripteurs évalués et la mesure instrumentale *in vivo* de l'efficacité d'hydratation des crèmes.

D'autre part, Wiechers (1999) s'est intéressé au pouvoir hydratant non pas de produits finis, mais d'ingrédients cosmétiques ; 46 émollients et émulsifiants ont été évalués sur leur capacité à hydrater la peau, d'un point de vue sensoriel et d'un point de vue instrumental en mesurant la capacitance cutanée de la peau après application des ingrédients à l'aide d'un cornéomètre CM 820 (Courage-Khazaka, Cologne, Allemagne). L'analyse sensorielle a été

effectuée sur 31 descripteurs évalués avant, pendant et après application des ingrédients. Deux de ces descripteurs étaient directement reliés aux mesures de CC des produits, nommés *hydratation pendant l'application* et *hydratation après application*. Le premier a été défini comme la « mesure pour laquelle le produit induit une sensation d'hydratation de la peau et absorbe l'humidité durant l'application », tandis que le second a été défini comme la « mesure pour laquelle le produit laisse une sensation d'hydratation de la peau et absorbe l'humidité après application ». Étonnamment, aucune autre corrélation n'a pu être mise en évidence entre les évaluations sensorielle et cliniques du pouvoir hydratant des produits.

Ces trois études montrent ainsi qu'il n'est pas si évident de relier des mesures instrumentales *in vivo* de l'efficacité d'hydratation de produits ou d'ingrédients cosmétiques aux perceptions sensorielles de leur texture.

Conclusion générale

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en avant plusieurs points clés précieux pour l'étude envisagée. Tout d'abord, la perception sensorielle de la texture n'est possible que par l'intégration de nombreux stimuli, prenant en compte la complexité et la mutidimensionnalité de la texture des émulsions cosmétiques. L'analyse sensorielle descriptive, par la mise en œuvre du profil conventionnel, est la méthode standard utilisée pour caractériser qualitativement et quantitativement les propriétés sensorielles de texture. Deux techniques, les méthodes QDA et SDA, sont couramment employées. Avec la méthode SDA, le développement de la terminologie est basé sur de solides principes physiques sous-jacents aux protocoles d'évaluation mis en place. De plus, de nombreuses références physiques sont utilisées pour l'évaluation de chaque descripteur, permettant notamment de diminuer la variabilité interpanélistes. L'être humain est ainsi considéré comme un outil instrumental fiable et précis, permettant d'appréhender la perception sensorielle de la texture de produits cosmétiques dans sa globalité.

La seconde partie de cette synthèse bibliographique a été consacrée à l'étude des propriétés rhéologiques et mécaniques des émulsions cosmétiques. Les propriétés d'écoulement des émulsions cosmétiques, ainsi que leurs propriétés viscoélastiques, mises en évidence par des tests de rhéométrie rotative, des tests de fluage et des tests d'oscillations, permettent de caractériser les produits sous diverses sollicitations, comparables notamment à celles effectuées lors du prélèvement des produits de leurs contenants par les consommateurs ou de leur application sur la peau.

Enfin, la dernière partie présente les différents travaux, réalisés sur des formulations cosmétiques, ayant tenté d'établir des corrélations entre perceptions sensorielles et mesures instrumentales. Un certain nombre de corrélations, mettant en œuvre principalement des mesures rhéologiques, a pu être mis en évidence entre propriétés sensorielles et instrumentales. L'analyse de texture, peu explorée dans le domaine cosmétique, semble être un outil intéressant à développer pour appréhender les propriétés sensorielles.

Cependant, les études se limitent généralement à une simple observation des corrélations, sans possibilité de prédiction des descripteurs sensoriels. Ces travaux ont montré l'intérêt notamment industriel que représenterait la possibilité de prédire la perception sensorielle de produits cosmétiques par des mesures instrumentales.

La problématique de ce travail de thèse est donc double :

- Caractériser de manière précise les propriétés rhéologiques, mécaniques et sensorielles de différentes formulations cosmétiques présentant des textures variées

- Mettre en place un outil de prédiction de la perception sensorielle de la texture de crèmes cosmétiques par des mesures instrumentales simples et rapides à mettre en œuvre.

Pour répondre à ces objectifs, le travail de thèse s'est divisé en plusieurs parties. La première étape a consisté à formuler des émulsions H/E de type crèmes cosmétiques présentant une grande diversité de texture. Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'influence d'un ingrédient particulier, l'agent texturant, sur les propriétés de texture conférées aux crèmes. 8 polymères hydrophiles, d'origine naturelle, semi-synthétique ou synthétique, ont été étudiés. Ainsi, 8 émulsions H/E de composition globale identique, mais différenciées seulement par la nature de l'agent texturant, incorporé à une concentration fixée égale à 1 % massique, ont été formulées. De plus, une émulsion H/E dite « contrôle », de même composition mais sans agent texturant a également été formulée. L'objectif était de pouvoir étudier la contribution de chaque polymère aux propriétés de texture des produits finis.

Après avoir optimisé le protocole de formulation et étudié la stabilité des émulsions dans le temps, une méthodologie d'analyse sensorielle de la texture des crèmes a été développée. En se basant sur la méthode SDA, des descripteurs, permettant de discriminer au mieux la texture des différentes émulsions, ont été sélectionnés, accompagnés de définitions et de protocoles stricts et précis d'évaluation, et une liste de référents comme aides à la notation, a été élaborée. L'entraînement et l'évaluation des produits par le panel, recruté parmi les employés de l'université du Havre, s'en est suivi.

Dans le même temps, une caractérisation poussée des propriétés rhéologiques et mécaniques des crèmes a été réalisée. Leurs propriétés rhéologiques d'écoulement, ainsi que leurs propriétés viscoélastiques ont été mesurées par des tests aux faibles et fortes déformations, et par des tests de fluage. Les propriétés mécaniques des produits ont été analysées à l'aide d'un texturomètre. L'objectif était de mettre en place des tests imitatifs des protocoles d'évaluation sensoriels, mais également d'étudier l'influence des différentes conditions expérimentales sur les paramètres de texture collectés. Pour cela, différents tests de pénétration, de compression, d'extrusion, de tension et d'étalement ont été mis en place.

Enfin, l'établissement de modèles de prédiction de la perception sensorielle de la texture de nos produits a été réalisée en utilisant des outils statistiques uni et multivariés. Différentes méthodes de régression (régressions linéaire simple, linéaire multiple pas à pas et PLS) ont été utilisées. La dernière étape du travail a consisté à valider certains modèles de prédictions mis en place, par une technique statistique de validation croisée à k-segments. Pour cela, des produits cosmétiques commerciaux de type émulsions H/E mais aussi E/H, choisis pour leur diversité de texture, ont été ajoutés à notre échantillon produits et analysés sensoriellement et instrumentalement. L'étape de validation a permis de tester la robustesse et l'efficacité des modèles de prédictions établis.

Partie 2 :Matériel et méthodes de caractérisation

CHAPITRE 1 - MATERIEL..... 97

CHAPITRE 2 - ANALYSE SENSORIELLE 107

CHAPITRE 3 – CARACTERISATION INSTRUMENTALE DES EMULSIONS..... 116

CHAPITRE 4 – OUTILS STATISTIQUES 134

Chapitre 1 - Matériel

1. Polymères utilisés

L'objectif de cette étude a été de caractériser sensoriellement et instrumentalement les propriétés de texture particulières d'émulsions huile-dans-eau (H/E), de type crème ou lait cosmétique. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un ingrédient particulier : l'agent texturant. Les polymères hydrophiles sont très largement utilisés dans les émulsions cosmétiques en tant qu'agents épaississants, gélifiants, mais aussi en tant que stabilisants, émulsifiants, ou émollients (Lochhead, 2007; Muguet, 2006). Notre but étant d'obtenir des textures de crèmes très différentes, notre choix s'est porté sur des polymères d'origine naturelle, semi-synthétique et synthétique couramment utilisés dans le domaine cosmétique. Depuis quelques années, le laboratoire URCOM (EA 3221, FR CNRS 3038) s'est doté d'une expertise dans le domaine de la physicochimie des polymères naturels en solution, et en particulier de la gomme xanthane et des galactomannanes. Nous avons ainsi sélectionné 8 polymères dont une gomme xanthane et deux galactomannanes, deux dérivés cellulosiques et également trois polymères synthétiques, tous de grade cosmétique, répertoriés dans le Tableau 8 ci-dessous. A chaque polymère est associé un code qui sera utilisé dans le reste de l'étude pour faciliter la discussion.

Tableau 8. Liste des polymères utilisés

Nom INCI	Nom commercial	Code	Fournisseur
Ammonium acryloyldimethyltaurate / VP copolymer	Aristoflex AVC	AADMT-co-VP	Clariant
Ceratonia siliqua gum	Caroube	Caroub	Degussa
Hydroxyethyl cellulose	Natrosol 250 HHBR	HE cellulose	Hercules
Hydroxypropyl guar	Jaguar HP 105	HP guar	Rhodia
Hydroxypropylmethyl cellulose	Methocel E4M QG	HPM cellulose	Dow Chemical
Polyacrylamide (and) C13-14 isoparaffin (and) laureth-7	Sepigel 305	PA	Seppic
Carbomer	Carbopol ultrez 10	PAA	Lubrizol
Xanthan gum	Rhodicare T	Xanthan	Rhodia

INCI: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients

Les huit polymères utilisés sont détaillés ci-dessous, notamment en termes de structure, de mode d'obtention, de propriétés rhéologiques en solution, etc.

1.1. Ammoniumacryloyldimethyltaurate / VP copolymer

L'ammonium Acryloyldimethyltaurate / VP copolymer est un polymère synthétique, dérivé de l'acide sulfonique et obtenu par copolymérisation de l'acide acrylamido methylpropanesulfonique avec la vinylpyrrolidone en présence d'un agent de réticulation.

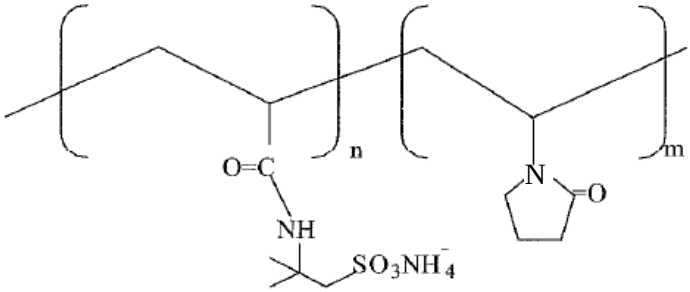


Figure 23. Structure de l' Ammonium acryloyldimethyltaurate / VP copolymer (Muguet, 2006)

L'Aristoflex AVC se présente sous forme d'une poudre blanche. Le pH d'une solution aqueuse à 1% massique est entre 4 et 6, et sa viscosité comprise entre 48000 et 65000 mPa.s. C'est un agent gélifiant utilisé dans les produits de soin de la peau. Etant un poly électrolyte, ce polymère est très sensible aux électrolytes, aux tensioactifs anioniques et présente des incompatibilités avec tous les dérivés cationiques avec lesquels il forme des complexes insolubles (Clarke, 1993) ; il n'est donc pas utilisé pour épaissir les shampooings, les gels de douche ou autres systèmes contenant une importante quantité de sels.

L'Aristoflex AVC peut être utilisé à chaud et à froid pour la formulation d'émulsions H/E et est généralement ajouté dans la phase grasse.

1.2. Carbomer

Le carbomer est un homopolymère de l'acide acrylique.

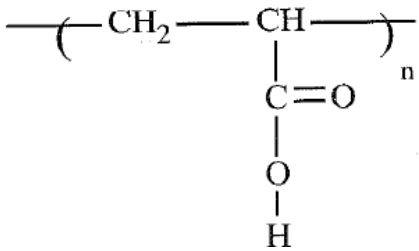


Figure 24. Structure du carbomer (Muguet, 2006)

Le Carbopol Ultrez 10 est non neutralisé et se présente sous forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau. C'est un agent gélifiant capable de former des gels très visqueux pour de faibles concentrations en polymère.Une solution aqueuse à 0,5% massique à un pH compris

entre 7,3 et 7,8 a une viscosité comprise entre 45000 et 65000 mPa.s. Afin d'obtenir sa gélification, il est nécessaire de neutraliser les fonctions acides greffées sur la chaîne polymérique à l'aide d'une base. Les chaînes macromoléculaires assimilables à des grains se déroulent en solution par répulsions électrostatiques. Les grains ainsi gonflés forment des microgels locaux. L'assemblage et l'empilement de tous ces microgels constituent le gel (Muguet, 2006).

Les concentrations usuelles utilisées dans les émulsions cosmétiques sont de l'ordre de 0,1 à 1%. Comme pour l'Aristoflex AVC, ce polymère est sensible aux sels et n'est pas utilisé pour la formulation de shampooings.

1.3. Ceratonia siliqua gum

La gomme de caroube (ceratonia siliqua gum) est obtenue par broyage de l'albumen des graines de *Ceratonia Siliqua* ou caroubier (origine géographique : bassin méditerranéen). C'est un polysaccharide linéaire branché non chargé appartenant à la famille des galactomannanes de masse molaire de l'ordre de 310 000 $g.mol^{-1}$(Brigand, 1972). La chaîne principale est constituée par l'enchaînement d'un motif composé de résidus β-D-mannose sur lesquels se trouve greffée une unité α-D-galactose (rapport galactose/mannose = ¼).

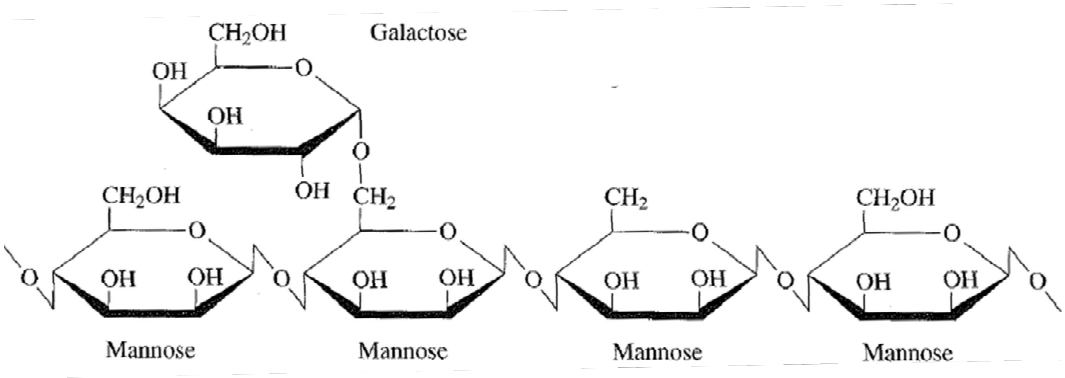


Figure 25. Structure de la caroube (Muguet, 2006)

En raison du faible nombre de groupements latéraux greffés, les molécules linéaires sont assez imbriquées les unes dans les autres, si bien qu'à froid la solvatation est rendue difficile. La solvatation de la gomme dans l'eau est obtenue par traitement thermique à une température voisine de 85°C. Les concentrations usuelles pour des émulsions cosmétiques H/E sont de l'ordre de 0,1 à 1%. La gomme de caroube est un épaississant et non un gélifiant. La présence des segments substitués par les unités galactose provoque un encombrement stérique qui gêne le rapprochement des chaînes de polymère et empêche la formation d'un réseau

tridimensionnel. Utilisée seule, la caroube donne des solutions aqueuses visqueuses caractérisées par un comportement rhéofluidifiant non thixotrope sans seuil d'écoulement (Muguet, 2006).

1.4. Hydroxyethyl cellulose

L'hydroxyéthylcellulose est un dérivé non ionique de la cellulose, obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose en milieu alcalin.

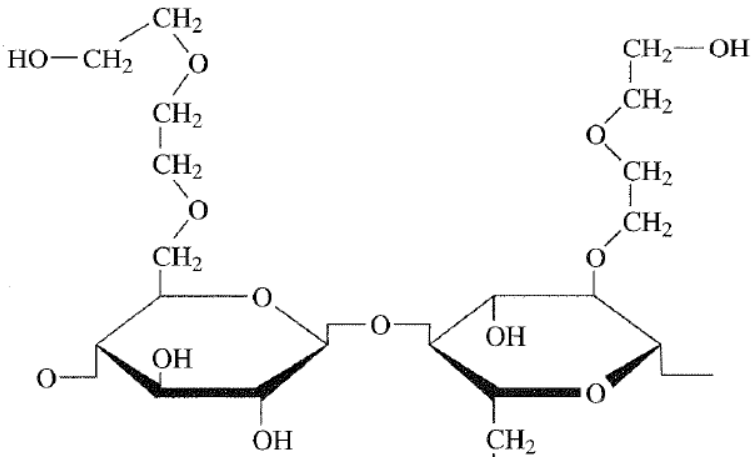


Figure 26. Structure de l'hydroxyethyl cellulose (Muguet, 2006)

Le Natrosol 250 HHBR se présente sous forme d'une poudre blanche et est utilisé comme épaississant. L'absence de groupes hydrophobes le rend facilement dispersible dans l'eau, le polymère gonfle dans les solvants aqueux sans former de réseau tridimensionnel. Une solution aqueuse à 1% a une viscosité comprise entre 3400 et 5500 mPa.s à 25°C. L'hydroxyethyl cellulose est utilisé comme épaississant (Muguet, 2006). Les solutions aqueuses d'hydroxyethyl cellulose sont des liquides non newtoniens à comportement rhéofluidifiant. Pour obtenir des solutions visqueuses homogènes, il est conseillé de saupoudrer lentement l'hydroxyethyl cellulose dans la phase aqueuse maintenue sous agitation vigoureuse. L'ajout peut être effectué à température ambiante ou modérée (40°C). L'agitation est maintenue jusqu'à ce que toutes les particules soient hydratées, soit environ 10 à 15 minutes.

1.5. Hydroxypropyl guar

La gomme de guar est obtenue par broyage de l'albumen de fraines de *Cyanaposis tetra-gonolibus*, légumineuse originaire de l'Inde et du Pakistan. Sa structure est voisine de celle de la gomme de caroube ; elle appartient à la famille des galactomannanes. La chaîne principale résulte de l'enchaînement d'un motif constitué par deux unités mannose sur lesquelles se

trouve greffée une unité galactose. Sa masse molaire est de l'ordre de 1 à 2 000 000 $g.mol^{-1}$. L'hydroxypropyl guar est obtenu par action de l'oxyde de propylène sur le guar.

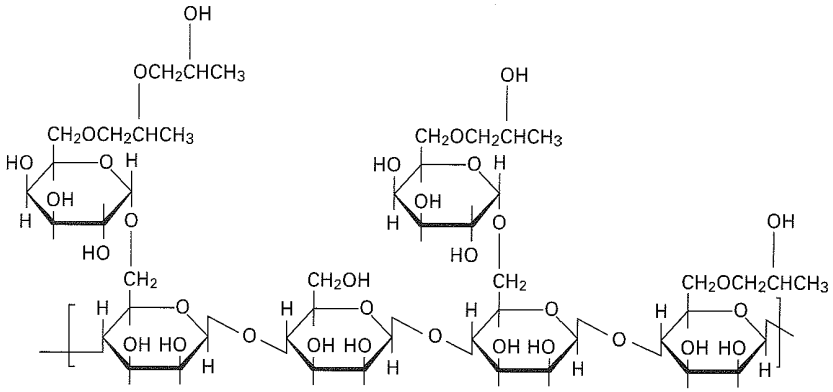


Figure 27. Structure de l'hydroxypropyl guar (Jachowicz, 2004)

Le Jaguar HP 105 se présente sous forme d'une poudre jaune. La viscosité d'une solution aqueuse à 1% est comprise entre 2500 et 4500 mPa.s. Il est utilisé comme agent épaississant pour les shampooings, gels douches et produits de soin corporel. En raison de la proportion importante d'unités galactose greffées sur la chaîne principale, l'encombrement stérique entre les chaînes macromoléculaires est grand, il empêche tout rapprochement et même toute association avec les autres molécules. Les solutions aqueuses de d'hydroxypropyl guar présentent un comportement rhéofluidifiant non thixotrope.

1.6. Hydroxypropyl methyl cellulose

L'hydroxypropyl méthyl cellulose est un dérivé non ionique de la cellulose, obtenu par action de l'oxyde de propylène et du chlorométhane sur la cellulose en milieu alcalin.

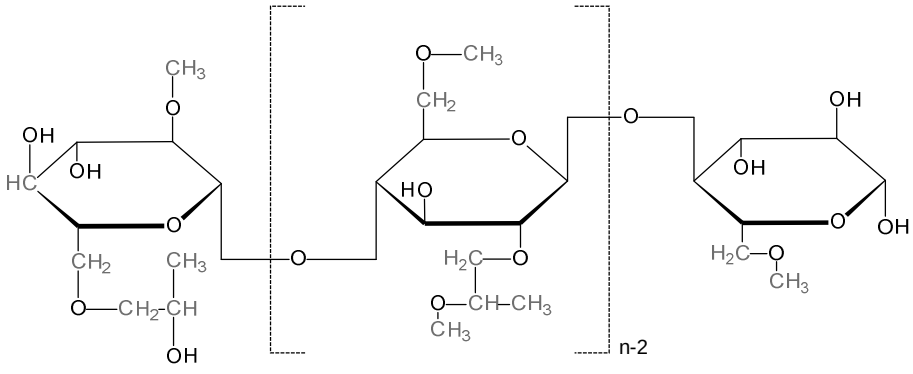


Figure 28. Structure de l'hydroxypropyl methyl cellulose

Le Méthocel E4M QG se présente sous la forme d'une poudre blanche. C'est un agent épaississant non gélifiant utilisé pour les produits de soins capillaires et corporels dans des concentrations comprises entre 0,3 et 1 % massique. La viscosité d'une solution à 2%

massique est comprise entre 3500 et 5600 mPa.s. La solubilisation du polymère en phase aqueuse peut être réalisée à froid ou à chaud.

1.7. Polyacrylamide (and) C13-14 isoparaffin (and) laureth-7

Le Sepigel 305 est un agent épaississant et gélifiant, se présentant sous la forme d'un polyacrylamide en émulsion inverse E/H, qui par simple ajout d'eau permet d'obtenir instantanément un gel.

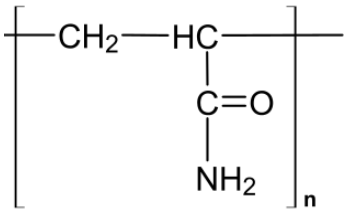


Figure 29. Structure du polyacrylamide

L'introduction du Sepigel 305 dans une émulsion est généralement réalisée selon 2 modes opératoires : il est ajouté sous agitation en cours d'émulsification ou en fin de fabrication, ou dans le cas des émulsions à froid, il est introduit au départ dans la phase grasse, puis l'émulsion est normalement réalisée, aucun ajustement de pH est nécessaire. L'effet épaississant est immédiat. La viscosité d'une solution à 2 % massique est comprise entre 60 000 et 90 000 mPa.s. Le Sepigel 305 est utilisé dans les produits de soin corporel à des concentrations généralement comprises entre 0,3 et 3%.

1.8. Xanthane

Le xanthane est un polysaccharide microbien, issu de la fermentation aérobie de sucres par la bactérie *Xanthomonas campestris*. La chaîne principale de ce polysaccharide est constituée d'unités β-D-glucose dont un motif sur deux est greffé par un groupement latéral trisaccharidique composé d'une unité mannose. Les unités mannose terminales peuvent être porteuses d'un groupement pyruvate et les unités mannose liées à la chaîne principale peuvent quant à elles être acétylées. Ce polysaccharide possède une masse molaire très élevée, de plusieurs millions de $g.mol^{-1}$.

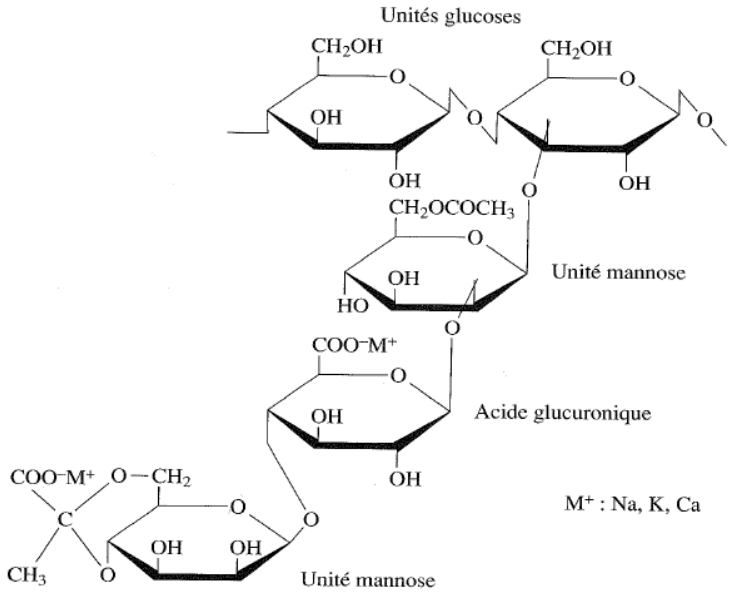


Figure 30. Structure du xanthane (Muguet, 2006)

Le fort degré de substitution des chaînes polymériques par les groupements latéraux hydrophiles et la présence des charges répulsives portées par les fonctions acides (pyruvate, carboxylate) favorisent la dispersion et l'hydratation du xanthane dans l'eau froide (Muguet, 2006), mais ne peuvent pas conduire à la gélification de la phase aqueuse. C'est un agent hydrophile au fort pouvoir épaississant en raison de sa structure secondaire hélicoïdale, semi-rigide. Les solutions épaissies de xanthane sont rhéofluidifiantes non thixotropes et peuvent présenter un seuil d'écoulement (Clarke, 1993). La gomme xanthane peut être saupoudrée dans la phase aqueuse maintenue à température ambiante ou chauffée vers 40°C. La viscosité d'une solution de Rhodicare T à 1% est comprise entre 1200 et 1800 mPa.s. Les concentrations usuelles pour les produits cosmétiques sont entre 0,2 et 1%.

2. Composition des émulsions

Nous avons choisi d'incorporer chaque polymère dans une émulsion H/E basique, de type crème cosmétique, à une concentration fixée, égale à 1 % massique, afin d'étudier la contribution de chaque polymère aux propriétés de texture des crèmes, et de les comparer entre eux. La composition des émulsions formulées, contenant 85% de phase aqueuse et 15% de phase grasse, est détaillée dans le Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9. Liste des ingrédients des émulsions, comprenant leur nom INCI, le fournisseur, leur fonction dans l'émulsion et leur pourcentage massique

	Ingrédient (nom INCI)	**Fournisseur**	**Fonction**	**% massique**
Phase aqueuse	Eau distillée	N/A	Solvant	qsp pour 100
	Butylène glycol	Acros Organics	Humectant	4,0
	Polymère	*(voir Tableau 8)*	Agent texturant	1,0
	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben	Jan Dekker International	Conservateur	0,5
Phase grasse	Dimethicone	Dow Corning	Emollient	1,0
	Steareth 2	Croda	Emulsifiant	3,0
	Steareth 21	Croda	Emulsifiant	2,0
	Isohexadécane	IMCD	Emollient	7,0
	Paraffine	Baeriocher France	Emollient	1,5
	Acide stéarique	Croda	Emollient	0,5

Concernant l'émulsion contenant le PAA, une neutralisation du polymère a été nécessaire pour permettre son gonflement dans l'émulsion par gélification. Celle-ci a été effectuée avec l'ajout de la base triéthanolamine (TEA) dans les proportions PAA/TEA de 1/1, après formation de l'émulsion, comme détaillé dans le paragraphe suivant.

3. Protocole de formulation

Le protocole de formulation a été développé et optimisé de manière à répondre à trois critères :

- Avoir un protocole quasi indépendant de la nature du polymère incorporé ;
- Obtenir des émulsions stables sur plusieurs mois ;
- Développer une formulation permettant de mettre en évidence les propriétés sensorielles particulières de chaque polymère.

Le protocole final de formulation des émulsions est donc le suivant : tous les ingrédients de la phase grasse sont pesés et mélangés ensemble sous agitation mécanique (400 rpm) dans un bain thermostaté à 75°C. L'eau est pesée à part et mise à chauffer à 75°C dans le même bain thermostaté. Lorsque les deux phases sont à 75°C et que la phase grasse est fondue et homogène, l'eau est enlevée du bain et mise à agiter à 400 rpm avec une pale défloculeuse (Turbotest VMI®). La phase grasse est alors ajoutée progressivement dans l'eau en 1 min. L'émulsion formée est ensuite cisaillée fortement à 11000 rpm pendant une autre minute en utilisant un ultra-turrax T25 digital (IKA®) équipé d'une turbine rotor-stator S25N-25F. Cette étape a comme objectif d'homogénéiser de façon optimale l'émulsion afin d'obtenir en fin d'homogénéisation une émulsion de grande finesse et une distribution de taille de gouttelettes

la plus monodisperse possible. L'émulsion est ensuite remise à agiter à 400 rpm avec la pale défloculeuse. Un empâtage du polymère dans le butylène glycol est réalisé et mélangé à la spatule pour être ensuite ajouté à l'émulsion déjà formée, lorsque la température de l'émulsion atteint 40°C. Cette technique permet d'accélérer la séparation des grains de polymères et facilite la solubilisation du polymère dans l'émulsion. Les pertes en eau sont ensuite compensées et le conservateur ajouté à température ambiante. L'émulsion est alors encore agitée pendant 15 min. Concernant les deux celluloses, leur hydratation étant relativement longue, l'émulsion reste sous agitation pendant 1h après ajout du conservateur et l'hydratation du polymère est suivie par microscopie optique.

Chaque émulsion est ensuite dégazée et laissée à température ambiante pendant 24h, afin de s'assurer de l'hydratation totale du polymère.

L'empâtage du polymère dans le butylène glycol a permis de s'affranchir des différentes conditions de solubilisation propres à chaque polymère. Cependant, deux polymères (le PAA et la Caroube) sur les huit n'ont pas été empâtés. Le PAA, nécessitant d'être neutralisé pour s'hydrater, a été directement ajouté dans l'eau puis chauffé à 75°C en même temps que la phase grasse. Il était donc présent lors de la formation de l'émulsion. Mais la base TEA étant ajoutée dans l'émulsion au même moment que l'empâtage du polymère dans le cas des autres émulsions, la solvatation du PAA a donc eu lieu au même moment que celle des autres polymères. Concernant la caroube, en raison de son faible nombre de groupements latéraux greffés, les molécules linéaires sont assez imbriquées les unes dans les autres, si bien qu'à froid la solvatation du polymère est rendue difficile (Muguet, 2006). Cette dernière a donc été incorporée dans l'eau à 85°C par saupoudrage et agitée pendant 2h avant ajout de la phase grasse et émulsification.

Une crème, de même composition que les émulsions présentées ci-dessus mais ne comportant pas d'agent texturant, a également été formulée en suivant le même protocole de formulation. Celle-ci va servir de référence et sera aussi caractérisée sensoriellement et instrumentalement, afin de mettre en évidence l'influence de chaque polymère sur les propriétés de texture conférées aux différentes crèmes. Elle sera nommée dans la suite de l'étude crème « Contrôle ».

Les 9 émulsions H/E formulées ont été conservées au réfrigérateur à une température de 4°C avant d'être caractérisées.

4. Stabilité

Les crèmes ainsi formulées ont été par la suite analysées sensoriellement et instrumentalement. Afin de nous assurer de leur stabilité dans le temps sur au moins quelques mois, un suivi rhéologique et microscopique a été réalisé sur les émulsions stockées à différentes températures (4°C, température ambiante et 40°C).

La mesure rhéologique, effectuée avec un rhéomètre AR 2000 à contrainte imposée (TA Instruments) muni d'une géométrie acrylique cône-plan (angle 4°00'42'', diamètre 40 mm, troncature 130 μm), a consisté à effectuer une rampe continue croissante en déformation de 0,01 à 100% à 1 $rad.s^{-1}$ et à 25 °C. L'enregistrement des courbes de G' et G'' en fonction de la déformation a permis d'obtenir les valeurs des modules dans le domaine linéaire viscoélastique. Des mesures ont été effectuées une fois par semaine le premier mois puis une fois par mois pendant 6 mois. L'évolution des modules au plateau dans le temps a été étudiée.

D'autre part, des observations microscopiques des émulsions ont été réalisées dans le même temps avec un microscope optique Leica DMLP, muni d'une caméra. Des images ont été enregistrées aux grossissements 50, 100, 200 et 500 et analysées avec le logiciel IM 1000 (Leica). Cette technique nous a permis d'évaluer la taille des gouttes d'huile, d'observer leur forme et d'estimer les dispersions de tailles et leurs évolutions dans le temps, montrant l'absence d'instabilités comme la coalescence et la floculation.

5. Analyse bactériologique

Les émulsions devant être évaluées sensoriellement et par conséquent testées sur la peau par les panélistes, une mesure de contamination microbienne des émulsions a été réalisée 1 semaine et 4 mois après leur formulation par un laboratoire d'analyse extérieur à l'Université. La méthode utilisée est une méthode par ensemencement en profondeur (dilution 1/10 en Eugon LT100). Le dénombrement et recherche des bactéries aérophiles mésophiles et le dénombrement des levures et des moisissures ont été effectués.

Chapitre 2 - Analyse sensorielle

L'objectif de notre étude étant d'une part de caractériser de manière objective les propriétés sensorielles de texture des émulsions H/E formulées, afin d'en étudier la contribution de chaque polymère, et d'autre part de mettre en place un outil instrumental fiable de prédiction de ces propriétés sensorielles, nous avons choisi d'effectuer une analyse descriptive quantitative, en utilisant un profil de type conventionnel. Les descripteurs n'ont pas été générés par le panel, mais développés au préalable. Le profil descriptif a permis d'obtenir des notes précises pour chaque produit sur chacun des termes sensoriels, permettant de mettre en évidence les différentes propriétés de texture de chaque émulsion.

1. Etablissement du lexique sensoriel

Le glossaire sensoriel a été mis en place en répondant à différents objectifs :

- Choisir des descripteurs permettant de bien discriminer les différents produits, afin de mettre en exergue la contribution de chaque polymère aux propriétés de texture des émulsions comparées à l'émulsion Contrôle ;
- Apporter des définitions claires, relatives à des notions physiques (forces, temps…) et développer des protocoles stricts, précis et instrumentalisés (quantités de produits précisément mesurées, mesures de forces, vitesses contrôlées) en gardant à l'esprit l'objectif final de corrélation avec des tests instrumentaux ;
- Mettre en place une liste de référents pour chaque descripteur comprenant plusieurs niveaux d'intensités afin de réduire les différences interindividuelles de notation.

Le lexique sensoriel a ainsi été développé par un groupe de trois personnes, constitué de mes deux encadrantes et moi-même, connaissant bien la problématique et les différents enjeux de ce travail de thèse.

L'établissement du lexique sensoriel a donc été divisé en 3 étapes :

- 10 sessions de 2h pour appréhender les différences de texture entre les 9 émulsions et sélectionner les descripteurs de texture les plus appropriés ;
- 15 sessions de 2h pour associer aux descripteurs sélectionnés une définition, un protocole d'évaluation, une échelle de notation ainsi qu'une liste de référents comme aide à la notation ;

- 5 sessions de 1h30 pour évaluer quelques produits parmi les 9 formulés sur chaque descripteur afin de valider la méthodologie mise en place.

1.1. Choix des descripteurs, développement de définitions et protocoles d'évaluation

Les neuf produits formulés ont été mis à disposition des trois sujets, chacun devant se familiariser aux différences de texture existant entre les produits et décrire la perception de la texture des produits en décomposant l'évaluation selon 4 phases, en se basant sur des études antérieures (Schwartz, 1975; Civille & Dus, 1991; V. A. L. Wortel & Wiechers, 2000; I.-S. Lee et al., 2005; Meilgaard et al., 2006a):

- L'**apparence**, comprenant les propriétés visuelles d'un produit avant toute manipulation ;
- Le **pick-up**, correspondant aux propriétés sensorielles du produit perçues dans la main, avant application, lorsque le produit est prélevé dans son contenant ;
- L'**application** (ou rub-out), comprenant les propriétés du produit développées durant son application sur la peau ;
- L'**apparence résiduelle et la sensation au toucher**, correspondant aux effets visuels, tactiles et kinesthésiques du produit sur la peau, après application

Le polymère incorporé dans chaque émulsion en tant qu'agent texturant contribuant le plus à des propriétés liées à la viscosité, la consistance, la fermeté du produit, les descripteurs permettant de mettre en évidence la contribution sensorielle de chaque polymère ont été plus liés aux phases de pick-up et de rub-out.

Les descripteurs retenus pour l'étude ont été choisis de manière consensuelle et sont au nombre de 8 : 2 descripteurs évalués lors de la phase apparence, 3 descripteurs évalués lors de la phase pick-up, 2 descripteurs évalués lors de la phase rub-out, et 1 descripteur évalué immédiatement après application. Ces huit descripteurs, ainsi que leurs définitions et échelles de notation sont répertoriés dans le Tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10. Liste des descripteurs choisis, accompagnés de leur définition et d'une échelle de notation

Descripteur	**Définition**	**Echelle de notation**
Brillance	Quantité de lumière réfléchie par le produit	0 (mat) → 9 (brillant)
Intégrité de la Forme	Degré du produit conservant sa forme	0 (s'étale) → 9(garde sa forme)
Force de Pénétration	Force requise pour faire pénétrer l'index dans le pot jusqu'à toucher le fond	0 (force de faible intensité) → 9 (force de forte intensité)
Force de Compression	Force requise pour compresser totalement le produit entre le pouce et l'index	0 (force de faible intensité) → 9 (force de forte intensité)
Filant	Quantité de produit s'étirant plutôt que se cassant lorsque les doigts se séparent	Longueur maximale de fil avant rupture en mm
Difficulté d'Etalement	Difficulté pour pousser/étaler le produit sur la peau sur une distance fixée	0 (force de faible intensité) → 9 (force de forte intensité
Absorption	Temps nécessaire pour faire pénétrer totalement le produit dans la peau	Nombre de tours
Collant	Force requise pour décoller la tranche de la main de la peau	0 (force faible) → 9 (force forte)

Notons que la *Brillance* n'est pas réellement un descripteur de texture, mais il a été retenu car il permettait de bien discriminer l'apparence des produits.

6 descripteurs sur les 8 sont évalués sur une échelle de notation allant de 0 à 9, avec un incrément de 0,5 point, offrant 19 possibilités de notes pour chaque descripteur.Deux descripteurs ne sont pas évalués avec une échelle de notation, mais par une mesure instrumentale, soit une longueur mesurée en mm pour le *Filant*, soit un nombre de tours pour l'*Absorption*. 4 descripteurs, nommément *Force de Pénétration, Force de Compression, Difficulté d'étalement* et *Collant*, sont définis par une notion physique de force. De plus, bien que les descripteurs *Force de Pénétration* et *Force de Compression* correspondent à des notions de consistance et fermeté, nous avons délibérément choisi de les nommer en termes de force, pour bien insister sur le caractère instrumental et objectif de l'évaluation, et ne pas influencer les panélistes par des termes couramment utilisés dans le langage consommateur. Bien qu'assez similaires, ces deux descripteurs ont des protocoles d'évaluation très différents et il a été décidé de les conserver tous les deux pour les parallèles qui pouvaient être fait à priori avec des mesures au texturomètre. Les protocoles détaillés associés aux huit descripteurs sont décrits dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11. Description des protocoles d'évaluation développés pour les 8 descripteurs

Apparence

Brillance : Allumez la lumière du boxe; tenir le pot de 5 mL rempli de crème à environ 30 cm de la source de lumière; inclinez le de manière à capter les rayons de la lumière et évaluez la *Brillance.*

Intégrité de la Forme : A l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON, prélevez 200 µL de produit et déposez-le au centre d'une coupelle en plastique noire de 7 mL en effectuant un mouvement de spirale. Regardez attentivement la forme du produit au moment du dépôt et son évolution pendant 10 s. Evaluez alors l'*Intégrité de la Forme*.

Pick-up

Force de Pénétration : Placez votre index verticalement au dessus du pot de 5 mL rempli de crème. En fermant les yeux, plongez votre index lentement dans le produit, jusqu'à toucher le fond du pot. Evaluez alors la *Force de Pénétration*.

Force de Compression : A l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON, prélevez 100 µL de produit et déposez le sur la pulpe de votre pouce, mis horizontalement. En fermant les yeux, compressez le produit lentement entre le pouce et l'index. Evaluez alors la *Force de Compression*.

Filant : A l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON, prélevez 100 µL de produit et déposez le sur la pulpe de votre pouce, mis horizontalement. Placez votre pouce au niveau des yeux, avec une règle placée verticalement derrière le pouce, la graduation 0 au niveau de la crème. Compressez et écartez les doigts 10 fois de suite à une vitesse de 2 compressions/écartements par seconde (utilisez un métronome pour marquer le tempo). Mesurez la longueur maximale de fil obtenu en millimètres; elle correspond à l'évaluation du *Filant*.

Pendant application

Difficulté d'étalement : En utilisant un crayon pour peau, tracez 2 traits sur la face interne de l'avant-bras à 6 et 12 cm de la pliure du coude. A l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON, prélevez 50 µL de produit et déposez le sur le trait le plus proche du coude. Avec votre index, placé perpendiculairement à l'avant-bras et légèrement incliné côté ongle vers vous, poussez lentement le produit du premier au second trait, en adaptant votre force de manière à ce que le produit atteigne le deuxième trait. Evaluez alors la force minimale requise pour étaler le produit entre les 2 traits; celle-ci correspond à l'évaluation de la *Difficulté d'étalement*.

Absorption : En utilisant un crayon pour peau, dessinez un cercle de 5 cm de diamètre sur la surface interne de chaque avant-bras à 6 cm de la pliure du coude. Déposez 50 µL de produit au centre du cercle à l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON. Etalez le produit dans le cercle avec votre index, en effectuant des cercles à une vitesse de 1 cercle et demi par

seconde (utilisez un métronome pour marquer le tempo). Arrêtez d'étaler le produit lorsque le produit a complètement pénétré dans la peau (une forte résistance au mouvement est alors perçue). *L'Absorption* correspond au nombre de cercles nécessaires pour atteindre ce point. Alternez d'avant-bras à chaque évaluation.

Après application

Collant : Immédiatement après avoir évalué l'*Absorption*, pressez fortement la tranche de la main sur la zone où le produit a été appliqué et décollez-la lentement de la peau de l'avant-bras. Faites-le 3 fois et évaluez le *Collant*.

Les quantités précises de produit ont été prélevées à l'aide d'une pipette à déplacement positif Microman®, M250 équipée d'un ensemble capillaire-piston jetable, permettant de prélever des volumes précis entre 50 et 250 µL de crèmes même très épaisses. Nous avons vérifié que le prélèvement des crèmes avec la pipette n'altérait pas la structure de l'émulsion. Pour cela, les propriétés viscoélastiques (modules élastique et visqueux) des crèmes dans le DLVE ont été mesurées après prélèvement à la pipette et après prélèvement à la spatule, à 25 °C. Un balayage en déformation a été réalisé de 0,01 à 100 % à une fréquence de 1 rad/s. Trois tests ont été effectués pour chaque crème. Les valeurs des modules de chaque crème étant identiques entre les deux types de prélèvement, nous en avons conclu que le prélèvement des crèmes à la pipette n'altérait pas les propriétés des crèmes, leur intégrité était conservée. Nous avons donc conservé ce mode de prélèvement pour l'analyse sensorielle des crèmes.

Concernant l'évaluation des descripteurs *Force de Pénétration* et *Force de Compression*, le protocole est effectué les yeux fermés de manière à se concentrer sur la sensation tactile perçue, ici une force, et s'affranchir au maximum de l'aspect visuel du produit. Dans le cas du *Filant* et de l'*Absorption*, un métronome est utilisé afin que les panélistes fassent exactement les mêmes gestes au même moment, la vitesse utilisée pouvant influer sur la note donnée au descripteur.

1.2. Elaboration d'une liste de référents

L'utilisation intensive de produits référents comme aides à la notation permet de diminuer grandement la variabilité du panel (Muñoz & Civille, 1998) et également de réduire la phase d'entraînement du panel. Après avoir sélectionné les descripteurs et établi des définitions et protocoles d'évaluation, nous avons donc testé de nombreux produits commerciaux cosmétiques afin de mettre en place une liste de référents, composée pour chaque descripteur de 3 à 4 niveaux de notations. Nous nous sommes inspirés de la liste de référents développée par l'entreprise Sensory Spectrum Inc. pour la méthode SDA (Civille & Dus, 1991). La liste

des produits utilisés pour chaque descripteur avec leur note correspondante est donnée dans le Tableau 12. L'évaluation des descripteurs *Filant* et *Absorption* étant une mesure instrumentale en mm ou en nombre de tours, respectivement, ces descripteurs n'ont pas de référents.

Tableau 12. Liste des produits commerciaux référents utilisés pour chaque descripteur

Descripteur	Note sur l'échelle	Produit
Brillance	0	Gel à raser Gillette® series peaux sensibles
	3	Fixodent® nature
	6	Lait crème nourrissant Nivea®
	9	Huile d'arachide
Intégrité de la Forme	1	Lait fermeté nourrissant Q10 plus Nivea®
	3	Démaquillant intégral Barbara Gould®
	6	Lait fluide hydratation express Nivea®
	9	Crème Nivea®
Force de Pénétration	3	Barbara Gould® démaquillant intégral
	6	Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement
	9	Crème Nivea®
Force de Compression	1	Lait fermeté nourrissant Q10 plus Nivea®
	6	Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement
	9	Crème Nivea®
Difficulté d'étalement	0	Lait démaquillant Auchan
	3	Mixa® crème mains protectrice anti-dessèchement
	6	Crème Posthelios La Roche-Posay®
	9	Crème Nivea®
Collant	0	Lait crème nourrissant Nivea®
	4	Lait Carrefour Discount
	8	Gel pour cheveux L'Oréal Paris® Out of Bed

2. Recrutement du panel

Le recrutement des panélistes a été effectué au sein du personnel permanent de l'Université du Havre, sur la base du volontariat et de leur motivation. Nous voulions avoir un panel relativement homogène en termes de types de peau, l'objectif étant de corréler l'évaluation des panélistes avec des mesures instrumentales. Pour cela, nous avons fixé différents critères relatifs au recrutement. Tout d'abord, nous avons décidé de ne travailler qu'avec des femmes, et ce pour plusieurs raisons: les femmes sont généralement de plus grandes consommatrices de produits cosmétiques que les hommes ; il pourra sûrement être plus facile de conserver leur

intérêt et leur motivation tout au long des analyses, leur entraînement peut être également plus rapide, les femmes connaissant généralement les différentes gammes de texture d'une crème ou d'un lait et les gestes d'utilisation. Enfin, la peau des hommes est différente de celle des femmes ; elle présente une épaisseur beaucoup plus importante (Close, 1994).

Ensuite, il existe des différences structurales indéniables entre les différentes races de peaux (races caucasienne, négroïde, mongoloïde), notamment en termes d'épaisseur, de teneur en eau et de lipides (Rawling, 2006). Nous avons donc choisi de recruter des panélistes de même type de peau, à savoir le type caucasien. Enfin, la peau perd avec l'âge son élasticité et son hydratation et son épaisseur diminue. Nous avons donc fixé une limite d'âge à 50 ans.

Ainsi, 16 femmes, appartenant toutes au personnel de l'Université, entre 25 et 50 ans, de type caucasien, ont été recrutées.

3. Conditions expérimentales des tests

Après la mise en place du lexique sensoriel par le groupe de 3 personnes, l'établissement du profil sensoriel des crèmes par le panel a été réalisé sur 6 mois et réparti en tout sur 33 séances de 30 min à 1h à raison de 2 séances maximum par semaine. L'entraînement sur chaque descripteur a été réalisé en groupe en salle classique, tandis que l'évaluation des produits a été réalisée dans une salle dédiée à l'analyse sensorielle, composée de 16 boxes standards individuels. Les produits ont été servis à température ambiante dans des pots de 5 mL, codés aléatoirement selon des nombres à 3 chiffres. Les pots étaient remplis tous de la même façon et la surface des produits était préalablement lissée.

Les panélistes avaient à leur disposition un gel hydro alcoolique pour se laver les mains et/ou les avant-bras en début de séance, pour enlever toute salissure ou toute trace de produit mis antérieurement aux séances. Ils avaient également systématiquement à leur disposition de l'eau et du papier absorbant pour se rincer les mains et avant-bras entre chaque évaluation. L'ordre de présentation des produits et leur code était changé à chaque séance.

4. Entraînement du panel

L'entraînement du panel a été effectué descripteur après descripteur. Chaque séance étant dédiée à l'entraînement d'un seul descripteur, 1 à 2 séances d'entraînement suffisaient par descripteur avant de passer aux séances d'évaluation finale des produits. Lorsque tous les

produits avaient été évalués 2 fois par chaque panéliste sur un descripteur donné, un nouvel entraînement était mis en place sur le descripteur suivant.

L'objectif de l'entraînement était de familiariser les sujets aux définitions, protocole d'évaluation, échelle de notation et référents de chaque descripteur et d'atteindre un consensus entre les sujets. Ainsi, pour chaque descripteur, l'animateur commençait par expliquer aux sujets la définition du descripteur sur lequel ils allaient travailler, puis il leur montrait le protocole d'évaluation sur un produit particulier. Après avoir vérifié que les sujets aient bien assimilé le protocole d'évaluation, il les invitait à effectuer le protocole sur les référents quand il y en avait pour comprendre et mémoriser la gamme d'intensités du descripteur. Ensuite, ils avaient à disposition entre 2 et 4 produits issus de l'espace produits à noter pour le descripteur considéré. Les panélistes travaillaient seuls dans un premier temps, puis l'animateur cherchait le consensus entre les sujets dans un second temps en procédant à une mise en commun des résultats et en amenant une discussion entre les panélistes. Les sujets ayant donné des notes assez éloignées de celles de l'ensemble du groupe étaient invités à réévaluer les produits et les référents, l'animateur leur donnant de plus amples explications sur la signification et le protocole d'évaluation du descripteur.

5. Evaluation finale des produits

L'évaluation finale des produits pour chaque descripteur a été effectuée immédiatement après les séances d'entraînement de chaque descripteur. Les sujets avaient accès aux référents, qu'ils testaient en début de séance avant d'évaluer les produits pour bien se remémorer l'échelle d'intensités. Les sujets ont évalué les produits en monadique séquentiel (un produit après l'autre) sachant qu'ils pouvaient autant de fois que nécessaire tester à nouveau les produits référents. Les 16 panélistes ont évalué les 9 échantillons formulés deux fois chacun sur chaque descripteur. En fonction de la difficulté du descripteur à évaluer, le nombre de produits notés sur une séance pouvait varier. Le Tableau 13 détaille le nombre maximal de produits présentés à chaque session d'évaluation.

Tableau 13. Nombre de produits évalués en une séance pour chaque descripteur

Descripteur	Brillance	Intégrité de la Forme	Force de Pénétration	Force de Compression	Filant	Difficulté d'Etalement	Absorption	Collant
Nombre de produits présentés	9	6	5	6	6	5	4	4

Concernant le descripteur *Force de Pénétration*, il n'est pas possible de tester deux fois de suite un produit ou un référent dans le même pot ; en effet, l'évaluation consiste à noter la force nécessaire pour toucher le fond du pot en plongeant le doigt dans le produit et se révèle destructive (quantité de produit résiduelle sur le doigt non négligeable, empreintes dans le produit...). Nous mettions donc à disposition 3 échantillons de chaque référent pour chaque panéliste. Enfin, l'évaluation du *Collant* a été réalisée directement après l'évaluation de l'*Absorption*, dans la même séance.

Toutes les données ont été collectées et traitées avec des outils statistiques présentés dans le Chapitre 4.

Chapitre 3 – Caractérisation instrumentale

Différentes méthodes de caractérisation instrumentale des émulsions ont été mises en œuvre. Tout d'abord des mesures de la brillance de la surface des émulsions ont été réalisées afin de comparer la mesure instrumentale à la mesure visuelle réalisée par les panélistes. Différentes techniques rhéologiques ont été appliquées aux émulsions afin d'évaluer leur comportement physique sous différentes sollicitations et d'en déduire des propriétés liées à la texture des produits. L'utilisation d'un texturomètre TA.XT Plus a permis d'étudier le comportement des produits lors de déformations importantes par une caractérisation mécanique des propriétés de texture, en mettant notamment en place des tests instrumentaux imitatifs des protocoles sensoriels, concernant en particulier les descripteurs *Force de Pénétration*, *Force de Compression*, *Filant* et *Difficulté d'étalement*. L'effet de la variation de nombreuses conditions expérimentales sur les propriétés de texture des émulsions a été examiné. L'objectif de ces analyses variées a été d'une part de caractériser les propriétés de texture et le comportement des émulsions, apportés par un polymère, sous différentes sollicitations, et d'autre part de mettre en place des mesures instrumentales permettant de prédire les perceptions sensorielles de la texture de nos produits.

1. Mesure instrumentale de la brillance

La brillance des crèmes a été mesurée avec un brillancemètre micro-gloss 60° (BYK). La brillance est une perception visuelle qui survient lors de l'observation de surfaces. La perception de la brillance est d'autant plus marquée que la lumière est réfléchie de façon dirigée. Le principe du brillancemètre ou réflectomètre est de mesurer cette réflexion dirigée. L'intensité de la lumière réfléchie est mesurée dans un domaine étroit de l'angle de réflexion, comme l'illustre la Figure 31.

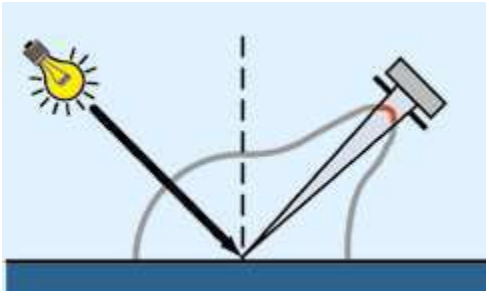


Figure 31. Mesure de la réflexion dirigée par le brillancemètre (image issue de la documentation technique du micro-gloss 60° (BYK)).

Les résultats de mesure du réflectomètre ne sont pas basés sur la quantité de lumière incidente mais sur un étalon en verre noir et poli d'indice de réfraction défini. Pour cet étalon standard, la valeur de mesure est fixée à 100 unités de brillance et correspond au calibrage de l'appareil. L'angle d'illumination utilisé influence grandement la valeur du réflectomètre. Pour pouvoir bien différencier des surfaces très brillantes et mates, la normalisation a défini 3 géométries, ou 3 domaines de mesure, répertoriés dans le Tableau 14 ci-dessous.

Tableau 14. Différents domaines de brillance

Niveau de brillant du produit	**Valeur mesurée avec le micro-gloss 60°**	**A mesurer sous**
Moyennement brillant, satiné	10 à 70	Géométrie 60°
Très brillant	> 70	Géométrie 20°
Mat	< 10	Géométrie 85°

Nos produits présentant une brillance moyenne, nous avons donc choisi de mesurer leur brillance avec la géométrie 60°.

Les mesures ont été réalisées sur des films de crème de 200 µm d'épaisseur, appliqués à l'aide d'un haltère à laque sur du papier lisse, type photographique. 3 mesures ont été réalisées sur chaque film et 5 films ont été effectués pour chaque émulsion.

2. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été réalisées aux fortes déformations pour caractériser les propriétés d'écoulement des crèmes et aux faibles déformations et/ou contraintes pour caractériser leurs propriétés viscoélastiques. Le matériel utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 (TA Instruments).Les échantillons ont été prélevés et déposés sur le plan métallique en titane du rhéomètre à la spatule. Ensuite, la mise de la géométrie à l'entrefer a été réalisée en mode exponentiel, *i.e.* la descente de la tête de mesure a été effectuée à vitesse exponentielle décroissante, dans le but de conserver l'intégrité de la structure des échantillons. Enfin, trois répétitions ont été réalisées pour chaque crème sur chaque test.

2.1. Ecoulement

La mesure d'écoulement a été réalisée à 25°C avec une géométrie cône acrylique (angle 0°59'37'', 40 mm de diamètre, 130 µm de troncature). Après avoir positionné le produit sur le plan inférieur du rhéomètre et la géométrie à son gap, le produit est laissé 2 min sans cisaillement pour se relaxer, puis une rampe continue croissante avec variation exponentielle

du gradient de cisaillement de 0,01 à 1000 s^{-1} est effectuée en 150 s. Les données sont collectées à raison de 10 points par décade. Les courbes représentant l'évolution de la contrainte et de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement sont obtenues. Les paramètres relevés au cours de cette expérience sont :

- les valeurs de contrainte (exprimée en Pa) à 0,1, 1, 10, 100 et 1000 s^{-1}, nommées $\sigma(0,1)$, $\sigma(1)$, $\sigma(10)$, $\sigma(100)$, $\sigma(1000)$
- les valeurs de viscosité (exprimée en Pa.s)à 0,1, 1, 10, 100 et 1000 s^{-1}, nommées $\eta(0,1)$, $\eta(1)$, $\eta(10)$, $\eta(100)$, $\eta(1000)$,
- les valeurs de contrainte seuil (σ_s) quand elle existe (notamment pour les émulsions contenant un polymère synthétique), déterminées à l'aide du modèle de Herschel-Bulkley.

2.2. Viscoélasticité en mode dynamique

Les propriétés viscoélastiques des émulsions ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan acrylique (angle 4°00'42'', 40 mm diamètre, 130 µm troncature). Après une période de repos à 25 °C pendant 2 min une fois le produit mis en place dans l'entrefer de la géométrie, un balayage croissant en déformation, de 0,01 à 100% a été effectué à la fréquence de 1 rad/s (mode logarithmique, 10 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G', G'' et tan δ dans le domaine linéaire viscoélastique.

Au cours du balayage en déformation, le module G' reste constant jusqu'à une certaine valeur de déformation (ou contrainte). Au-delà, le module devient dépendant de la déformation et commence à diminuer. Ce phénomène peut être interprété comme la conséquence de premières ruptures au sein du matériau. La sortie de linéarité peut-être déterminée au point où G' perd 10% de sa valeur sur le plateau (Korhonen et al., 2002). Les valeurs de contrainte et de déformation correspondantes, respectivement $\sigma_{90\ \%\ G'}$ et $\gamma_{90\ \%\ G'}$, ont été déterminées pour chaque produit. Les valeurs des modules élastique et visqueux, de la déformation et de la contrainte correspondant au croisement des courbes G' et G'' ont également été relevées (G'=G'', $\gamma_{G'=G''}$, $\sigma_{G'=G''}$, respectivement). Elles correspondent à une perte des propriétés viscoélastiques et à la transition vers le processus d'écoulement du produit.

Les différents paramètres relevés lors de ce test sont représentés sur la Figure 32.

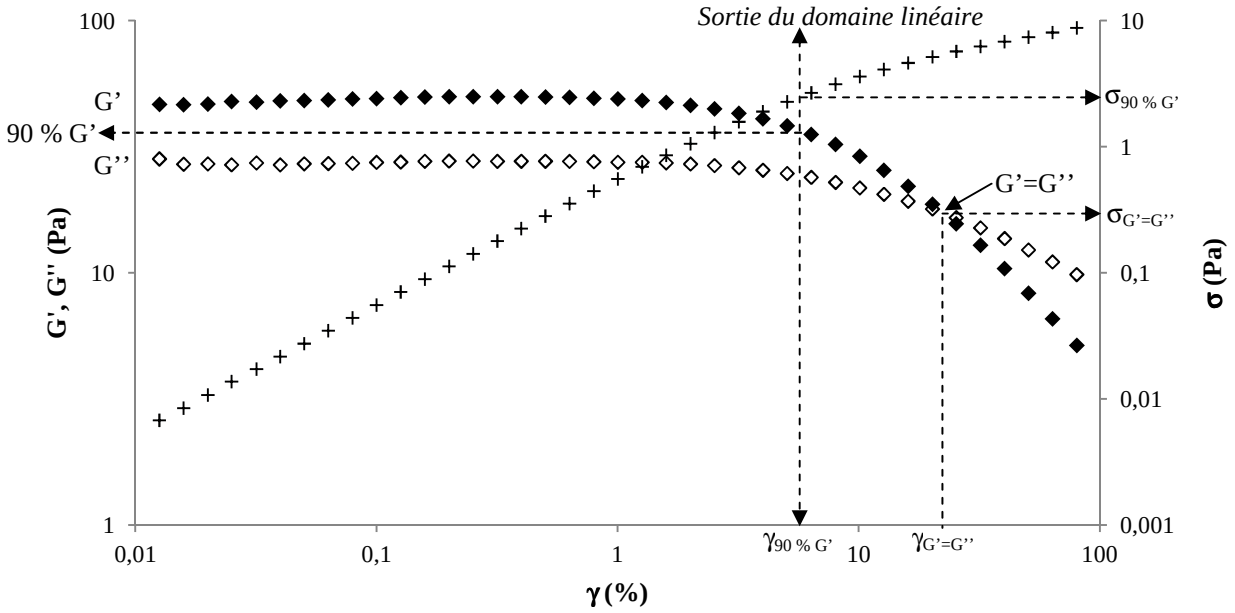


Figure 32. Exemple de représentation de G', G'' et de la contrainte σ en fonction de la déformation γ à la fréquence de 1 rad.s^{-1} (symboles losanges pleins : G', losanges vides : G'', croix : σ)

2.3. Viscoélasticité en mode statique

Les propriétés viscoélastiques des produits ont également été étudiées en mode statique, en effectuant un test de fluage-relaxation de contrainte, qui consiste à appliquer une contrainte fixe pendant un temps donné (fluage), puis à la supprimer, et analyser l'évolution de la déformation en fonction du temps pendant et après l'application de cette contrainte (relaxation). La géométrie utilisée est la même que celle du balayage en déformation (angle 4°00'42'', 40 mm diamètre, 130 μm troncature). La contrainte choisie pour le test de fluage appartient au domaine linéaire de viscoélasticité de chaque émulsion. Les 9 produits formulés présentant des textures et des propriétés rhéologiques très différentes, nous n'avons pas appliqué la même contrainte pour toutes les émulsions comme cela est classiquement réalisé dans ce type d'essais (Dolz et al., 2008; Yilmaz et al., 2012). L'ensemble des émulsions testées présentant des propriétés viscoélastiques très différentes, il n'était pas envisageable d'appliquer la même contrainte lors du test de fluage ; nous avons donc opté pour l'application d'une contrainte spécifique pour chaque émulsion, cette contrainte étant déterminée de la même façon pour toutes les émulsions : elle correspond à la contrainte relevée (notée σ_{fluage}) pour une valeur de déformation égale à la moitié de la déformation seuil ($\gamma_{90\ \%\ G'}$) en sortie de linéarité (Tableau 15).

Tableau 15. Valeur de contrainte appliquée pour le test de fluage pour chaque émulsion

Emulsion	AADMT-co-VP	Caroub	Contrôle	HP guar	HE cellulose	HPM cellulose	PA	PAA	Xanthan
σ_{fluage} (Pa)	7,6	0,49	0,50	0,66	0,52	0,27	3,5	19,0	0,92

Différents paramètres ont été calculés à partir des courbes de fluage et de relaxation, en se basant sur le modèle de Burger, décrit dans la bibliographie (Partie 1, Chapitre 2) :

- J_0, η_0 et J_{max} obtenus à partir de la courbe de fluage ;
- J_{SM}, J_{KV}, J_∞ obtenus à partir de la courbe de relaxation.

Ceux-ci sont représentés sur la Figure 33 ci-dessous :

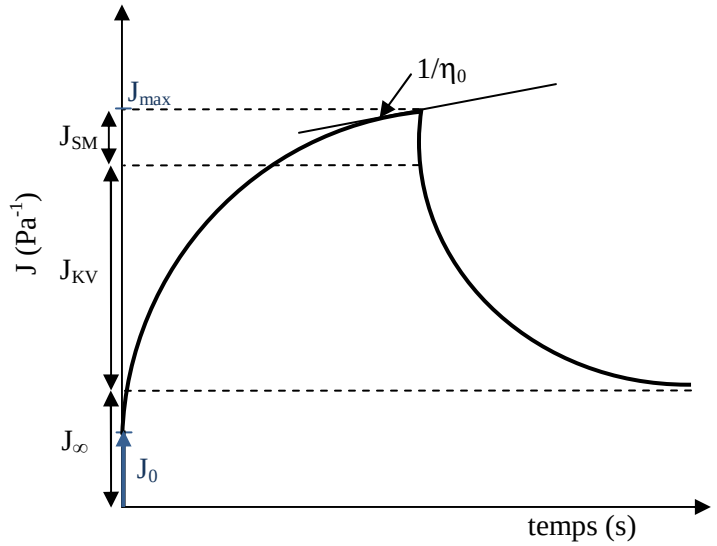


Figure 33. Représentation d'une courbe de fluage-relaxation type présentant les différents paramètres relevés

2.4. Combinaison d'oscillations et d'écoulement

Un test combinant mesures à faibles et fortes déformations a également été mis en place en trois étapes. La géométrie utilisée est la même que pour les tests de fluage et de balayage en déformation (angle 4°00'42'', 40 mm diamètre, 130 µm troncature). La première étape a consisté à effectuer un balayage en temps d'une durée de 10 min à 25°C, à 1% de déformation et une fréquence de 1 rad.s^{-1} afin de rester dans le domaine linéaire viscoélastique. Cette étape avait comme objectif d'analyser pendant 10 min le comportement de chaque émulsion après positionnement de la géométrie sur l'échantillon. L'évolution des modules G' et G'' a été enregistrée en fonction du temps. Un temps de relaxation, noté $\tau_{95\%\ G'1}$, correspondant au temps que met le module G' à atteindre 95% de sa valeur finale à la fin du « *time sweep* » a été collecté. Ce temps peut être assimilé à un temps de restructuration du produit, durant

lequel les liaisons élastiques se reforment après avoir été cassées. La valeur du module G' au bout des 10 min, notée G'_1, a également été relevée.

Une deuxième étape a permis de cisailler le produit de manière linéaire croissante de 0,01 à 100 s^{-1} en 2 min. Enfin, une dernière étape a consisté à effectuer un deuxième balayage en temps, identique à la première étape. Cette expérience a permis de relever un deuxième temps de relaxation du produit, noté $\tau_{95\%\ G'2}$ et la valeur du module G' à la fin du « *time sweep* », notée G'_2. Cette expérience a permis de caractériser l'état de chaque produit avant et après une importante sollicitation (écoulement). Les deux temps de relaxation et les deux valeurs des modules élastiques mesurées après stabilisation du G' ont été comparés pour chaque émulsion en calculant leur quotient, afin de mesurer l'effet du cisaillement sur la structure de l'émulsion.

Au final, les différentes analyses rhéologiques ont permis d'obtenir un grand nombre de paramètres caractéristiques pour chaque émulsion ; la diversité des paramètres permet une bonne connaissance de leurs propriétés allant de la structure initiale (produit au repos), jusqu'aux propriétés sous fortes déformations, lorsque soumises à fort cisaillement (propriétés applicatives). Le Tableau 16 ci-après récapitule l'ensemble des paramètres rhéologiques relevés, permettant une caractérisation poussée du comportement des émulsions.

Tableau 16. Liste des différents paramètres rhéologiques relevés

Ecoulement	$\eta(0{,}1\ s^{-1})$	Viscosité à 0,1 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(1\ s^{-1})$	Viscosité à 1 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(10\ s^{-1})$	Viscosité à 10 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(100\ s^{-1})$	Viscosité à 100 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(1000\ s^{-1})$	Viscosité à 1000 s^{-1} (Pa.s)
	$\sigma(0{,}1\ s^{-1})$	Contrainte à 0.1 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(1\ s^{-1})$	Contrainte à 1 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(10\ s^{-1})$	Contrainte à 10 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(100\ s^{-1})$	Contrainte à 100 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(1000\ s^{-1})$	Contrainte à 1000 s^{-1} (Pa)
	σ_s	Contrainte seuil (Pa)
Balayage en déformation	G’	Module élastique dans le domaine linéaire (Pa)
	G’’	Module visqueux dans le domaine linéaire (Pa)
	$\gamma_{90\%\ G'}$	Déformation en sortie du domaine linéaire de G’ (%)
	$\sigma_{90\%\ G'}$	Contrainte en sortie du domaine linéaire de G’ (Pa)
	G’=G’’	Module de croisement de G’ et G’’ (Pa)
	$\gamma_{G'=G''}$	Déformation de croisement de G’ et G’’ (%)
	$\sigma_{G'=G''}$	Contrainte de croisement de G’ et G’’ (Pa)
	σ_{fluage}	Contrainte pour laquelle $\gamma = \gamma_{90\%\ G'}/2$, utilisée pour le fluage (Pa)
Fluage-relaxation	J_0	Complaisance élastique instantanée (Pa^{-1})
	η_0	Viscosité résiduelle (Pa.s)
	J_{max}	Complaisance maximale (Pa^{-1}), atteinte à la fin du fluage
	J_{SM}	Complaisance recouvrée instantanée (Pa^{-1})
	J_{KV}	Complaisance recouvrée (Pa^{-1})
	J_∞	Complaisance résiduelle (Pa^{-1})
Oscillations/ Ecoulement/ Oscillations	$\tau_{95\ \%\ G'1}$	Temps de relaxation nécessaire pour que G’ atteigne 95% de sa valeur finale à la fin du premier balayage en temps (s)
	G'_1	Valeur de G’ à la fin du premier balayage en temps (Pa)
	$\tau_{95\ \%\ G'2}$	Temps de relaxation nécessaire pour que G’ atteigne 95% de sa valeur finale à la fin du second balayage en temps (s)
	G'_2	Valeur de G’ à la fin du second balayage en temps (Pa)

3. Caractérisation instrumentale de la texture

La caractérisation instrumentale de la texture a été effectuée avec un texturomètre TA.XT Plus équipé d'un capteur de forces de 5 kg. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante. Trois répétitions ont été réalisées pour chaque crème sur chaque test.

Plusieurs types de test ont été réalisés : des tests classiques d'analyse de texture en faisant varier les conditions expérimentales et des tests dits imitatifs se rapprochant des protocoles mis en place pour l'analyse sensorielle. L'objectif était d'utiliser des tests faciles à mettre en œuvre et de voir dans quelles mesures il était nécessaire de simuler les gestes du panel pour aboutir à des corrélations.

3.1. Tests de pénétration

Différents tests de pénétration ont été réalisés, en faisant varier notamment le contenant, la sonde utilisée et la vitesse de pénétration. L'expérience a consisté à faire pénétrer une sonde dans le produit à une vitesse fixée jusqu'à une distance de pénétration prédéfinie, puis à extraire la sonde du produit à cette même vitesse. La courbe de la force exercée par le produit sur la sonde (exprimée en g) en fonction du temps est enregistrée. Différents paramètres ont pu en être extraits :

- La force maximale, notée F_{max}, correspondant au point où la sonde est à la distance maximale de pénétration, exprimée en g ;
- L'aire positive sous la courbe des valeurs de forces jusqu'à F_{max}, notée A_+, correspondant au travail de pénétration de la sonde dans le produit, exprimée en g.s ;
- L'aire négative sous la courbe des valeurs de forces à partir de F_{max}, notée A_-, correspondant au travail de retrait de la sonde du produit, exprimée en g.s. A_- est en réalité la somme de deux aires ; au début du retrait de la sonde du produit, la force ne s'annule pas directement, elle reste positive un certain temps, dépendant du produit, puis passe en valeurs négatives. La somme de ces deux aires données en valeurs négatives correspond donc au travail total de retrait de la sonde de l'échantillon.

La Figure 34 présente une courbe type obtenue lors d'un test de pénétration avec les différents paramètres relevés.

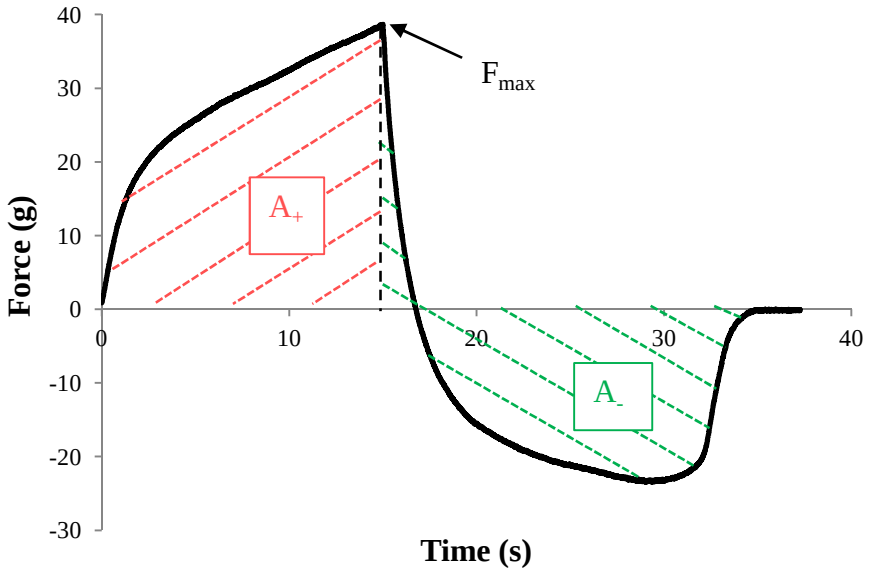


Figure 34. Représentation d'une courbe type de pénétration avec les différents paramètres relevés

Deux sondes cylindriques de différents diamètres ont été utilisées, la sonde P/0,5R (½" de diamètre (127 mm), Delrin, normes BS: 757 et ISO: 9665 pour le test de Bloom sur la gélatine) et la sonde P/35 (35mm de diamètre, aluminium).

Avec la sonde P/0,5R, nous avons étudié l'effet de la vitesse de test sur les paramètres relevés. Pour cela, des pots larges (90 mm de diamètre, 500 mL) ont été remplis de crème sur 25 mm de hauteur. La sonde a pénétré dans le produit jusqu'à une profondeur de 15 mm à différentes vitesses fixées, égales à 1, 5 et 10 mm/s (Figure 35).

L'effet du diamètre de la sonde a également été examiné en effectuant le test de pénétration dans les mêmes pots et à la même distance de pénétration que précédemment, mais avec la sonde P/35, à deux vitesses (1 et 5 mm/s).

Nous avons ensuite voulu étudier l'effet de bord sur le comportement des émulsions lors d'un test de pénétration. Pour cela, des pots de diamètre plus étroit (25 mm de diamètre, 30 mL) ont été remplis de crème sur 25 mm de hauteur. La sonde P/0,5R a pénétré dans le produit jusqu'à une profondeur de 15 mm à deux vitesses, égales à 1 et 5 mm/s. En plus de subir une pénétration, le produit a donc été comprimé le long des parois du pot (Figure 35).

Enfin, nous avons mis en place un test de pénétration vraiment imitatif du protocole d'évaluation sensoriel du descripteur *Force de Pénétration*. Notre objectif était d'étudier l'effet de compression du produit sur la paroi interne du pot et sur le fond du pot sur les propriétés de texture des émulsions. Pour cela, le test de pénétration a été réalisé dans les mêmes pots que ceux utilisés pour l'analyse sensorielle (25 mm de diamètre, 5 mL), et

remplis de la même façon (jusqu'au pas de vis du pot). La sonde utilisée a été la sonde P/0,5R, de diamètre similaire à celui d'un doigt comme l'index. La sonde a ainsi pénétré le produit jusqu'à une profondeur de 10 mm (laissant un faible gap entre la sonde et le fond du pot égal à 0,5 mm) à deux vitesses différentes (1 et 5 mm/s) ; en analyse sensorielle, la vitesse de réalisation du protocole *Force de Pénétration* étant plus proche de 5 mm/s. Lors du test, en plus de subir une pénétration, le produit a donc été comprimé le long des parois du pot et sur le fond du pot (Figure 35).

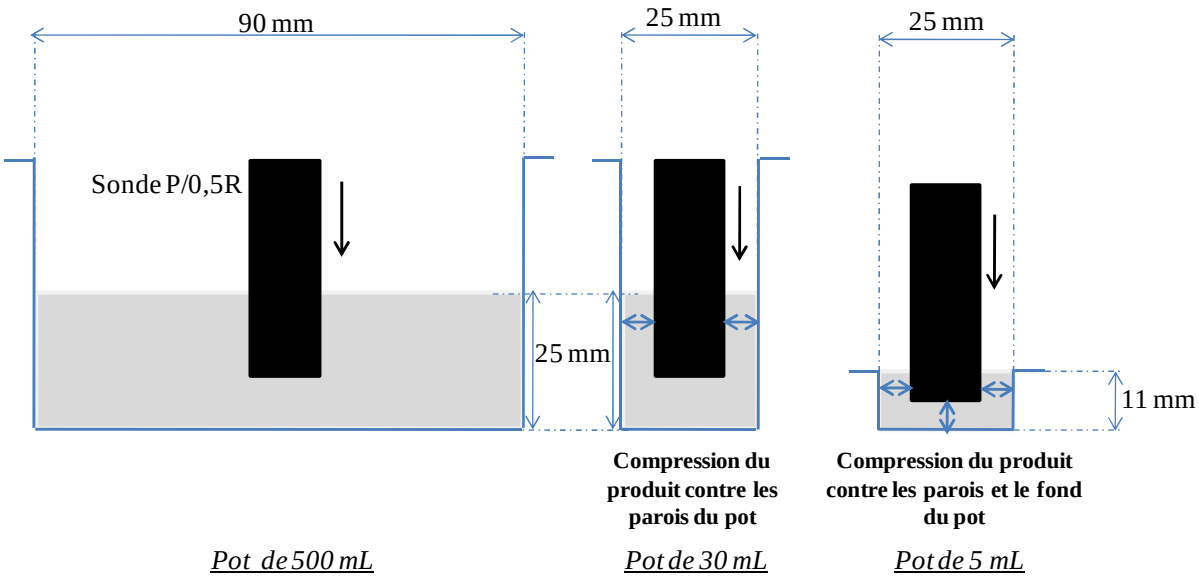


Figure 35. Schéma des conditions des tests de pénétration réalisés avec la sonde P/0,5R dans les pots de 500, 30 et 5 mL

L'ensemble des conditions utilisées sont répertoriées dans le Tableau 17 ci-dessous.

Tableau 17. Liste des différentes conditions utilisées pour les tests de pénétration

Type de pot	Sonde utilisée	Vitesse de test (mm/s)	Distance de pénétration (mm)
90 mm ø, 500 mL	P/0,5R	1	15
		5	15
		10	15
	P/35	1	15
		5	15
25 mm ø, 30 mL	P/0,5R	1	15
		5	15
25 mm ø, 5 mL	P/0,5R	1	10
		5	10

Concernant les tests de pénétration effectués dans les pots de 500 mL, le même pot a été utilisé pour effectuer tous les essais aux différentes vitesses et avec les différentes sondes pour chaque crème. La surface du produit était relissée après chaque essai et un temps d'attente

d'au moins 1h était respecté entre chaque essai, de manière à laisser le produit se relaxer. Ce temps d'attente a été suffisant pour obtenir des mesures répétables. Tandis que pour les tests de pénétration effectués dans les pots de 30 et 5 mL, un pot ne servait qu'à un seul essai à une vitesse fixée. Les trois répétitions pour chaque test ont donc réalisées à chaque fois dans un pot différent pour chaque crème, afin d'obtenir des mesures bien répétables.

3.2. Tests de compression

Un test imitatif du protocole sensoriel d'évaluation du descripteur *Force de Compression* a été mis en place. 1 mL de produit a été déposé sur la base du texturomètre à l'aide d'une pipette Microman® M250 GILSON. La sonde P/35 est alors venue comprimer le produit jusqu'à un espacement de 0,5 mm entre la sonde et le socle du texturomètre, puis est remontée à sa position de départ. La Figure 36 présente un schéma résumant les différentes étapes de ce test :

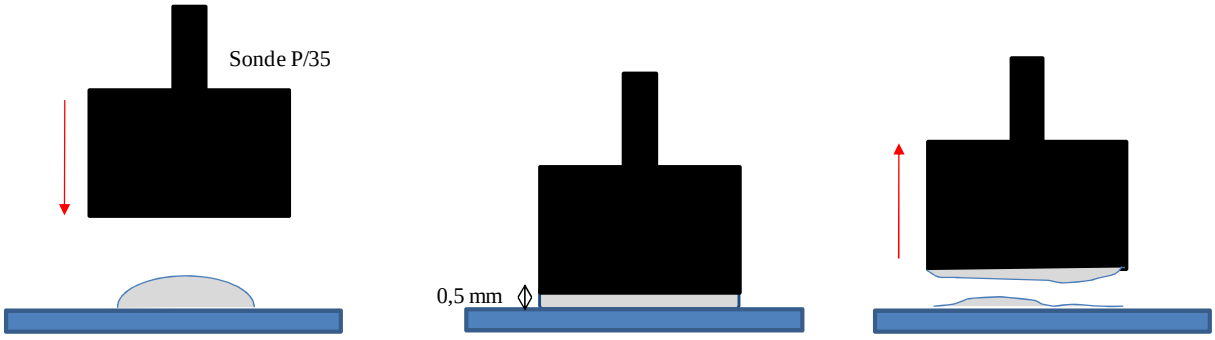


Figure 36. Schéma du test de compression

Le choix d'un tel espacement permet de réduire la forte déformation imposée au produit en cas d'espacement nul, d'éviter que tout le produit soit éjecté sur les côtés, et de compenser l'absence de déformabilité des surfaces en contact, à la différence du test sensoriel (souplesse et déformabilité de la peau). Trois vitesses ont été testées : 0,5, 1 et 5 mm/s.

Les paramètres relevés sur la courbe force=f(temps) sont au nombre de 4 :

- La force maximale F_{max}, exprimée en g ;
- L'aire positive sous la courbe A_{+}, exprimée en g.s ;
- La force minimale F_{min}, exprimée en g ;
- L'aire négative sous la courbe A_{-}, exprimée en g.s.

La Figure 37 présente une courbe type force=f(temps) obtenue avec les différents paramètres de texture collectés.

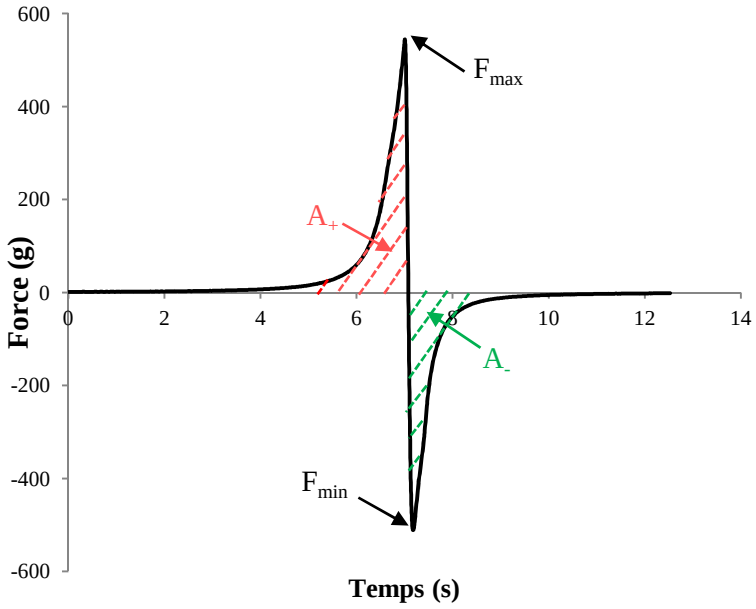


Figure 37. Représentation d'une courbe type de compression avec les différents paramètres relevés

On peut noter que contrairement aux tests de pénétration, à la fin de la compression ($F=F_{max}$), lorsque la sonde retourne à sa position initiale, la force s'annule directement pour atteindre des valeurs négatives. Le travail de compression est donc bien représenté par l'aire positive totale sous la courbe.

3.3. Tests d'extrusion

Le test d'extrusion est un test de pénétration différent du test exposé précédemment. Dans cet essai, un disque de compression de diamètre variable est mis en contact avec le produit, le produit est alors compressé puis extrudé autour et par-dessus la sonde au fur et à mesure de l'enfoncement de la sonde dans le produit. La sonde pénètre dans le produit jusqu'à être totalement recouverte par celui-ci, avant de se retirer du produit et de retourner à sa position initiale. La Figure 38 ci-dessous présente un schéma du test d'extrusion.

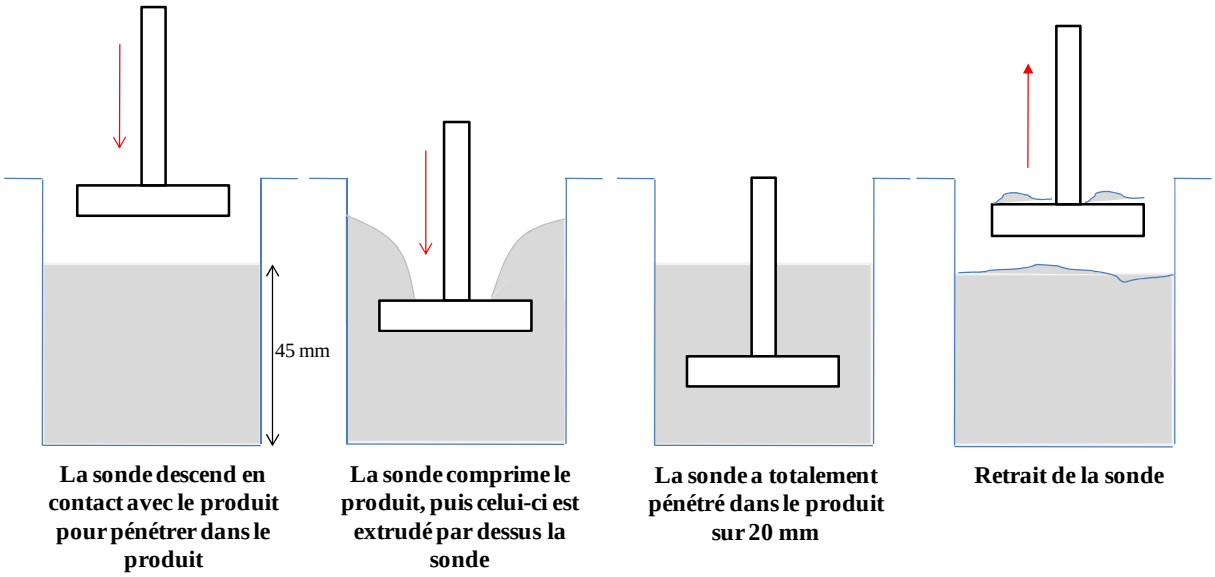


Figure 38. Schéma du test d'extrusion

Différents tests d'extrusion ont été réalisés dans des pots de 50 mm de diamètre (contenance de 180 mL) remplis sur 45 mm de hauteur de produit. Deux disques de compression A/BE-d35 (Perspex (Polymethylmetacrylate), diamètre de 35 mm) et A/BE-d45 (Perspex, diamètre de 45 mm) ont été utilisés. La sonde a pénétré dans le produit sur une profondeur de 20 mm, puis s'est retirée à une vitesse constante égale à 1 et 5 mm/s. le pot a été maintenu à la main pendant le test, afin d'éviter qu'il ne se soulève lors du retrait de la sonde, certains produits pouvant résister plus ou moins fortement au retrait de la sonde.

Les paramètres relevés sur les courbes sont :

- La force maximale F_{max}, exprimée en g ;
- L'aire positive sous la courbe A_+, exprimée en g.s ;
- L'aire négative sous la courbe A_-, exprimée en g.s.

Comme pour les tests de compression, l'aire positive totale sous la courbe représente bien le travail d'extrusion. La Figure 39 présente une courbe type force=f(temps) obtenue avec les différents paramètres collectés.

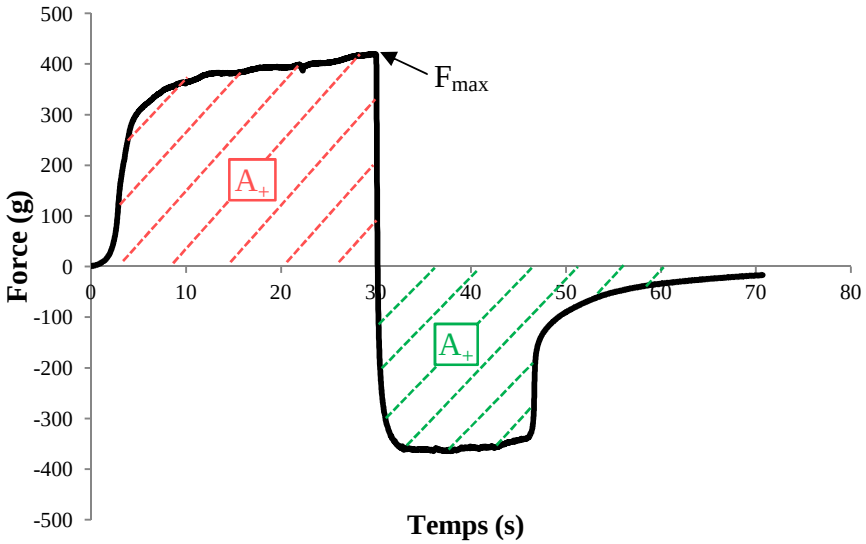


Figure 39. Représentation d'une courbe type d'extrusion obtenue avec les différents paramètres relevés

3.4. Tests d'extension

Nous avons mis en place un test imitatif du protocole d'évaluation du descripteur *Filant*. L'expérience a consisté en un test de compression/tension du produit, enregistré à l'aide d'une caméra (Bosch Dinion CCD, 30 images/s). Pour cela, la sonde P/0,5R a été utilisée, puisqu'elle a un diamètre similaire à celui d'un doigt. La même quantité de produit que celle utilisée pour le protocole sensoriel, égale à 100 µL, a été déposée sur la base du texturomètre à l'aide d'une pipette Microman® 250 GILSON. L'extensibilité du produit, permettant la création d'un fil, a été enregistrée à l'aide de la caméra, qui nous a permis d'identifier et de mesurer la longueur maximale de fil obtenu, noté L_{max}. Cette longueur, mesurée en mm a été utilisée pour caractériser l'extensibilité des émulsions. L'influence de différentes conditions expérimentales sur la longueur L_{max} a été examinée :

- Le nombre de cycles compression/tension à effectuer (1, 5, 10) ;
- La vitesse de test (10, 20, 30, 40 mm/s) ;
- La distance de gap à laisser entre la sonde et le socle du texturomètre (0 ou 0,8 mm).

La Figure 40 présente le montage utilisé pour le test et la Figure 41 schématise l'expérience effectuée pour mesurer la longueur L_{max}.

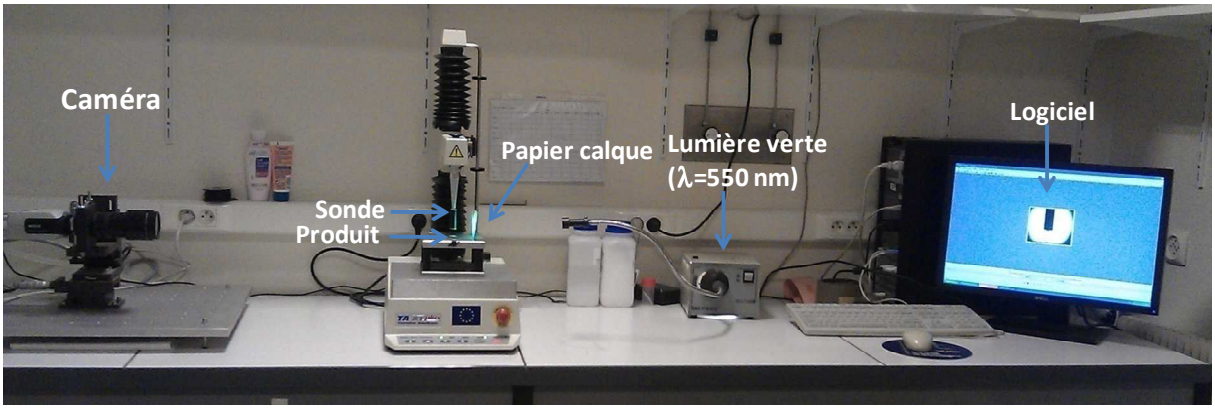


Figure 40. Montage utilisé pour l'expérience de compression/tension réalisé au texturomètre

Dépôt de 100 µL de produit — *Compression du produit* — *extension du produit*

Figure 41. Schéma de la mesure de L_{max} au texturomètre par traitement d'images

Les logiciels Ulead Media Studio 8.0 (Ulead Systems) et Image J ont été utilisés respectivement pour enregistrer les différents tests à 30 images/s, et pour traiter les images obtenues et déterminer le plus précisément possible la longueur de fil obtenue.

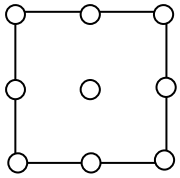
3.5. Tests d'étalement

Nous avons mis en place un test imitatif du protocole sensoriel d'évaluation du descripteur *Difficulté d'étalement.* La mesure a consisté en un test d'étalement, réalisé avec le module de friction A/FR (ASTM-D 1894-90), généralement utilisé pour mesurer les coefficients statique et dynamique de frottement de divers matériaux.

Une feuille plastique de polypropylène a été fixée sur la base, tandis qu'une plaque Helioplate™ HD 2 (Helioscreen, Marseille, France), consistant en une plaque substrat en PMMA de 50×50mm de dimensions et de rugosité homogène sur toute la surface, égale à 2 µm, a été fixée sur le mobile (63,5 mm×63,5 mm, 200g ±5). Le choix d'une plaque Helioplate™ HD 2 pour le test d'étalement a été effectué pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le substrat PMMA est devenu quasi universel dans les méthodes d'évaluation *in vitro* des indices de protection des produits solaires. De plus, la rugosité de 2 microns a été prise comme support de mesure dans la méthode de référence publiée par le COLIPA en 2007 (Comité de Liaison des Industries de la Parfumerie (COLIPA), 2007) pour la détermination de la protection UVA. Enfin, ce support est facilement nettoyable et réutilisable, contrairement à de la peau artificielle par exemple. Le mobile, relié par un fil de nylon (de diamètre 0,35 mm)

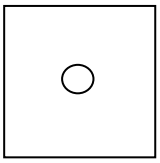
au texturomètre par l'intermédiaire d'une poulie, va pouvoir être déplacé de manière continue rectiligne à une vitesse fixée, le long de la feuille de polypropylène. Le choix des matériaux des deux supports a fait l'objet d'études préliminaires au laboratoire et permettent un bon étalement et une certaine accroche de l'émulsion sur le support (Savary et al., 2013). L'objectif a été de déposer de la crème entre les 2 matériaux (polypropylène et PMMA), et de tirer le mobile à une vitesse constante sur une distance donnée pour étaler la crème entre les deux surfaces. La courbe correspondant à la force requise pour déplacer le mobile à une vitesse fixée en fonction du temps a été enregistrée. De cette courbe est extrait un paramètre : l'aire positive sous la courbe, exprimée en g.s, correspondant au travail nécessaire pour déplacer le mobile sur une distance fixée à une vitesse donnée.

Différentes quantités de crème et différents modes de dépôt ont été examinés afin d'obtenir une trace de crème étalée uniforme et un déplacement du mobile rectiligne, l'objectif étant d'avoir une bonne répétabilité des mesures. La crème a été déposée sur la plaque de PMMA fixée sur le mobile, dans différents carrés dessinés et centrés sur la plaque. Ces essais sont schématisés sur la Figure 42 ci-après.



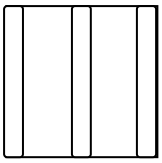
*9 points de 40 µL chacun déposés sur un carré de 40x40 mm² : **trace non uniforme***

a.



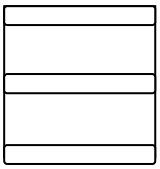
*1 point de 100 ou 200 µL centré sur la plaque de PMMA :**trace uniforme** pour 100 et 200 µL, **mais le mobile dévie***

b.



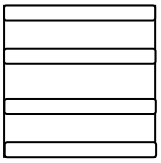
*3 lignes de 50 ou 100 µL chacune déposées dans un carré de 20x20 mm² ou 40x40 mm² centré sur la plaque de PMMA, perpendiculairement à la direction de déplacement du mobile : **trace non uniforme***

c.



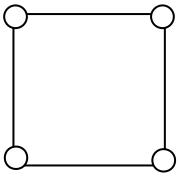
*3 lignes de 50 ou 100 µL chacune déposées dans un carré de 20x20 mm² ou 40x40 mm² centré sur la plaque de PMMA, parallèlement à la direction de déplacement du mobile : **trace non uniforme***

d.



*4 lignes de 50µL chacune déposées dans un carré de 20x20 mm² centré sur la plaque de PMMA, parallèlement à la direction de déplacement du mobile : **trace uniforme***

e.



*4 points de 50 µL chacun déposés sur un carré de 20x20 mm² centré sur la plaque de PMMA :**trace uniforme***

f.

Figure 42. Optimisation du dépôt de la crème sur le mobile afin d'avoir un étalement uniforme de la crème lors du test d'étalement au texturomètre

Les quantités de crème ont été prélevées avec une pipette Microman® 250 GILSON. Deux essais (Figure 42 e et f) ont permis d'obtenir un étalement de la crème de manière homogène et un déplacement du mobile bien rectiligne. Nous avons donc conservé ces deux modes de dépôt.

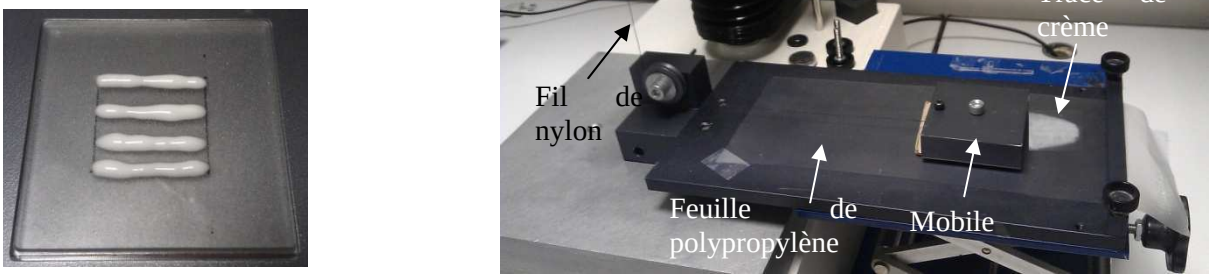
Nous avons choisi d'effectuer les tests d'étalement sur 2 distances : 60 mm et 120 mm. La distance de 60 mm correspond à la distance d'étalement du protocole sensoriel. Comme la quantité de crème est plus importante que celle utilisée pour le protocole d'analyse sensorielle (50 µL), nous avons également effectué un test d'étalement en doublant la distance d'étalement. 2 vitesses de test ont également été examinées : 3 et 10 mm/s.

Les conditions des tests effectués sont résumées dans le Tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18. Description des conditions choisies pour les tests d'étalement

Mode de dépôt	Vitesse de test (mm/s)	Distance de test (mm)
4 points de 50 µL	3	60
4 lignes de 50 µL	3	60
		120
	10	60

La Figure 43 illustre le mode de dépôt en lignes de la crème et le montage réalisé, tandis que la Figure 44 présente une courbe type d'étalement obtenue sur une distance de 6 cm.



a. **b.**

Figure 43. Photos du dépôt de la crème en 4 lignes de 50µL chacune sur la plaque de PMMA (a.) et du test d'étalement (b.)

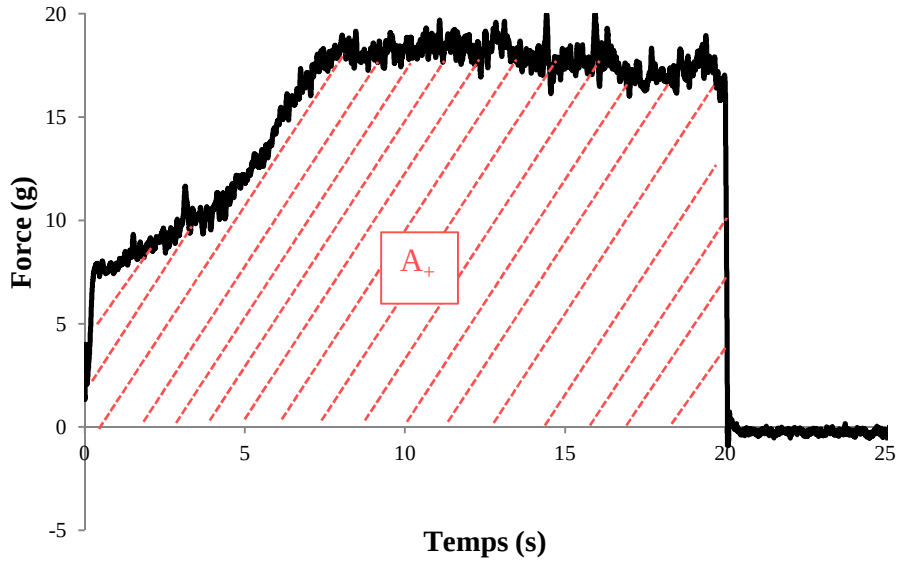


Figure 44. Représentation d'une courbe type d'étalement obtenue, avec le paramètre A_+ relevé

Chapitre 4 – Outils statistiques

Différents outils statistiques ont été utilisés pour analyser essentiellement les données issues des mesures sensorielles, mais également les données instrumentales, et enfin pour mettre en évidence des corrélations entre données sensorielles et données instrumentales. Les traitements statistiques sont très largement utilisés en évaluation sensorielle. En effet, dans tout ensemble de données sensorielles, de nombreuses variabilités interviennent, comme les variabilités inter et intra juges et les variabilités inter et intra produits, qu'il est nécessaire de quantifier. Les différentes analyses ont été réalisées avec le logiciel XLSTAT (Addinsoft, Paris, France) (version 2012.1.01).

1. Analyse unidimensionnelle : l'analyse de variance

L'analyse de variance (ANOVA) est une méthode univariée d'analyse de données (descripteur par descripteur), permettant d'étudier l'effet d'un ou plusieurs facteurs qualitatifs sur une variable réponse quantitative. Son objectif est de comparer des ensembles de plus de deux moyennes, en identifiant les sources de variation qui peuvent expliquer les différences existant entre elles. En analyse sensorielle, il y a toujours au moins deux facteurs : l'effet produit et l'effet juge. Dans notre étude, les juges ont effectué deux répétitions par produit. Le modèle communément utilisé est une ANOVA à deux facteurs avec interaction (Danzart, 2009a).

Chaque résultat est repéré par 3 indices i, j, k, correspondant respectivement aux numéros du produit, du juge et de la répétition. Le résultat y_{ijk} représente donc la note donnée au produit i par le sujet j à la répétition k pour un descripteur donné. Celui-ci peut être décomposé linéairement en cinq parties : la première (μ) caractérise la valeur moyenne du descripteur, la seconde (α_i) caractérise l'effet du produit, la troisième (β_j) correspond à l'effet du sujet, la quatrième (γ_{ij}) est le terme d'interaction juge×produit et le dernier terme (ε_{ijk}) est l'erreur résiduelle du modèle, et traduit à la fois l'incertitude sur la mesure et l'inadéquation du modèle.

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (17)$$

L'analyse de variance repose sur le test de Fisher et donc sur la normalité des distributions et l'indépendance des échantillons. Cependant, il est intéressant de noter que l'analyse de

variance est une méthode d'analyse robuste, peu sensible à la non-normalité des populations et, pour des échantillons de même effectif, à l'inégalité des variances (Dagnelie, 2011).

Les calculs des sommes des carrés (SC), des degrés de libertés (ddl) ainsi que les statistiques de Fisher pour chaque source de variation sont donnés dans le Tableau 19 ci-dessous.

Tableau 19. Table d'analyse de la variance à deux facteurs juge-produit avec interaction

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

I= nombre de produits ; J=nombre de juges ; K=nombre de répétitions

La statistique de Fisher calculée pour chaque source de variation doit être comparée à la valeur lue dans les tables de Fisher au niveau de significativité α choisi avec les nombres de ddl du numérateur et du dénominateur correspondants. Le risque α, risque de première espèce, correspond au risque de rejet à tort de H_0 (hypothèse d'égalité des moyennes) que l'on est prêt à accepter « au maximum ». Ce risque est fixé à 5% pour l'étude. Une valeur de Fisher calculée inférieure à celle de la table signifie que la dispersion à l'intérieur des groupes (variabilité intra-population) est plus importante que celle des moyennes (variabilité inter-population) : les populations sont donc identiques pour le descripteur étudié. Par contre, si la statistique de Fisher calculée est supérieure à celle de la table au niveau α, alors des différences significatives existent entre les populations. On interprète souvent plutôt la probabilité p associée au F de Fisher. Ainsi, le facteur est considéré comme influent ou significatif lorsque cette probabilité p est inférieure à 5%.

1.1. Effet produit

L'effet produit indique si les moyennes des notes des produits (tous juges et répétitions confondus) sont différentes pour un descripteur donné. Si l'effet est significatif, les produits sont considérés significativement différents et le panel est discriminant pour ce descripteur.

Dans ce cas, des comparaisons multiples des moyennes peuvent être effectuées afin de mettre en évidence des groupes de produits. Différentes approches de comparaison multiples de moyennes existent (Tukey, PPDS, Scheffé, Duncan, Bonferroni…). Nous avons choisi d'utiliser le test de Tukey, aussi nommé HSD « Honestly Significant Difference » (test de la « différence franchement significative »), qui consiste à calculer l'expression q_{obs} pour toutes les différences de moyennes par paire et à la comparer à l'erreur standard *E* :

$$q_{obs} = \frac{|\mu_i - \mu_j|}{E} \quad (18)$$

$$E = \sqrt{\frac{CMR}{JK}} \quad (19)$$

Avec μ_i et μ_j, les moyennes à comparer des produits *i* et *j*; CMR, le carré moyen des résidus de l'ANOVA ; J et K, le nombre de juges et de répétitions, respectivement.

Le terme q_{obs} suit une loi des écarts studentisés de paramètres I et IJ(K-1). La valeur q_{obs} est alors comparée à la valeur théorique critique q_{crit}. Si $q_{obs} > q_{crit}$, on conclut à une différence significative entre les deux moyennes, μ_i et μ_j.

1.2. Effet juge

Un effet juge significatif indique que la moyenne, tous produits et répétitions confondus, diffère d'un juge à un autre. En général, cet effet est souvent significatif mais il n'apporte pas de réelle information sur la performance des panélistes. Il est souvent dû à une différence d'utilisation de l'échelle de notation entre les juges. Cet effet peut être atténué par un entraînement plus important ou par l'utilisation de produits référents comme aide à la notation.

1.3. Effet de l'interaction juge×produit

La performance d'un panel sensoriel est étudiée essentiellement à travers l'interaction juge×produit (Couronne, 1997). Un effet significatif de l'interaction juge×produit traduit une différence de perception des produits entre les juges, et donc un non consensus entre juges. Cependant, ce terme d'interaction comprend deux sources de variation : les juges notent les produits dans des ordres différents (Figure 45a) impliquant un réel désaccord entre les juges, et/ou les juges ne perçoivent pas les mêmes écarts entre les produits (Figure 45b).

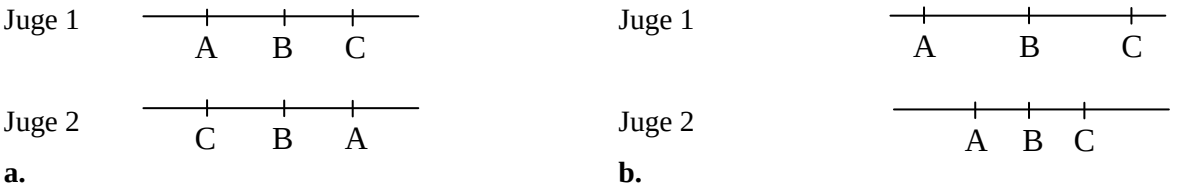


Figure 45. Illustration d'une interaction juge×produit significative. **a.** correspond à une inversion de produits. **b.** correspond à une utilisation différente de dispersion des notes

Lorsque l'interaction juge×produit est significative, il peut-être intéressant de déterminer le ou les panéliste(s) contribuant le plus à cette interaction et qui sont donc en désaccord avec l'ensemble du panel. Il est alors possible d'enlever ces juges du panel pour l'évaluation du descripteur considéré, ou alors de renforcer leur entraînement. Cette interaction peut être représentée graphiquement en traçant pour chaque juge la courbe produit i=f(moyenne obtenue par le juge j sur le produit i), illustrée sur la Figure 46.

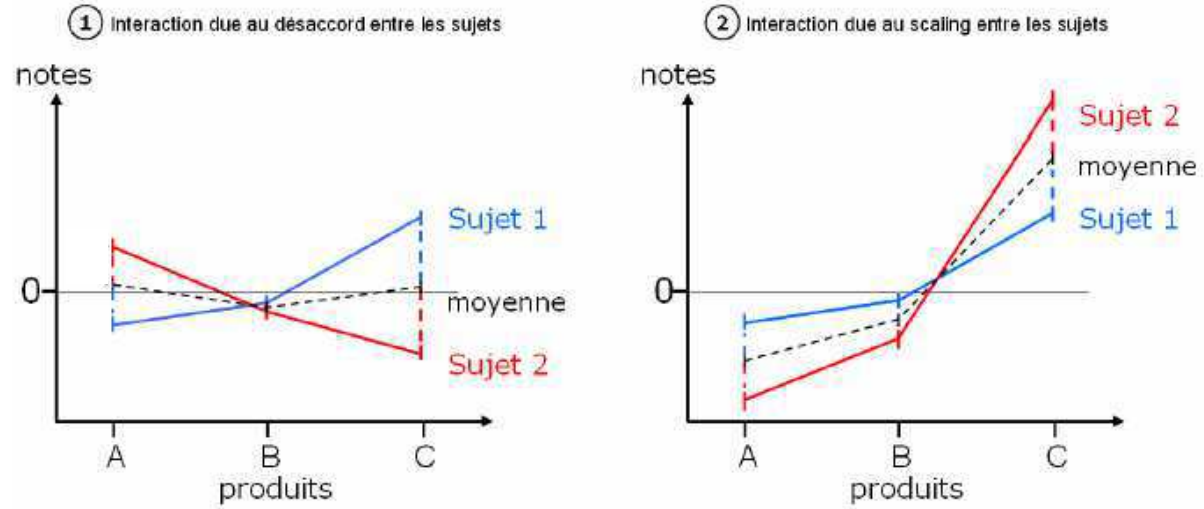


Figure 46. Illustration de l'interaction juge×produit (Pineau, 2006)

1.4. Répétabilité du panel

La répétabilité du panel entre les deux séances peut être étudiée grâce à l'erreur résiduelle du modèle, et plus spécifiquement avec l'écart-type résiduel (RMCE). En effet, l'écart-type résiduel correspond à la racine carré de la moyenne du carré des écarts entre les répétitions de chaque produit.

$$\text{RMCE} = \sqrt{\frac{SCE}{ddl_{résiduelle}}} = \sqrt{\frac{\sum(y_{ijk}-y_{ij.})^2}{IJ(K-1)}} \quad (20)$$

Un RMCE élevé implique que les écarts entre les répétitions sont grands et traduit donc la non répétabilité du panel. Cependant, la valeur du RMCE dépend de l'échelle de notation du descripteur. Ainsi, pour comparer la répétabilité de deux descripteurs évalués avec des

échelles différentes ce qui peut être notre cas, il est nécessaire d'utiliser le coefficient de variation (CV), correspondant au RMCE divisé par la moyenne globale des notes obtenues pour le descripteur considéré (exprimé en %).

2. Analyse multidimensionnelle : l'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une approche multidimensionnelle d'analyse des données utilisée lorsque l'on travaille sur des variables quantitatives (Danzart, 2009b). L'ACP s'opère à partir de la description des données contenues dans une matrice à n lignes, appelées communément individus, et p colonnes, appelées variables. Son intérêt principal est de réduire la dimension du nuage de points à p dimensions à un nombre de dimensions plus faible (généralement égale à 2) tout en conservant le maximum d'information possible. Basée sur le calcul de distances euclidiennes, l'ACP va donc permettre de trouver un nouveau système d'axes permettant de décrire les dimensions du nuage dans la meilleure des configurations. Un autre intérêt de l'ACP réside dans le fait que tous ses axes sont indépendants, alors que les variables de la matrice de départ peuvent être plus ou moins fortement corrélées. Ces nouvelles variables, appelées composantes principales, sont les combinaisons linéaires des variables de la matrice initiale. Les résultats de l'ACP peuvent se présenter sous la forme de deux graphiques bidimensionnels : le plan factoriel de la projection des variables (descripteurs) selon les deux premières composantes principales :

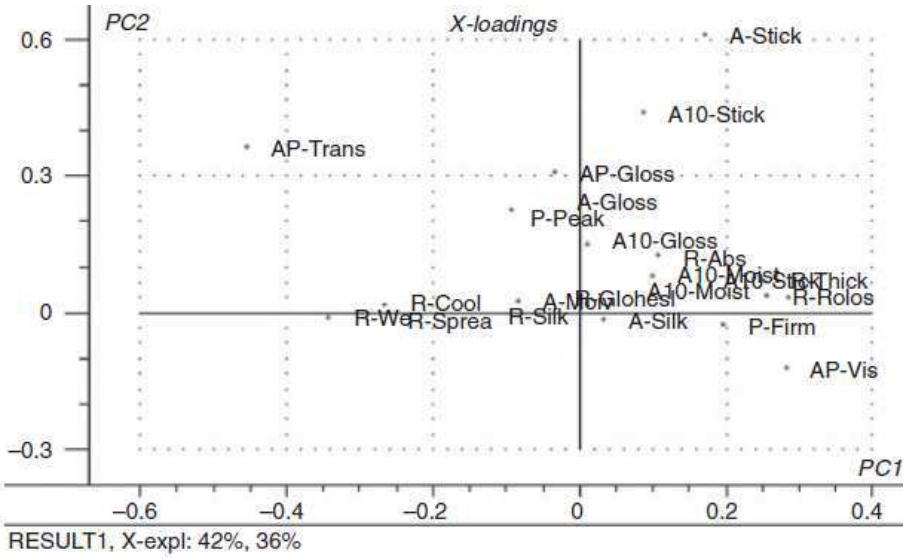


Figure 47. Exemple de projection des variables sensorielles sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (I.-S. Lee et al., 2005)

et le plan factoriel représentant les coordonnées des individus (produits) dans ce même espace :

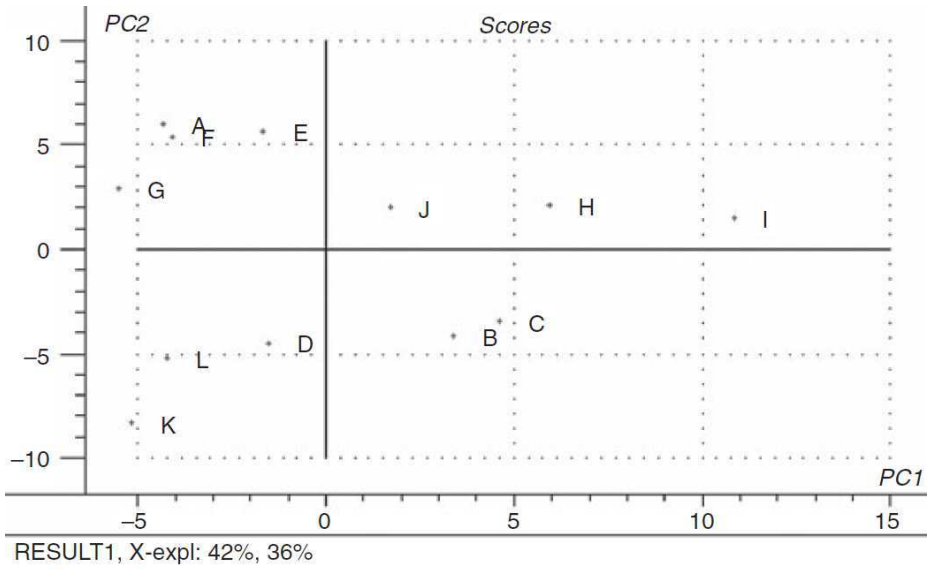


Figure 48. Exemple de projection des produits sur le plan des deux premières composantes principales de l'ACP (I.-S. Lee et al., 2005)

Les composantes principales suivantes (axes 3, 4…) peuvent être utilisées de la même manière pour former des graphes similaires. Cette représentation graphique permet d'une part d'analyser les ressemblances et différences entre individus pour former des groupes d'individus, et d'autre part de mettre en évidence les corrélations entre variables. Concernant notre étude, deux types d'ACP ont été réalisés et sont présentés ci-après.

2.1. ACP sur matrices produits×descripteurs ou produits×grandeurs instrumentales

Le premier type d'ACP a été appliqué sur des tableaux de données, dont chaque ligne représente un produit et chaque colonne une variable quantitative (descripteurs sensoriels ou paramètres instrumentaux). Les variables de l'analyse ont été à chaque fois standardisées (centrées et réduites) afin de donner une variance équivalente à toutes les variables, étant donné qu'elles ont été mesurées sur des échelles différentes. L'ACP est dite alors normée ; elle est effectuée sur les notes moyennes des produits données par l'ensemble des juges, ou mesurées instrumentalement. Ce type d'ACP a permis de mettre en évidence les ressemblances et différences des produits et les corrélations entre descripteurs ou paramètres instrumentaux.

2.2. ACP par descripteur sur matrices juges×produits

Le deuxième type d'ACP réalisé a été appliqué pour chaque descripteur sur un tableau de données, dont chaque ligne représente un juge et chaque colonne un produit. L'objectif était d'étudier la performance du panel concernant l'évaluation de chaque descripteur. L'ACP par descripteur permet de détecter les juges qui ne perçoivent pas les mêmes différences entre produits que les autres panélistes (Couronne, 1997; Dijksterhuis, 1995; Sinesio et al., 1991). Les observations correspondent pour chaque produit et chaque sujet aux moyennes des notes sur les répétitions ($y_{ij.}$) ; celles-ci sont ensuite centrées en ligne afin de supprimer les différences de niveaux de notations entre les juges (soustraction de $y_{.j.}$) et automatiquement centrées en colonnes lors du calcul de l'ACP pour supprimer les différences de niveaux de notations entre les produits (soustraction de $y_{i..}$). L'ACP par descripteur permet ainsi de visualiser la contribution de chaque juge à l'augmentation de l'interaction juge×produit mise en évidence avec l'ANOVA. L'objectif est d'identifier les juges dont le style de notation (classement des produits et dispersion des notes sur l'échelle) est le plus éloigné des autres panélistes pour chaque descripteur.

3. Calcul d'indices de performances du panel

Des indices de performance peuvent également être calculés par juge et par descripteur, afin d'étudier la performance de chaque juge par rapport à l'ensemble du panel, en termes de discrimination et de répétabilité, pour un descripteur considéré.

3.1. Indice de discrimination par juge

Pour étudier le pouvoir discriminant de chaque juge, nous avons calculé pour chaque descripteur son écart-type sur les moyennes des notes données à l'ensemble des crèmes. Plus son écart-type est grand, plus le juge discrimine les produits sur un descripteur donné. En considérant que le panel est suffisamment discriminant, en faisant le rapport de l'écart-type du juge sur la moyenne des écart-types de tous les juges pour un descripteur, nous obtenons son indice de discrimination, décrit par l'équation 21 ci-dessous:

$$D_{jd} = \frac{\sigma_{jd}}{\frac{1}{J}\sum_{s=1}^{J}\sigma_{sd}} \quad (21)$$

avec j : le juge ; d : le descripteur ; σ_{jd} : l'écart-type de l'ensemble des notes données par le juge j sur le descripteur d et J : le nombre total de juges dans le panel

Si $D_{jd} > 1$, le juge est plus discriminant que la moyenne du panel.

Si $D_{jd} < 1$, le juge est moins discriminant que la moyenne du panel.

3.2. Indice de répétabilité par juge

La répétabilité d'un juge caractérise sa fiabilité, son aptitude à donner la même réponse à un test répété plusieurs fois dans les mêmes conditions.

Pour calculer l'indice de répétabilité pour un juge et un descripteur donné, il faut dans un premier temps calculer le bruit pour un produit et un juge donné. Ce bruit correspond à la valeur absolue de la différence des notes données entre les deux répétitions par un même juge pour un même produit. Ensuite, il faut faire le rapport du bruit du juge sur la moyenne des bruits de tous les juges. Et enfin en effectuant ce rapport pour chaque produit et en en calculant la moyenne, on obtient l'indice de répétabilité du juge pour un descripteur donné, décrit dans l'équation 22 ci-dessous:

$$R_{jd} = \frac{1}{I}\sum_{i=1}^{I}\left(\frac{|y_{ij2d}-y_{ij1d}|}{\frac{1}{J}\sum_{s=1}^{J}|y_{is2d}-y_{is1d}|}\right) \quad (22)$$

avec j : le juge considéré ; J : le nombre de juges du panel ; I : le nombre de produits évalués ; d : le descripteur ; y_{ij1d} : note donnée par le juge j au produit i à la répétition 1 du descripteur d; y_{ij2d}: note donnée par le juge j au produit i à la répétition 2 du descripteur d.

Si $R_{jd}<1$, le juge est plus répétable que la moyenne du jury.

Si $R_{jd}>1$, le juge est moins répétable que la moyenne du jury.

4. Les différentes méthodes de corrélations

Un des objectifs de ce travail de thèse a été de mettre en place un outil de prédiction des propriétés sensorielles, appelées y, par des grandeurs explicatives instrumentales, appelées x ; le but étant de comprendre et de décrire les relations existant entre x et y. Pour cela, différents types de modélisation statistique ont été utilisés dans cette étude, résumés ci-après. Ces différents modèles ont été appliqués aux données sensorielles (y) et aux données instrumentales (x) transformées logarithmiquement ou non, comme nous le verrons dans la Partie 3 du manuscrit.

4.1. La régression linéaire simple

La régression linéaire simple consiste à prédire une variable quantitative y par une variable quantitative x, à l'aide d'une relation affine du type :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (23)$$

Le terme ε est la variable résiduelle, il traduit la non coïncidence entre le modèle ajusté et les données de l'expérience réelle. Les paramètres β_0 et β_1 sont choisis de manière à minimiser la somme des carrés des résidus, i.e. à minimiser la distance entre l'ensemble des valeurs données par le modèle et l'ensemble des données expérimentales.

La qualité de l'ajustement est également jugée à l'aide du coefficient de détermination R^2, nommé également carré du coefficient de corrélation multiple. En régression linéaire simple, R^2 est simplement le carré du coefficient de corrélation entre les variables x et y. Il correspond au rapport de la variance expliquée sur la variance totale.

Enfin, comme en analyse de variance, la statistique de Fisher F sert aussi à juger l'intérêt du modèle ; le coefficient de détermination et la statistique de Fisher sont reliés par la relation suivante :

$$F = \frac{R^2}{1-R^2} \quad (24)$$

Plus la probabilité associée au F de Fisher est faible, plus la variable x est explicative. Si le coefficient F n'est pas statistiquement significatif au niveau α choisi, rien ne sert de poursuivre l'analyse. La variable x ne permet pas la prédiction de la variable y par le modèle choisi. Il est alors peut-être nécessaire de changer de modèle.

4.2. La régression linéaire multiple

La régression linéaire multiple est la généralisation de la régression linéaire simple où une seule variable x était utilisée pour expliquer la variable y. Or, une variable sensorielle peut être corrélée à plusieurs variables instrumentales. Dans ce cas, il est nécessaire de choisir un modèle linéaire de la forme :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_p x_p + \epsilon \quad (25)$$

Comme en régression linéaire simple, il n'est pas nécessaire de poursuivre l'analyse si la statistique de Fisher n'est pas significative. Lorsque le nombre de variables dépendantes les unes des autres devient trop important, il peut s'avérer délicat d'interpréter les résultats. Trois types de sélection des variables sont couramment utilisés : la méthode d'introduction progressive des variables (*forward*), la méthode d'élimination progressive (*backward*) et la méthode de régression pas à pas (*stepwise*), combinant les deux méthodes précédentes.

Dans notre étude, c'est la méthode de régression pas à pas qui a été utilisée. La première étape consiste à lier de manière linéaire la variable instrumentale x ayant le plus fort coefficient de détermination R^2 avec la variable y. Les étapes suivantes consistent à introduire au fur et à mesure une nouvelle variable dans la relation précédente, afin d'augmenter le coefficient de corrélation multiple. La variable ajoutée doit apporter une nouvelle information par rapport aux variables précédentes. A chaque étape de la procédure, on examine à la fois si une nouvelle variable doit être ajoutée selon un critère d'ajout fixé, et si une des variables déjà incluses doit être éliminée selon un critère de sortie fixé. Cette méthode permet de retirer du modèle d'éventuelles variables qui seraient devenues moins indispensables du fait de la présence de celles nouvellement introduites.

Un des inconvénients de la régression multiple est que l'ajout de chaque variable explicative au modèle permet d'expliquer toujours plus la variabilité, et cela même si la nouvelle variable explicative est complètement aléatoire. Le coefficient de détermination R^2 est donc surestimé et par conséquent biaisé. Il est ainsi préférable d'utiliser un coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$ tenant compte du nombre de variables explicatives du modèle de régression, dont la formule est la suivante :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{n-1}{n-p-1}(1 - R^2) \quad (26)$$

avec n le nombre d'individus (produits) et p le nombre de variables explicatives introduites dans le modèle de régression.

Il traduit à la fois la qualité de l'ajustement et la complexité du modèle utilisé.

Les modèles de prédiction ayant un R^2 supérieur à 0,91 sont considérés comme excellents (P. Williams, 2003). Les deux critères fixés pour le choix du modèle ont été les suivants :

- Avoir un $R^2_{ajusté}$ supérieur à 0,9 ;
- Avoir un maximum de 4 variables instrumentales explicatives du descripteur considéré.

En effet, l'objectif étant de mettre en place un outil de prédiction simple et rapide des perceptions sensorielles, nous ne souhaitions pas avoir plus de quatre paramètres instrumentaux différents à mesurer pour prédire un descripteur particulier.

Cette méthode a été utilisée dans le but de sélectionner les mesures instrumentales les plus pertinentes pour prédire les différentes propriétés sensorielles de texture.

4.3. La régression Partial Least Square

La perception sensorielle de la texture est généralement assez complexe, elle dépend de nombreux facteurs. Une corrélation multifactorielle comme la régression Partial Least Square (PLS) (S. Wold et al., 1984) est donc généralement plus appropriée qu'une régression linéaire simple ou multiple ; c'est la méthode la plus couramment utilisée pour tenter de relier les résultats instrumentaux aux résultats sensoriels. Elle consiste à utiliser de nouvelles variables prédictives, issues de la combinaison linéaire de l'ensemble des variables instrumentales.

La régression PLS consiste à déterminer les combinaisons linéaires optimales entre les variables instrumentales x_i permettant de décrire au mieux la variabilité des données. C'est une méthode itérative où le calcul des composantes est effectué en même temps que l'étape de régression. Le nombre de variables y à expliquer peut être supérieur ou égal à 1. La PLS1 consiste à modéliser une seule variable y, tandis que la PLS2 consiste à relier un bloc de plusieurs variables y par un bloc de variables x. La PLS1 a été utilisée pour modéliser chaque descripteur à partir des données instrumentales. Un des inconvénients de cette méthode, est que contrairement à la régression multiple pas à pas, qui sélectionne statistiquement parmi l'ensemble des variables sélectionnées les variables les plus pertinentes à incorporer dans le modèle selon des critères fixés, la régression PLS utilise l'ensemble des variables sélectionnées pour établir son modèle de prédiction. Une étape préliminaire de choix des variables doit donc être préalablement effectuée par l'utilisateur afin de construire un modèle de prédiction pertinent. Cette étape sera développée dans les résultats de la Partie 3.Les modèles établis par régression PLS ont alors été comparés à ceux issus des régressions linéaires simple et multiple pas à pas.

5. Validation croisée

Les trois méthodes de régression que nous avons présentées ci-dessus ont permis d'obtenir des modèles de prédiction des différents descripteurs plus ou moins complexes, avec de bons coefficients de détermination. Afin de vérifier la fiabilité et la robustesse des différents modèles mis en place et de choisir le modèle permettant d'obtenir la meilleure prédictibilité de chaque attribut, il est nécessaire de valider ces modèles.

Pour cela, 5 produits commerciaux de natures très différentes, aux propriétés d'apparence visuelle et de texture voisines des 9 produits étudiés, ont été choisis pour l'étape de validation. Ceux-ci sont listés et décrits dans le Tableau 20 ci-dessous.

Tableau 20. Description des produits commerciaux utilisés pour l'étape de validation des modèles prédictifs

Marque	**Application**	**Type d'émulsion**	**Polymère(s) présent(s) (nom INCI)**
Dove	Crème mains nourrissante	H/E	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer, Carbomer
La Roche-Posay, Toleriane	Lait démaquillant	H/E	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer
Le Petit Marseillais	Crème mains nourrissante, peaux très sèches	H/E	VP/Hexadecene copolymer, Xanthan gum
Lysaskin, Atolys	Soin émollient, peaux à tendance atopique	E/H	N/A
Nuxe Bio Beaute	Lait pour le corps	H/E	Xanthan gum

Par souci de temps, nous avons décidé d'effectuer la validation des modèles de prédiction pour seulement trois descripteurs, nommément *Intégrité de la Forme*, *Force de Pénétration* et *Filant.* Ces cinq nouveaux produits ont donc été évalués par le panel sur ces trois descripteurs et également caractérisés instrumentalement.

Trois méthodes de validation existent : la validation simple ou « *test set validation* », la validation croisée à k segments ou « *k-fold cross-validation* » et la validation retirer un à la fois ou « *leave-one-out cross validation* ».

La validation simple consiste à diviser l'échantillon de produits de taille n en deux échantillons, l'un d'apprentissage (généralement de taille > 60% à celle de l'échantillon) et l'autre de test. Le modèle prédictif est bâti sur l'échantillon d'apprentissage ou de calibration et validé sur l'échantillon de test. L'erreur est estimée par l'écart-type résiduel de validation $RMCE_{val}$.

$$RMCE_{val} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n_v}} \quad (27)$$

Avec y la variable à prédire,$\hat{y}$ la variable prédite par le modèle et n_v le nombre d'observations présentes dans le jeu de validation.

La validation croisée consiste à diviser k fois l'échantillon des produits, puis un des k échantillons est choisi comme segment de validation, tandis que les (k-1) autres sont utilisés pour développer le modèle prédictif. Le $RMCE_{val}$ est également calculé comme dans la validation simple. L'opération se répète k fois en changeant à chaque fois d'échantillon de

validation. Ainsi, chaque sous-échantillon est utilisé exactement une fois comme ensemble de validation. La moyenne des k $RMCE_{val}$ est calculée pour estimer l'erreur de prédiction.

La méthode « leave-one-out » est un cas particulier de la validation croisée où k=n. Le modèle prédictif est donc bâti sur les n-1 observations, la $n^{ième}$ observation servant à valider le modèle. L'opération est alors répétée n fois.

La validation simple conduisant à une certaine perte d'information, puisque seulement une partie des observations disponibles sert réellement à l'établissement du modèle, et la validation « leave-one-out » pouvant être assez longue à mettre en œuvre, la validation croisée à k segments nous a semblé être un bon compromis et a été utilisée dans le cadre de notre étude.

Une validation croisée à 5 segments a ainsi été réalisée sur la collection des 14 produits (9 formulés et 5 commerciaux) en divisant aléatoirement la collection en 5 groupes contenant chacun 2 ou 3 produits. L'indice RPD (Ratio of Prediction to Deviation), correspondant au rapport de l'écart-type des notes des produits obtenues sur l'erreur résiduelle moyenne de validation, a été utilisé pour juger la performance des modèles de prédiction. Cet indice est notamment très utilisé dans le domaine de la spectroscopie (François et al., 2008; Han et al., 2009; Saeys et al., 2005). Sa formule est donnée ci-après :

$$RPD = \frac{ET}{RMCE_{val}} \tag{28}$$

avec ET l'écart-type des notes obtenues pour l'ensemble des produits sur le descripteur considéré.

Un RPD inférieur à 1,5 ne permet pas d'obtenir une prédiction fiable ; entre 1,5 et 2, le modèle permet uniquement de distinguer les produits présentant une faible ou forte intensité pour cet attribut ; entre 2 et 2,5, le modèle permet d'obtenir une prédiction approximative quantitative ; entre 2,5 et 3 le modèle donne une bonne prédiction quantitative, tandis qu'au dessus de 3, le modèle de prédiction est considéré comme excellent.

Ainsi, le coefficient de détermination ajusté de la calibration ($R^2_{ajusté}$), l'erreur de calibration ($RMCE_{cal}$), l'erreur de validation ($RMCE_{val}$) et l'indice RPD ont été utilisés pour évaluer la performance des différents modèles de prédiction établis pour chaque descripteur.

Partie 3 : Etude expérimentale

CHAPITRE 1 : CARACTERISATION SENSORIELLE DE LA TEXTURE DES PRODUITS..... 149

CHAPITRE 2 : CARACTERISATION INSTRUMENTALE DES PRODUITS..... 178

CHAPITRE 3: PREDICTION DES PROPRIETES SENSORIELLES DE TEXTURE DE CREMES COSMETIQUES PAR DES MESURES INSTRUMENTALES SIMPLES 225

Chapitre 1 : Caractérisation sensorielle de la texture des produits

Ce chapitre, divisé en 2 parties, présente la caractérisation sensorielle de la texture des 9 émulsions H/E, dont la composition et le protocole de formulation ont été détaillés dans la partie 2 du Chapitre 1. Notre objectif était d'adapter la méthodologie sensorielle SDA à notre univers produits, afin de décrire de façon exhaustive et objective les textures perçues pour les différentes émulsions formulées.

La première partie de ce chapitre présente le travail préliminaire qui a été réalisé sur les résultats sensoriels afin d'évaluer la performance du panel d'une part, et de sélectionner les données pertinentes d'autre part. Certains résultats obtenus par les juges ont en effet été écartés de l'analyse de plusieurs descripteurs. L'objectif étant par la suite de prédire de manière instrumentale la perception sensorielle des produits, nous voulions avoir une faible variabilité au sein du groupe pour avoir des valeurs les plus précises possible pour chacune des émulsions selon chaque attribut de texture.

Cette étude préliminaire de la performance du panel, menant à une exclusion des résultats de certains juges sur un ou plusieurs descripteurs a permis de mettre en évidence l'effet du type de polymère utilisé dans l'émulsion. Cet effet du polymère est détaillé dans la partie 2 de ce chapitre. Les résultats sont présentés sous forme d'une publication intitulée « Impact of polymers on texture properties of cosmetic emulsions : a methodological approach » publiée dans le Journal of Sensory Studies. Dans cet article est détaillé le développement de la terminologie, i.e. le choix des termes pour décrire la texture, définitions et protocoles d'évaluation, ainsi que le recrutement et l'entraînement du panel. Les résultats obtenus par le panel sont ensuite discutés en termes de performance, et les similarités et différences de texture entre les produits sont mises en évidence, et la contribution de chaque polymère aux propriétés sensorielles des produits est analysée.

1. Analyse de la performance du panel

Une étude préliminaire de la performance du panel a été réalisée, pouvant conduire à l'exclusion de certains juges, avant d'analyser plus en détails les différentes perceptions sensorielles de la texture des produits.

1.1. Résultats des ANOVAs

Après collecte des données par les 16 juges sur les 9 produits, à raison de 2 répétitions par produit (soit 288 données par descripteur), une ANOVA à deux facteurs juges et produits avec interaction a été effectuée pour chaque descripteur. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 21 ci-dessous, comprenant le coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$ du modèle calculé, ainsi que la statistique de Fisher du modèle (F_{tot}) et sa probabilité associée (P_{tot}), puis les statistiques de Fisher des effets produit, juge et interaction, ainsi que leurs probabilités associées.

Tableau 21. Bilan des ANOVAs réalisées sur les 8 descripteurs

Descripteur	$R^2_{ajusté}$	F_{tot}	P_{tot}	$F_{produit}$	P	F_{juge}	P	$F_{interaction}$	P
Brillance	0,809	9,491	<0,0001	148,176	<0,0001	5,088	<0,0001	0,795	0,902
Intégrité	0,873	14,824	<0,0001	238,557	<0,0001	5,857	<0,0001	1,030	0,432
Force de pénétration	0,854	12,760	<0,0001	209,391	<0,0001	1,355	0,178	1,077	0,333
Force de compression	0,802	9,145	<0,0001	131,152	<0,0001	6,880	<0,0001	1,294	0,069
Filant	0,929	27,120	<0,0001	444,865	<0,0001	6,167	<0,0001	1,890	0,0001
Difficulté d'étalement	0,827	10,595	<0,0001	161,712	<0,0001	3,348	<0,0001	1,426	0,021
Absorption	0,593	3,924	<0,0001	22,953	<0,0001	15,057	<0,0001	1,264	0,089
Collant	0,273	1,755	0,0004	5,833	<0,0001	5,991	<0,0001	0,953	0,606

Pour tous les descripteurs exceptés l'*Absorption* et le *Collant*, le modèle statistique utilisé pour l'ANOVA est très bon puisque le coefficient de détermination $R^2_{ajusté}$ est supérieur à 0,8. Les plus faibles valeurs du coefficient $R^2_{ajusté}$ obtenues pour l'*Absorption* et le *Collant* peuvent sûrement être expliquées par le fait que pour ces deux descripteurs, les juges ont eu des difficultés à noter de réelles différences entre les produits, mais également à assimiler le protocole d'évaluation. Cela résulte en la présence d'importants écart-types sur les moyennes obtenues sur chaque produit par l'ensemble des juges, visibles dans le Tableau 22.

Tableau 22. Intensités (moyennes±écart-types) obtenues pour chaque produit sur chaque descripteur, tous sujets et répétitions confondus

Produits	Brillance	Intégrité de la Forme	Force de pénétration	Force de compression	Filant	Difficulté d'étalement	Absorption	Collant
AADMT-co-VP	4,3±1,2	8,1±0,4	8,0±0,4	7,6±0,6	5,3±1,8	6,6±1,1	72,1±22,4	5,3±2,2
Caroub	7,5±1,0	3,5±1,4	5,4±1,0	4,6±1,2	15,8±5,0	3,4±1,4	63,7±23,9	5,0±2,1
Contrôle	7,6±0,7	2,6±1,2	2,4±0,9	1,7±0,8	11,7±3,0	1,1±1,0	79,1±24,5	3,8±2,0
HE cellulose	7,6±1,0	3,2±1,3	3,9±1,1	4,6±1,5	29,7±5,6	2,3±1,3	104,2±28,1	6,3±2,0
HP guar	7,3±1,0	2,7±1,2	3,7±1,0	3,4±1,6	34,6±5,2	2,1±1,0	88,3±19,2	6,5±1,9
HPM cellulose	7,3±1,1	1,7±1,2	2,8±1,0	2,5±1,3	20,2±4,9	2,3±1,2	97,1±28,0	5,8±2,1
PA	6,9±1,2	7,5±0,6	6,6±0,6	5,4±1,6	7,1±2,2	3,9±1,3	105,8±25,1	5,0±2,3
PAA	1,8±0,8	8,6±0,4	8,3±0,4	8,2±0,7	5,6±2,5	7,7±0,9	62,8±18,6	5,4±2,3
Xanthan	7,5±0,8	4,2±1,3	3,7±1,1	3,9±1,5	39,4±6,7	1,8±1,0	104,6±24,2	6,0±2,0

Sur le Tableau 21, nous pouvons également observer que les produits sont perçus comme très significativement différents sur toutes les propriétés sensorielles étudiées (P<0,0001 pour l'effet produit). Le panel a donc été discriminant pour l'ensemble des descripteurs. Toutefois, des différences plus ou moins importantes en fonction des descripteurs peuvent être mises en évidence entre les produits. L'effet produit le plus important a été obtenu pour la propriété du *Filant* (F=444,9), tandis que l'effet produit le moins important a été obtenu pour la propriété *Collant* (F=5.83).

Concernant l'effet juge, il est très significatif (P<0,0001) pour tous les descripteurs, excepté pour la *Force de Pénétration* (P=0,178), ce qui est très courant en analyse sensorielle (Couronne, 1997). Le Tableau 23 présente pour chaque descripteur la moyenne globale des juges avec son écart-type (calculés sur les moyennes des 16 juges), les moyennes des juges minimale et maximale, ainsi que le nombre de groupes de juges calculés grâce au test de Tukey. Un effet juge significatif sur un descripteur indique ainsi que les 16 juges ont obtenus des notes moyennes différentes (tous produits et répétitions confondus). Concernant le descripteur *Force de Pénétration*, le niveau moyen de notation de chaque juge sur l'échelle a été homogène, tous les juges font partie du même groupe. Les juges ont trouvé ce descripteur assez facile à évaluer, comparé au descripteur *Force de Compression* par exemple. Pour ce dernier qui consiste aussi à mesurer une force, on observe la formation de 5 groupes différents de juges. Le fait de plonger lentement le doigt jusqu'au fond du pot permet, semble-t-il, de mieux percevoir le « corps » du produit et de plus facilement percevoir et quantifier la force nécessaire à la pénétration, plutôt que la force nécessaire à la compression du produit. L'effet juge le plus important a été mesuré pour l'évaluation du descripteur *Absorption* (F=15,1). En effet, pour ce descripteur, la moyenne globale par juge sur l'ensemble des produits varie de

58,1 à 119,3 tours (Tableau 23). Cette grande variabilité traduit la difficulté des sujets à atteindre un consensus, et sûrement une mise en œuvre différente du protocole d'évaluation en fonction des sujets. La vitesse d'étalement par rotation était contrôlée grâce à l'utilisation d'un métronome ; il était également demandé aux panélistes d'étaler le produit avec l'index posé horizontalement sur la face interne de l'avant-bras, en appliquant une très légère pression, juste suffisante pour étaler le produit dans le cercle. Cependant, il est possible que la pression appliquée lors de l'étalement de chaque produit, étant difficilement mesurable, varie d'un panéliste à un autre, ce qui pourrait jouer un rôle sur le temps de pénétration du produit dans la peau. De plus, les sujets ont eu une certaine difficulté à percevoir à quel moment exact la pénétration du produit était totale et donc à quel moment ils devaient s'arrêter de masser. Il aurait sûrement été nécessaire d'avoir un entraînement plus long sur ce descripteur, afin que la sensation de frottement et de résistance à la continuation du mouvement de rotation, ressentie lorsque la pénétration du produit est totale, soit bien perçue et de manière identique pour tous les panélistes. Cependant, bien que nous ayons choisi des panélistes tous de même type de peau (caucasien), l'hydratation de la peau peut varier d'un panéliste à l'autre, entraînant peut-être des temps de pénétration des produits différents, entraînant une variabilité inhérente au sein du panel, même avec un panel très bien entraîné.

Tableau 23. Statistiques concernant l'analyse de l'effet juge par descripteur

Descripteurs	Moyenne globale des juges	Ecart-type	Moyennes des juges minimale et maximale	Nombre de groupes de juges
Brillance	6,4	0,5	5,3-7,1	3
Intégrité de la Forme	4,7	0,5	4,1-6,2	3
Force de Pénétration	5,0	0,2	4,6-5,3	1
Force de Compression	4,7	0,6	3,4-5,6	5
Filant	18,8	2,0	14,1-21,4	3
Difficulté d'Etalement	3,5	0,4	2,5-4,2	2
Absorption	87,6	15,0	58,1-119,3	6
Collant	5,4	1,1	3,4-7,2	3

Ensuite, l'interaction juge×produit est non significative au seuil de 5% pour six propriétés sensorielles sur huit (Tableau 1), ce qui révèle un bon consensus entre tous les juges. Cependant, elle reste significative au seuil de 10 % pour les descripteurs *Force de Compression* et *Absorption*. Et elle est très significative pour les descripteurs *Difficulté d'Etalement* (P=0,021) et *Filant* (P=0,0001). Concernant le descripteur *Filant*, la présence

d'une interaction très significative est sûrement plus due à un phénomène de scaling (Couronne, 1997) plutôt qu'à un réel désaccord entre panélistes. En effet, la mesure de *Filant* est instrumentale, elle correspond à la longueur maximale de fil obtenue en écartant les doigts à une vitesse de pulsation contrôlée. La façon dont les panélistes compressent puis écartent les doigts peut jouer sur la mesure du filant, ainsi certains panélistes auront tendance à obtenir des longueurs de fils plus importantes ou plus faibles que la moyenne du panel, quelque soient les produits.

Ainsi, les ANOVAs réalisées sur les résultats obtenus par les 16 juges ont montré que l'effet produit était très significatif quelque soit le descripteur évalué. D'autre part, l'effet lié à l'interaction juge×produit est non significatif à un seuil de 5 % pour 6 des 8 descripteurs, révélant un bon consensus du panel pour la majorité des descripteurs. L'objectif étant par la suite de pouvoir prédire la perception sensorielle de la texture des produits par des mesures instrumentales, il était nécessaire d'obtenir une interaction juge×produit non significative pour toutes les propriétés et d'avoir une faible variabilité intra produits, pour pouvoir interpréter sans équivoque les résultats. N'ayant pas assez de temps pour effectuer d'avantage de séances d'entraînement et/ou d'évaluation, nous avons choisi d'analyser la performance de chaque juge par rapport à la moyenne du panel, en calculant notamment des indices de performance, et d'écarter des résultats pour chaque descripteur les juges ayant un style de notation le plus éloigné de l'ensemble du panel.

1.2. Calcul d'indices de performance par juge

Par mesure d'anonymat, à chaque panéliste est associé un code à 3 chiffres, donné de manière aléatoire. Ces codes sont utilisés pour différencier un panéliste d'un autre dans la suite de l'étude. Des indices de discrimination et de répétabilité, détaillés Partie 2 Chapitre 4, ont été calculés pour chaque juge sur chaque descripteur. Ces indices permettent d'évaluer la discrimination et la répétabilité de chaque juge par rapport à la moyenne du panel pour chaque descripteur.

1.2.1. Indices de discrimination

Le Tableau 24 ci-dessous présente les indices de discrimination D de chaque juge sur chaque descripteur. Une valeur supérieure à 1 indique un juge plus discriminant que la moyenne du panel tandis qu'une valeur inférieure à 1 indique que le juge est moins discriminant que la moyenne du panel. Les indices D obtenus permettent ainsi de classer les juges du plus

discriminant (rang 1) au moins discriminant (rang 16) pour chaque descripteur. La dernière colonne correspond au rang moyen qu'occupe chaque juge, calculé sur l'ensemble des descripteurs. Il est intéressant de remarquer que le juge 437 se détache des autres, car il obtient le rang moyen de 4, et est donc quasiment toujours plus discriminant que la moyenne du panel, quelque soit le descripteur évalué. Les autres juges obtiennent un rang moyen oscillant entre 7 et 11, ce qui montre qu'ils peuvent être très discriminants pour un descripteur et très peu pour un autre. Il semble donc difficile d'exclure un juge de l'ensemble du panel et une analyse descripteur par descripteur serait plus judicieuse.

Tableau 24. Indices de discrimination (D) des juges associés à leur classement pour chaque descripteur. Les nombres en gras correspondent à un juge plus discriminant que la moyenne des juges pour le descripteur considéré.

Juges	Brillance		Intégrité de la forme		Force de pénétration		Force de compression		Filant		Difficulté d'étalement		Absorption		Collant		Rang moyen
	D	Rang	D	Rang	D	Rang	D	Rang	D	Rang	D	Rang	D	Rang	D	Rang	
972	**1,15**	2	**1,07**	5	**1,10**	3	**1,03**	7	**1,16**	4	0,95	10	**1,00**	10	0,77	14	7
112	0,91	15	**1,02**	6	0,99	9	0,94	12	**1,01**	8	**1,12**	3	0,48	15	**1,06**	8	10
949	0,97	12	**1,10**	3	**1,01**	7	0,88	15	0,77	15	0,78	16	0,64	14	**1,06**	7	11
223	0,98	10	**1,00**	8	**1,07**	4	**1,07**	4	**1,21**	1	0,90	13	0,46	16	0,98	11	8
790	0,92	14	0,79	16	**1,38**	1	0,93	13	0,93	12	**1,08**	7	**1,04**	8	**1,16**	3	9
947	**1,01**	5	0,96	13	**1,01**	8	**1,10**	2	**1,13**	5	0,90	14	**1,32**	4	**1,13**	4	7
469	0,99	8	0,96	11	0,91	13	**1,02**	8	0,99	9	0,93	12	0,70	12	**1,02**	10	10
485	0,96	13	0,88	15	**1,03**	6	0,97	10	0,95	11	**1,14**	2	**1,01**	9	**1,08**	6	9
921	**1,01**	6	0,94	14	0,93	12	**1,06**	6	**1,13**	6	**1,09**	4	0,99	11	**1,10**	5	8
314	0,97	11	**1,01**	7	0,83	15	0,95	11	**1,18**	2	**1,09**	5	**1,16**	6	0,69	16	9
53	**1,11**	3	**1,08**	4	0,89	14	0,89	14	0,95	10	0,97	9	**1,39**	2	**1,02**	9	8
639	0,99	9	0,96	12	0,80	16	0,99	9	**1,18**	3	**1,08**	6	**1,45**	1	0,71	15	9
203	**1,15**	1	**1,13**	1	0,97	10	**1,06**	5	0,74	16	0,85	15	**1,18**	5	0,81	13	8
437	**1,07**	4	0,98	10	**1,11**	2	**1,15**	1	**1,02**	7	**1,20**	1	**1,37**	3	**1,34**	1	4
90	0,80	16	**1,13**	2	0,94	11	0,85	16	0,82	14	0,99	8	**1,13**	7	**1,20**	2	10
266	**1,01**	7	0,99	9	**1,04**	5	**1,10**	3	0,84	13	0,94	11	0,67	13	0,87	12	9

1.2.2. Indices de répétabilité

Le Tableau 25 ci-dessous présente les indices de répétabilité R de chaque juge sur chaque descripteur. Une valeur supérieure à 1 indique un juge moins répétable que la moyenne tandis qu'une valeur inférieure à 1 indique un juge plus répétable que la moyenne des juges. Les indices R obtenus permettent ainsi de classer les juges du plus répétable (rang 1) au moins répétable (rang 16) pour chaque descripteur. La dernière colonne correspond au rang moyen calculé sur l'ensemble des descripteurs qu'occupe chaque juge. Nous constatons que 3 juges se détachent nettement ; ce sont les juges 112, 485 et 53, qui sont classés 5èmes tous descripteurs confondus. Ces 3 juges sont donc les plus fiables du panel car les plus répétables dans leurs jugements. Il est intéressant de noter que ces trois juges font partie du laboratoire URCOM et leurs travaux de recherche portent notamment sur des produits de type crèmes cosmétiques. Ils ont donc l'habitude de manipuler ce type de produits, et sont peut-être plus habitués aux différences de texture que peuvent présenter ces produits que les autres panélistes. Quant au juge 790, à l'inverse il est classé en moyenne 14ème sur 16 juges, et les juges 437 et 203 tous les deux 12èmes sur 16, ce sont donc les 3 juges les moins répétables du panel. Il est bon de noter que le juge 437 a été aussi classé comme le juge le plus discriminant du panel sur l'ensemble des descripteurs. Ce qui souligne qu'un juge peut évidemment très bien différencier les produits mais ne pas être répétable dans l'utilisation de l'échelle de notation.

Ces calculs d'indice montrent qu'il existe des différences en termes de discrimination et de répétabilité entre les membres du panel. Cependant, ces indices sont calculés par rapport à la moyenne du panel ; ainsi un juge classé comme peu discriminant ou peu répétable par rapport au panel peut donc être tout de même bien discriminant et/ou bien répétable.

Tableau 25. Indices de répétabilité (R) des juges associés à leur classement pour chaque descripteur. Les nombres en gras correspondent à un juge plus répétable que la moyenne des juges pour le descripteur considéré.

Juges	Brillance		Intégrité de la forme		Force de pénétration		Force de compression		Filant		Difficulté d'étalement		Absorption		Collant		Rang moyen
	R	Rang	R	Rang	R	Rang	R	Rang	R	Rang	R	Rang	R	Rang	R	Rang	
972	1,062	9	**0,659**	5	**0,644**	2	1,373	14	1,406	14	**0,827**	5	1,291	13	**0,644**	2	8
112	**0,464**	2	**0,224**	1	**0,945**	10	**0,820**	5	**0,594**	4	**0,729**	3	**0,435**	1	**0,945**	10	5
949	1,065	10	**0,953**	11	1,049	12	1,256	12	**0,911**	8	1,189	12	**0,656**	4	1,049	12	10
223	**0,878**	6	2,038	15	**0,919**	9	**0,534**	2	1,094	11	1,033	10	**0,863**	7	**0,919**	9	9
790	1,604	15	1,883	14	1,850	15	1,758	16	**0,709**	6	1,407	15	1,301	14	1,850	15	14
947	1,071	11	2,297	16	**0,869**	7	**0,969**	9	**0,544**	1	1,471	16	1,800	16	**0,869**	7	10
469	1,685	16	1,370	13	**0,653**	3	**0,820**	6	1,680	15	**0,791**	4	**0,999**	11	**0,653**	3	9
485	**0,925**	7	**0,722**	8	**0,601**	1	**0,831**	7	**0,632**	5	**0,588**	2	**0,985**	10	**0,601**	1	5
921	1,050	8	**0,881**	10	**0,723**	6	**0,451**	1	**0,564**	2	**0,850**	6	1,752	15	**0,723**	6	7
314	1,490	14	**0,635**	4	**0,903**	8	**0,916**	8	**0,567**	3	1,238	13	**0,822**	6	**0,903**	8	8
53	**0,756**	5	**0,503**	2	**0,699**	5	**0,781**	4	**0,859**	7	**0,486**	1	**0,909**	8	**0,699**	5	5
639	**0,670**	4	**0,566**	3	**0,690**	4	1,283	13	1,014	9	1,182	11	**0,627**	2	**0,690**	4	6
203	1,195	13	1,096	12	**0,946**	11	1,459	15	1,045	10	1,002	9	1,140	12	**0,946**	11	12
437	**0,473**	3	**0,834**	9	2,015	16	**0,998**	11	1,881	16	1,360	14	**0,975**	9	2,015	16	12
90	1,164	12	**0,674**	7	1,352	14	**0,757**	3	1,309	13	**0,907**	7	**0,642**	3	1,352	14	9
266	**0,447**	1	**0,664**	6	1,140	13	**0,995**	10	1,190	12	**0,940**	8	**0,802**	5	1,140	13	9

1.3. Amélioration des résultats par exclusion de juges

L'analyse sensorielle descriptive des produits effectuée par le panel composé de 16 juges, a permis de caractériser la texture de nos 9 produits selon 8 modalités. Afin d'améliorer les résultats obtenus pour chaque produit, nous avons fait le choix de retirer certains panélistes, entre 1 et 4, pour l'analyse de chaque descripteur. Ayant un nombre de panelistes relativement important, nous avons décidé de retirer un maximum de 4 panélistes par descripteur, afin de conserver un panel d'au moins 12 sujets par descripteur.

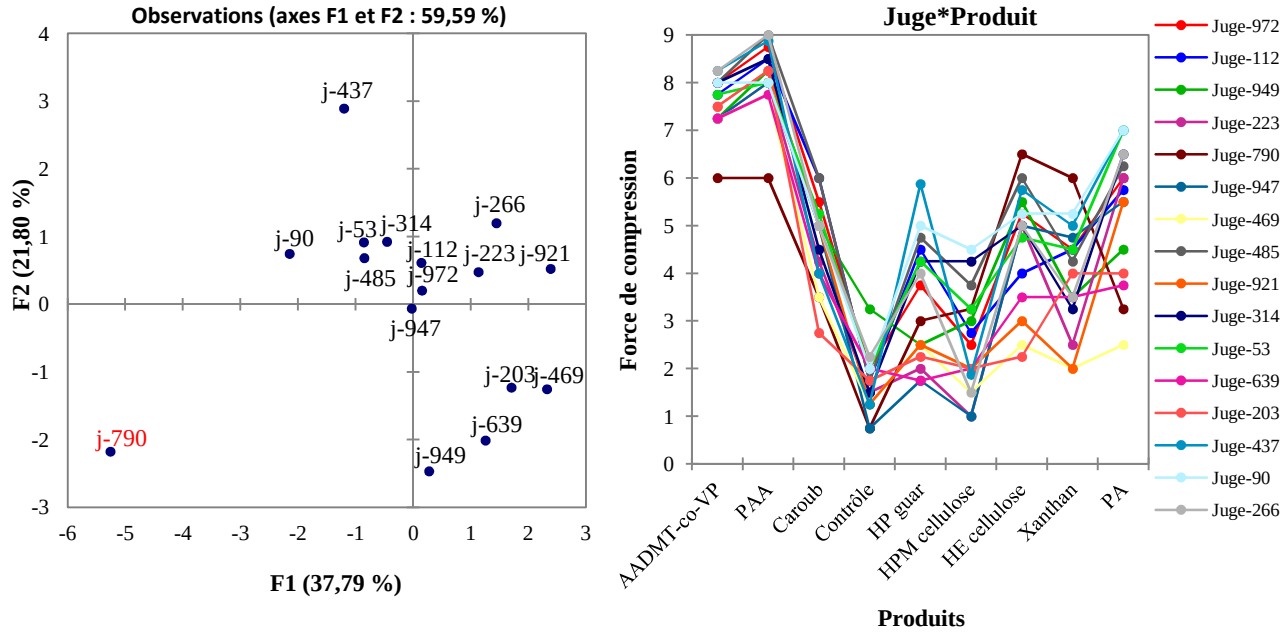
Pour exclure des juges, nous nous sommes basés principalement sur deux critères :

- La contribution des résultats du juge à l'interaction juge×produit ;
- L'impact des résultats du juge sur l'écart-type des moyennes par produit.

Le but de cette démarche était de réduire la variabilité au sein du groupe et ainsi augmenter la significativité des différences entre produits.

Nous avons vu que, pour les descripteurs *Force de Compression, Filant, Difficulté d'Etalement* et *Absorption*, l'effet de l'interaction est significatif à 10 % (Tableau 1). Afin d'enlever les juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction, nous avons donc effectué une ACP sur la matrice juges×produits pour chacun de ces descripteurs, comme explicité Partie 2 Chapitre 4.

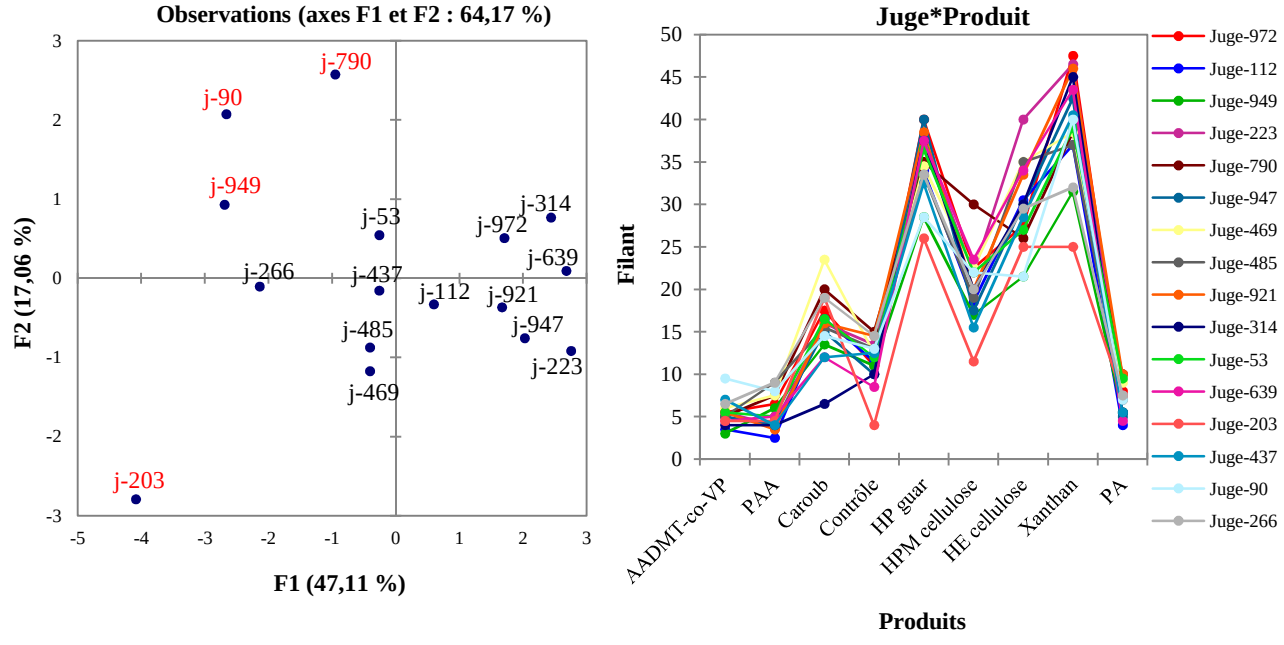
Concernant le descripteur *Force de Compression*, l'ACP nous a permis d'identifier le juge 790, dont le style de notation est très éloigné de l'ensemble du panel, comme le montre la Figure 49 (a et b). De plus, le juge 790 a obtenu le plus faible indice de répétabilité pour ce descripteur (rang 16) (Tableau 25) et fait également partie des 4 juges les moins discriminants (Tableau 24), ce qui conforte notre choix de ne pas tenir compte de ses résultats pour la *Force de Compression*. Nous avons décidé de n'enlever que ce juge pour l'évaluation de cette propriété, car l'interaction juge×produit devient non significative au seuil de 10 % en l'ôtant du panel (P=0.287).



a. **b.**

Figure 49. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la *Force de Compression* grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe force de compression=f(produits) pour chaque juge (b)

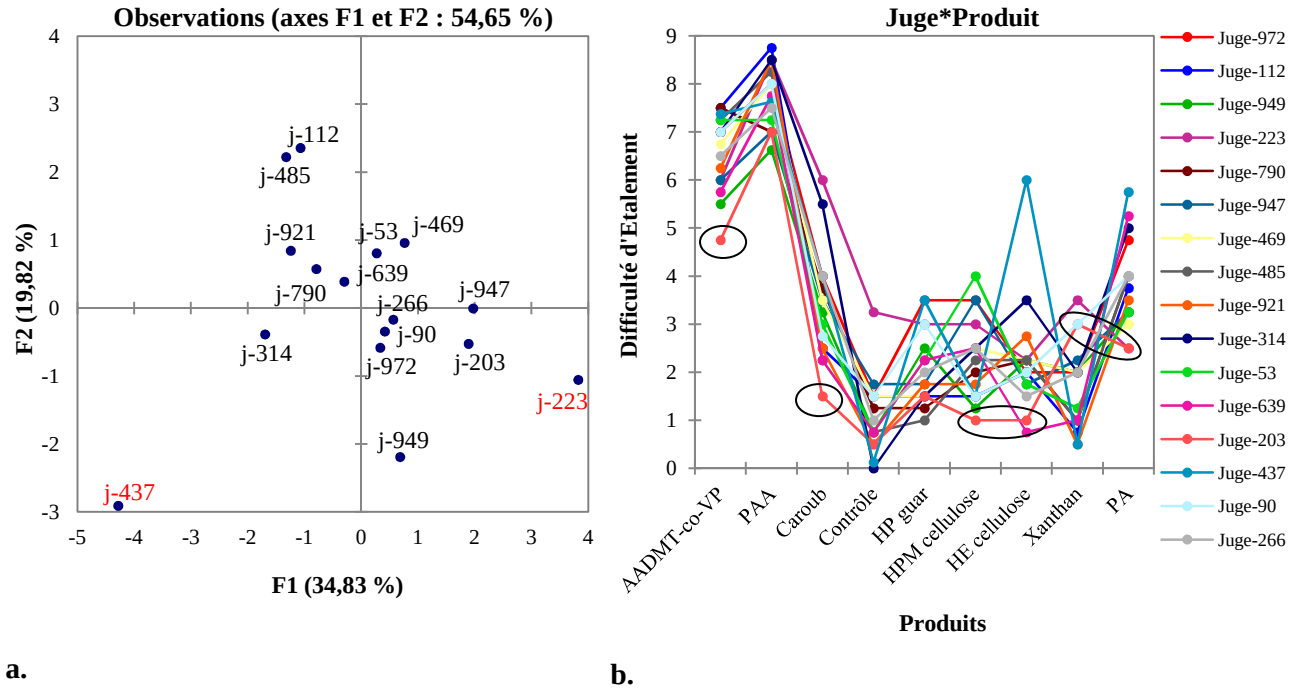
Les juges 203, 790, 90 et 949 ont tous été enlevés du panel pour le traitement des résultats du descripteur *Filant*, car ces 4 juges contribuaient le plus à l'élévation de l'interaction juge×produit, comme mis en évidence Figure 50a. Sans leur présence, l'interaction devient non significative à 10 % (P=0.169).



a. **b.**

Figure 50. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la *Filant* grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe filant=f(produits) pour chaque juge (b)

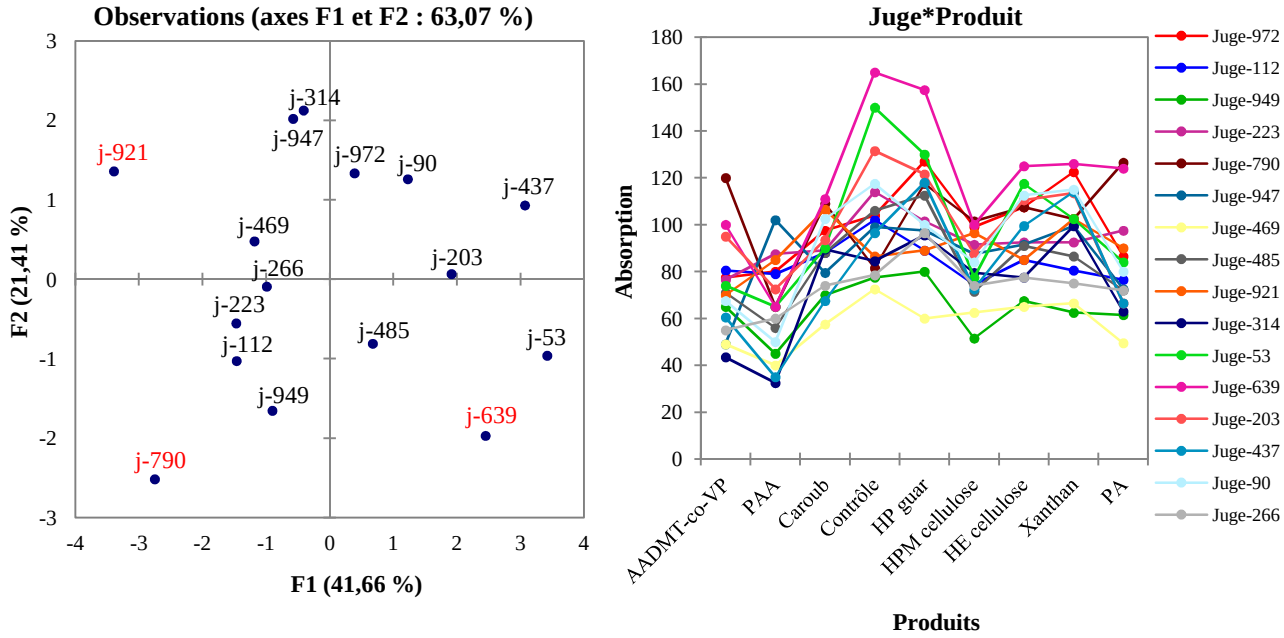
Concernant le descripteur *Difficulté d'Etalement*, nous avons choisi d'enlever les juges 437 et 223, permettant de diminuer fortement l'interaction (Figure 51). Le juge 203 a également été écarté du panel car bien qu'il ne contribue pas spécifiquement à l'interaction, cela permettait de diminuer l'écart-type sur la moyenne de nombreux produits, comme le montrent les points entourés de cercles sur la Figure 51b.



a. **b.**

Figure 51. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la *Difficulté d'Etalement* grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe Difficulté d'Etalement=f(produits) pour chaque juge (b)

Enfin, pour le descripteur *Absorption*, la suppression des juges 790 et 921 (Figure 52) fait largement diminuer l'interaction, elle devient non significative au seuil de 10 % (P=0.274). La variabilité au sein du groupe étant encore assez importante, synonyme de forts écart-types sur les moyennes des produits (±20 tours environ), nous avons choisi d'enlever deux autres juges du panel. La suppression du juge 639 (basé sur les 2 graphes de la Figure 52) fait encore diminuer l'interaction, mais surtout fait diminuer l'écart type des moyennes par produit, et la suppression du juge 469 (Figure 52b, courbe jaune) permet également de diminuer l'écart type sur les moyennes par produit.



a. **b.**

Figure 52. Mise en évidence des juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction pour la *Absorption* grâce au graphe ACP juges×produits (a) et grâce au graphe absorption=f(produits) pour chaque juge (b)

En ce qui concerne les 4 autres descripteurs, l'interaction juge×produit est non significative au seuil de 10 % (Tableau 21). L'ANOVA effectuée pour le descripteur *Force de Pénétration* sur les résultats obtenus par les 16 juges a montré que l'effet juge était également non significatif. De plus, les écart-types des moyennes des produits étant assez faibles, nous avons décidé de conserver les 16 juges pour ce descripteur. Pour le *Collant*, la variabilité au sein du groupe étant très importante, enlever quelques juges du panel ne nous semblait pas judicieux. Pour améliorer nos résultats, il faudrait plutôt revoir le protocole ou effectuer un entraînement du panel plus important. Dans ces conditions, nous avons donc également conservé l'ensemble des panélistes. Ensuite pour le descripteur *Brillance*, nous avons enlevé le juge 90, notant tous les produits assez faiblement par rapport à l'ensemble du panel (Figure 53).

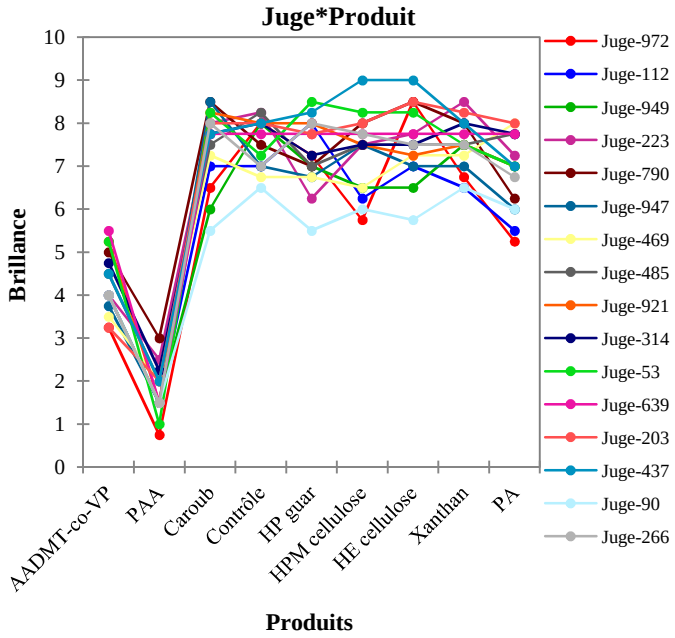


Figure 53. Interaction juge×produit pour le descripteur *Brillance*

Enfin, pour le descripteur *Intégrité de la Forme*, la Figure 54 montre clairement que le juge 790 a noté les produits, en particulier les crèmes Caroube, HP guar, HPM cellulose, Xanthan et PAA, de manière très différente des autres panélistes. Nous l'avons donc ôté du panel, afin de diminuer la variabilité intra produits.

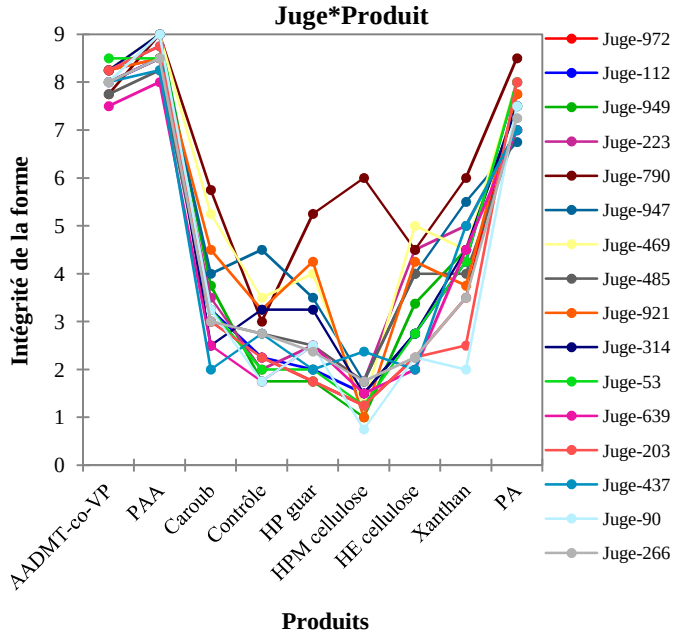


Figure 54. Interaction juge×produit pour le descripteur *Intégrité de la Forme*

Le Tableau 26 résume l'ensemble des juges enlevés pour l'analyse de chaque descripteur. Il est intéressant de constater que le juge 790 a été enlevé de l'analyse de 4 descripteurs. Ce panéliste a sûrement eu plus de difficulté à percevoir les différences d'intensités des

propriétés sensorielles des produits ; il aurait besoin d'un entraînement plus poussé sur certains descripteurs que d'autres panélistes.

Tableau 26. Bilan des juges enlevés pour l'analyse de chaque descripteur

Descripteurs	Brillance	Intégrité de la forme	Force de pénétration	Force de compression	Filant	Difficulté d'étalement	Absorption	Collant
Juges enlevés	90	790	-	790	203/790/ 90/949	223/437/203	790/921/ 639/469	-

Les résultats des ANOVAs réalisées avec le panel optimisé (en ayant enlevé certains juges de l'analyse de certains descripteurs) sont donnés dans le Tableau 27.

Tableau 27. Bilan des ANOVAs juges-produits avec interaction avec le panel optimisé

Descripteur	$R^2_{ajusté}$	F_{tot}	P_{tot}	$F_{produit}$	P	F_{juge}	P	$F_{interaction}$	P
Brillance	0,814	9,778	<0,0001	146,599	<0,0001	3,444	<0,0001	0,797	0,893
Intégrité	0,884	16,178	<0,0001	253,479	<0,0001	3,142	0,0003	0,857	0,800
Force de pénétration	0,854	12,760	<0,0001	209,391	<0,0001	1,355	0,178	1,077	0,333
Force de compression	0,818	10,001	<0,0001	138,619	<0,0001	7,671	<0,0001	1,106	0,287
Filant	0,929	27,488	<0,0001	350,994	<0,0001	2,409	0,010	1,213	0,169
Difficulté d'étalement	0,836	11,213	<0,0001	148,219	<0,0001	1,664	0,084	0,990	0,518
Absorption	0,561	3,572	<0,0001	22,749	<0,0001	9,177	<0,0001	1,128	0,274
Collant	0,273	1,755	0,0004	5,833	<0,0001	5,991	<0,0001	0,953	0,606

Les intensités (moyennes±écart-types) obtenues pour chaque produit sur chaque descripteur avec le panel optimisé sont données dans le Tableau 28.

Tableau 28. Intensités (moyennes±écart-types) obtenues pour chaque produit sur chaque descripteur avec le panel optimisé

Produits	Brillance	Intégrité de la forme	Force de pénétration	Force de compression	Filant	Difficulté d'étalement	Absorption	Collant
AADMT-co-VP	4,3±1,2	8,1±0,3	8,0±0,4	7,7±0,4	5,3±1,5	6,7±1,1	67,9±15,7	5,3±2,2
Caroub	7,7±0,9	3,3±1,2	5,4±1,0	4,7±1,1	15,5±5,5	3,3±1,2	85,8±16,3	5,0±2,1
Contrôle	7,7±0,6	2,6±1,1	2,4±0,9	1,8±0,8	12,0±2,4	1,0±0,9	105,1±23,6	3,8±2,0
HE cellulose	7,7±0,8	3,1±1,3	3,9±1,1	4,5±1,4	31,7±4,5	2,1±0,8	94,2±18,7	6,3±2,0
HP guar	7,4±0,9	2,6±1,1	3,7±1,0	3,4±1,6	36,3±4,3	2,0±0,9	105,8±19,4	6,5±1,9
HPM cellulose	7,4±1,1	1,4±0,5	2,8±1,0	2,5±1,3	20,3±3,5	2,4±1,2	79,2±14,5	5,8±2,1
PA	7,0±1,1	7,5±0,6	6,6±0,6	5,6±1,5	6,9±2,1	3,9±1,1	74,9±13,9	5,0±2,3
PAA	1,8±0,8	8,6±0,4	8,3±0,4	8,3±0,5	5,3±2,5	7,8±0,9	63,7±25,6	5,4±2,3
Xanthan	7,6±0,8	4,1±1,3	3,7±1,1	3,8±1,5	41,3±5,7	1,7±1,0	97,0±20,7	6,0±2,0

Ces valeurs sont celles retenues pour discuter des différences de texture entre les produits, analysées dans la publication ci-dessous. Ce sont également les valeurs que nous avons considéré comme fiables et utilisées pour établir notre modèle de prédiction des perceptions sensorielles.

2. Caractérisation sensorielle des crèmes : Publication 1

Journal of Sensory Studies

Journal of Sensory Studies ISSN 0887-8250

IMPACT OF POLYMERS ON TEXTURE PROPERTIES OF COSMETIC EMULSIONS: A METHODOLOGICAL APPROACH

LAURA GILBERT, CELINE PICARD, GERALDINE SAVARY[1] and MICHEL GRISEL

URCOM, Université du Havre, EA 3221, FR CNRS 3038, 25 rue Philippe Lebon B.P. 540, 76058 Le Havre Cedex, France

[1]Corresponding author.
TEL: +33232744399;
FAX: +33232744391;
EMAIL: geraldine.savary@univ-lehavre.fr

Accepted for Publication August 20, 2012

doi:10.1111/joss.12001

ABSTRACT

A methodology, particularly well adapted to the evaluation of cosmetic creams containing various texturing agents, is defined here using the Spectrum Descriptive Analysis method. The objectives were to describe and to understand the contributions of the texturing agents to the texture attributes of oil-in-water emulsions. The study focused on eight hydrophilic polymers, either natural (e.g., xanthan), semi-synthetic (e.g., hydroxypropyl guar) or synthetic (e.g., carbomer), incorporated each one in an o/w emulsion. Eight texture attributes were selected and precisely defined, with strict evaluation procedures and notation scales. These attributes were gloss, integrity of shape, penetration and compression forces, stringiness, difficulty of spreading, absorbency and stickiness. A quantitative frame of reference was also developed. The methodology accuracy was evaluated through statistical analysis thus proving the sensory panel was highly discriminative, reproducible and repetitive. Principal component analysis underlined that polymers conferred to creams a very different skin feel when compared to the "control" emulsion without polymer. Synthetic polymers were characterized by higher consistency and lower gloss; semi-synthetic polymers and xanthan by higher degrees of stringiness, whereas carob exhibited intermediate properties.

PRACTICAL APPLICATIONS

This study may concern all the actors of the cosmetic industry, either the marketing, the quality control or the research and development departments. The developed methodology with precise definitions, strict and reproducible protocols, and with a frame of reference will be an accurate and useful tool to improve or optimize sensory evaluations of cosmetic creams, especially to investigate all the sensory aspects conferred to products by texturing agents. In the present study, the eight polymers were chosen as frequently used in cosmetic applications. As a consequence, both the methodology and the results are precious tools for product development and product optimization in order to meet consumers' texture quality requirements.

INTRODUCTION

Polymers represent one of the largest classes of ingredients used in cosmetics and particularly in skin emulsions. Hydrophilic polymers are mainly used in oil-in-water emulsions as thickeners and rheology modifiers, but also as emulsion stabilizers, emulsifiers or moisturizers. Polymers are very important for all these functions and are commonly named texturing agents because they fully contribute to the texture of the emulsions. This last term mainly refers to the touch sense; it is a complex and multidimensional parameter and has therefore to be carefully considered. However, the influence of polymers on sensory skin feel properties for creams and lotions has been very little investigated, apart from Carey *et al.* (2008), who were interested in the combination of certain cross-linked acrylic polymers and emollient esters to obtain specific sensory properties. Besides, contrary to texturing agents, another class of ingredients commonly used in cosmetic emulsions, namely the emollients, have been particularly studied for

their sensory properties and sensory skin performance, especially developed during the "rub-out" and "after feel" phases (Goldemberg and De La Rosa 1971; Salka 1997; Parente *et al.* 2005, 2008). Furthermore, for some authors, moisturizers also bring a benefit to products for improving the sensory "after feel" on skin, both as ingredients (Wiechers 1999; Landa *et al.* 2004) or as moisturizing creams (Loden *et al.* 1992). Lastly, other authors studied sensory properties of a series of cosmetic emulsions without focusing on the contribution of any particular ingredients (Wiechers and Wortel 2000; Moravkova and Stern 2011). For all these studies, the different classes of ingredients and cosmetic products were evaluated using analysis applicable for both the description and the quantification of textural properties; all the methods used were adapted from the sensory principles of the food texture profile (Szczesniak 1963; Schwartz 1975).

Two main alternatives allow gathering information about human perception of the sensory characteristics of products. On one hand, various consumer research methodologies have been developed, as for example check-all-that-apply (CATA) questions (Parente *et al.* 2010, 2011). A CATA question consists of a list of words or phrases from which consumers should select all the words they consider appropriate to describe a product. The advantage of this methodology is that it allows considering terms related to sensory characteristics, usage occasions, product positioning and emotions. On the other hand, objective sensory analyses of cosmetic products are commonly used with a trained panel. They notably are a useful tool for development and product optimization in order to meet consumers' texture quality requirements. Two distinct techniques are currently used. On the one hand, the Quantitative Descriptive Analysis, developed by Stone *et al.* (1974), is based on the ability of panelists to verbalize their perceptions in a reliable manner, by performing an intensive training; on the other hand, the Spectrum Descriptive Analysis (SDA) method (Muñoz and Civille 1992; Meilgaard *et al.* 2006), provides an accurate sensory description of products by rating each attribute on absolute or universal scales. This last method allows the comparison of relative intensities obtained for each attribute within a product or among products. Besides, this method consists of using a qualitative and quantitative frame of physical references, thus sharply reducing the panel variability (Muñoz and Civille 1998). However, only few sensory lexicons for cosmetic products have been published, except for some products that have been subjected to specific studies such as lipsticks (Dooley *et al.* 2009) and creams and lotions (Civille and Dus 1991; ASTM Standard E1490 1992; Wortel and Wiechers 2000; Lee *et al.* 2005; Meilgaard *et al.* 2006). The evaluation procedure was divided into four categories, namely, "appearance," "pick-up," "rub-out" and "residual appearance and after feel"; in addition, each attribute was associated to a definition, a protocol and an evaluation scale. Polymers, as gelling agents, might mainly contribute to the sensory properties developed especially during "appearance," "pick-up," and "rub-out." Understanding their sensory contribution will bring important information for product development in order to meet consumer satisfaction.

The objective of this study was thus to use a methodology previously described by Meilgaard *et al.* (2006) and adapt it in order to evaluate the contribution of different texturing agents to the sensory properties conferred to cosmetic creams. To this aim, the study was performed on a series of oil-in-water emulsions consisting of a standard formula modified by varying the polymeric species. Eight polymers of various origins (either natural, semi-synthetic or synthetic) widely used in oil-in-water cosmetic emulsions were chosen in order to get a wide range of texture. In addition, a formulation without polymer was also prepared to be used as a control. The first stage aimed to develop a specific, precise terminology composed of definitions, evaluation procedures, scales and a quantitative frame of reference. In a second stage, panelists were trained for each attribute, and once the training step achieved, they evaluated the different oil-in-water emulsions by following this methodology. Panelists' performance was assessed and sensory characteristics of each polymer were identified. Finally, texturing agents were ranked according to the sensory skin feel brought to the emulsion.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Eight different oil-in-water emulsions were prepared (composition given in Table 1), each only varying by the texturing agent added. Natural (ceratonia siliqua gum, xanthan gum), natural modified (hydroxypropyl guar gum, hydroxypropylmethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose) or synthetic (carbomer, polyacrylamide [and] C13-14 isoparaffin [and] laureth-7, ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer) hydrophilic polymers were incorporated at a concentration of 1% w/w in the emulsion. In order to clarify the discussion, polymers were identified by a code given in the Table 2. An additional oil-in-water emulsion without any texturing agent was prepared following the same protocol and used as a control. The protocol of formulation was developed so as to fit three criteria: (1) have a unique protocol, independent from the nature of the polymer; (2) obtain stable emulsions over several months; (3) have a protocol highlighting the particular sensory properties of each polymer.

To that purpose, the oil phase was first prepared by mixing ingredients indicated in Table 1 and added into dis-

TABLE 1. LIST OF INGREDIENTS USED FOR THE OIL-IN-WATER EMULSIONS FORMULATIONS

	Ingredients (INCI name)	Suppliers	Content (%, w/w)
Aqueous phase	Distilled water		79.5
	Butylene glycol	Acros Organics (see Table 2)	4
	Polymer		1
Oil phase	Dimethicone	Dow Corning	1
	Steareth 2	Croda	3
	Steareth 21	Croda	2
	Isohexadecane	IMCD	7
	Paraffin	Baeriocher France	1.5
	Stearic acid	Croda	0.5
Preservative	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben	Jan Dekker International	0.5

INCI, International Nomenclature of Cosmetic Ingredients.

tilled water at 75C under mechanical stirring (400 rpm) for 1 min. The emulsion was then homogenized at 11,000 rpm during one more minute using a T25 digital ultra-turrax (IKA, Freiburg, Germany) equipped with the dispersing element S25N-25F. This step was important to obtain a fine monodispersed emulsion, thus assuring its stability over time. The polymer, previously dispersed in butylene glycol, was then incorporated in the emulsion at 30C under mechanical stirring. Preservative and water loss were finally added and the emulsions were kept under stirring during 15 additional minutes.

All polymers were predispersed in butylene glycol, except the carob, which needed to be primarily hydrated in water at 80C during 2 h, and the carbomer which was also directly added into water before emulsification. However, the final swelling of the carbomer took place at the same time than other polymers previously dispersed in butylene glycol, thanks to the addition of 1% w/w of the base triethanolamine when the emulsion reached 30C.

Emulsions were then stored at 4C in 5 mL jars. Their stability in time was checked by microbiological and rheological measurements (results not shown) prior to sensory analysis. Samples were placed at ambient temperature two hours before evaluation.

TABLE 2. INCI NAMES, CODES AND SUPPLIERS FOR THE LIST OF POLYMERS USED

INCI name	Cream code	Supplier
Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP copolymer	AADMT-co-VP	Clariant
Ceratonia siliqua gum	Carob	Degussa
Hydroxyethyl cellulose	HE cellulose	Hercules
Hydroxypropyl guar	HP guar	Rhodia
Hydroxypropyl methyl cellulose	HPM cellulose	Dow Chemical
Laureth-7, C13-14 isoparaffin, polyacrylamide	PA	Seppic
Carbomer	PAA	Lubrizol
Xanthan gum	Xanthan	Rhodia

INCI, International Nomenclature of Cosmetic Ingredients.

Methods

Sensory Analysis. The development of a valid and reliable sensory evaluation method, which discriminates and describes the diversity of creams in terms of texture properties, was based on the SDA method (Muñoz and Civille 1992), by taking into account rheological principles and physical characteristics of creams.

Terminology Development. The methodology was set up according to a three step process. Ten preliminary sessions of 2 h were necessary to review samples and to select among the large number of attributes found in the literature the more pertinent ones, and then to discriminate the texture of all the creams. Fifteen other sessions of 2 h were used to develop a common terminology with precise evaluation techniques and to select appropriate, commercial, references. The last step consisted of five sessions of 30 min in order to evaluate some products, discuss results and validate the whole methodology.

The lexicon only focused on appearance and texture attributes. The development of the terminology for the nine oil-in-water emulsions was based on previous studies (Schwartz 1975; Civille and Dus 1991; Wortel and Wiechers 2000; Lee *et al.* 2005) and the conditions for the test (i.e., environment, sample handling and panelist skin conditioning) were carefully controlled by following the Standard Practice for Descriptive Skinfeel Analysis of Creams and Lotions given by the ASTM (ASTM Standard E1490 1992, 1997).

Finally, eight texture attributes were selected to properly discriminate the nine emulsions: *gloss* and *integrity of shape* evaluated during the first phase, named appearance; *force of penetration*, *force of compression* and *stringiness* evaluated

TABLE 3. DEFINITIONS AND SCALES FOR TERMINOLOGY USED TO DESCRIBE SKIN FEEL OF CREAMS

Phases	Attributes	Definitions	Scales
Appearance	Gloss	Amount of reflected light from product	0 (matt) → 9 (glossy)
	Integrity of shape	Degree to which product holds the given shape	0 (flattens) → 9 (retains shape)
Pick-up	Penetration force	Force required to penetrate forefinger into product	0 (soft) → 9 (hard)
	Compression force	Force required to fully compress product between thumb and forefinger	0 (soft) → 9 (hard)
	Stringiness	Degree to which product strings	Length of filament in mm
Rub-out	Difficulty of spreading	Force required to move product over skin	0 (soft) → 9 (hard)
	Absorbency	Required time at which product completely loses wet feel and a high resistance to continue is perceived. At this time, no more product is perceived between index and forearm's skin	Number of rubs
After feel (immediate)	Stickiness	Degree to which hand's edge adheres to skin	0 (slightly) → 9 (very)

during the pick-up; *difficulty of spreading* and *absorbency* evaluated during the rub-out and *stickiness* evaluated in the last phase, named residual appearance. For six attributes among the eight, a 0–9 scale with 0.5 increments and verbal anchor points was used. The corresponding definitions, scales and protocols are detailed in Tables 3 and 4. A positive displacement pipette equipped with capillary pistons, named Microman M250 (GILSON, Middleton, WI), was used for sample handling.

A quantitative frame of reference was developed using the procedure described by Muñoz and Civille (1998). Each of the six attributes evaluated with a scale consisted of three or four references, representing low, medium and high intensities, listed in Table 5. This broad use of physical references had the main objective to reduce variability and subjectivity among panelists' ratings.

Recruitment – Training. In order to obtain a relatively homogeneous panel in terms of skin, different criteria were fixed for its recruitment. Our choice concerned only women because their skin is thinner than men's skin (Close 1994); and being generally more regular consumers of cosmetics, it

TABLE 4. PROTOCOLS OF EVALUATION OF THE EIGHT ATTRIBUTES

APPEARANCE

Gloss: Turn on light of the box; hold the 5 mL jar full of cream 30 cm from light source; tilt it to catch reflection and evaluate gloss.

Integrity of shape: Using Microman M250 GILSON, dispense 200 µL of product in a gentle spiral shape in a black 7 mL weighing dish. During deposit up to 10 s after, examine product shape evolution. Then, evaluate integrity of shape.

PICK-UP

Penetration force: Wash your hands with a hydroalcoholic gel. Place forefinger above the 5 mL container full of cream. Closing eyes plunge forefinger slowly into the cream, up to touch the bottom. Evaluate the penetration force.

Compression force: Wash your hands with a hydroalcoholic gel. Using Microman M250 GILSON, deliver 100 µL of product on tip of thumb. Compress product slowly between thumb and forefinger one time. Evaluate compression force.

Stringiness: Wash your hands with a hydroalcoholic gel. Using Microman M250 GILSON, deliver 100 µL of product on tip of thumb. Place thumb horizontally at eye level, with a ruler placed vertically behind the thumb, the graduation 0 at cream level. Compress and spread fingers 10 times at a rate of two compressions per second (use a metronome set to mark time). Measure the maximum length of filament obtained in millimeters; this is the stringiness evaluation.

RUB-OUT

Difficulty of spreading: Wash your hands and your forearms with a hydroalcoholic gel. Use a skin pen to make two lines on inner surface of forearm at 6 and 12 cm of crook of elbow. Using Microman M250 GILSON deliver 50 µL of product on the line nearest the crook of elbow. Using forefinger tipped push product from first to second line, by adapting force for product to reach second line. Evaluate difficulty of spreading.

Absorbency: Wash your hands and your forearms with a hydroalcoholic gel. Use a skin scribe to make a 5 cm circle on inner surface of each forearm at 6 cm of crook of elbow. Deliver 50 µL of product to the center of circle using Microman M250 GILSON. Spread the entire amount of product within the circle using forefinger, by making a circular motion at a rate of one and a half stroke per second (use a metronome set to mark time). Stop spreading product when product is totally absorbed into the skin (a high slippery resistance is then perceived). Absorbency corresponds to the number of circles necessary to reach this point. Alternate of forearm for each product.

RESIDUAL APPEARANCE

Stickiness: Immediately after having evaluated absorbency, strongly press edge of hand over application site and remove it slowly from the forearm. Do it three times and evaluate stickiness.

TABLE 5. INTENSITY SCALE VALUES (0–9) AND LIST OF REFERENCE COMMERCIAL PRODUCTS FOR SKIN FEEL TEXTURE ATTRIBUTES

Attributes	Scale values	Products
Gloss	0	Gillette series shave foam sensitive skin
	3	Fixodent neutral
	6	Nivea rich nourishing body moisturizer
	9	Arachid oil
Integrity of shape	1	Nivea firming body lotion Q10 plus
	3	Barbara Gould integral make-up remover
	6	Nivea express hydratation body lotion
	9	Nivea creme
Penetration force	3	Barbara Gould integral make-up remover
	6	Mixa protective hand cream anti-dryness
	9	Nivea creme
Compression force	1	Nivea firming body lotion Q10 plus
	6	Nivea express hydratation body lotion
	9	Nivea creme
Difficulty of spreading	0	Auchan make-up remover lotion
	3	Mixa protective hand cream anti-dryness
	6	La Roche-Posay Posthelios
	9	Nivea creme
Stickiness	0	Nivea rich nourishing body moisturizer
	4	Carrefour discount lotion
	8	L'Oréal Paris Out of Bed

would certainly be easier to train them and to keep their interest throughout the study. In addition, structural skin differences exist between the different races (e.g., Caucasoid, Negroid and Mongoloid races), notably in terms of thickness, water content and lipids (Rawling 2006). We decided thus to recruit only Caucasian's skin type. Furthermore, the skin loses with the age its elasticity and its hydration and its thickness decreases. We thus fixed an age limit of 50 years old for the panelists. Finally, 16 female panelists (ages 25–50), from Caucasian origin, were selected among volunteers from Le Havre University's employees, for their motivation, and their ability to describe and rate selected skin feel properties. The training period was not carried out in a single time, but attribute after attribute. For each attribute, once all the panelists were well trained, each of them evaluated the nine products two times before focusing on another attribute. Following this procedure greatly reduced the training time necessary for the whole study. Depending on the attribute, one or two sessions of training were performed before the evaluation. During these sessions of training, panelists were acquainted with the definition, the evaluation procedure, the rating scale and the commercial references as notation helping. At the end of training, between two and four samples were selected to be evaluated by the panel in order to check the validity of responses from the panel. The evaluation of each attribute on the nine creams could be made once a consensus was reached.

Evaluation of Attributes. The evaluation was performed in a sensory laboratory composed of 16 individual booths. Each sample was assigned a random three-digit code and presented in a 5 mL jar. The order of presentation of the samples was changed every session to avoid a bias on rating scores. Each session lasted around 30 min. Only four to six products could be measured in one day, except the *gloss*, for which the nine creams were evaluated in one session. Prior to each evaluation, all judges followed the same washing procedure of their hands and/or their forearms when it was required, as detailed in protocols (Table 4). References for each attribute were at panelist's disposal at each session.

Training and evaluation of the nine creams on the eight attributes with two repetitions per product took 6 months at a frequency of two sessions a week.

Statistical Analysis. The statistical analyses of collected data were performed using XLSTAT software from Addinsoft (version 2012.1.01, Paris, France). A two-way analysis of variance (ANOVA) with interaction was applied to the sensory data. The two cross factors were products and assessors. The different effects were considered fixed as the assessors and the products were the objects of the study and not samples taken from a larger population. When factor effects were significant ($P \leq 0.05$), the differences between polymers were analyzed using Tukey's method for multiple comparisons of means for each attribute. Principal component analysis (PCA) was also performed on centered and autoscaled mean data to study the relationships between products and attributes.

RESULTS AND DISCUSSION

Development of the Methodology

The final lexicon, obtained by consensus, was composed of eight attributes. This lexicon has obviously some similarities with previous terminologies developed for creams and lotions (Schwartz 1975; Civille and Dus 1991; Wortel and Wiechers 2000; Lee *et al.* 2005) but some definitions or protocols were notably improved in order to avoid bias and individual differences in the evaluation.

The first attribute *gloss* was mentioned in previous lexicons but a precision has been brought: the surface of each cream has to be initially smoothed to facilitate the reflection of the light on the surface. Besides, the arachid oil (reference for score 9) has to be put in a black dish because of its transparency, in order to better see its mirror effect. For the attribute *integrity of shape*, each cream was dispensed in a black dish to have a high contrast between product generally of white color and the dish in order to better see any change or evolution of the shape of the product during its deposit and ten seconds after.

Attributes as *firmness*, *consistency* or *thickness* are recurrent in such studies (Civille and Dus 1991 and Lee *et al.* 2005). They are generally defined as the force required to compress product. Our lexicon includes such attributes, but it has been decided to have two distinct evaluation procedures, the *compression force* and the *penetration force*, respectively. These terms based on physical notions were used to avoid panelists to be influenced in advance when looking at the outward appearance of the product. The evaluation of *compression force* was performed by compressing the product between thumb and forefinger while the *penetration force* was evaluated directly in the jar. The evaluations were also carried out eyes closed for these two attributes, so as to prevent any bias by considering the outward appearance and the deformation of the product during the procedure. The panelists were therefore only focused on the one-dimensional parameter corresponding to the force measurement. Then, the attribute *stringiness* of our lexicon, sometimes also named cohesiveness by certain authors (Civille and Dus 1991; Lee *et al.* 2005), is similar in its definitions but not in its evaluation procedure. In fact, because the evaluation was instrumental, no reference was necessary to evaluate this attribute. Panelists had to measure the length of filament in millimeters instead of giving a numeric value on a scale. To obtain reproducible results, the rate of compress/spread cycles was controlled using a metronome and 10 cycles were necessary to obtain a good repeatability. For the attribute *difficulty of spreading*, contrarily to the procedure consisting of evaluating the ability as described in previous works (Civille and Dus 1991; Wortel and Wiechers 2000; Lee *et al.* 2005), the difficulty to spread a product onto the skin surface was evaluated in the present work. Indeed, the spreadability is usually defined as the ease of moving product over the skin, and this parameter is directly related to the force required for it. Therefore, it has been decided to evaluate the force required to spread a product on a fixed distance and not on a fixed surface. Consequently, the more difficult a product to spread, the stronger the force will be. Related to the *absorbency*, it has been decided to count the number of rubs required to obtain a full penetration of product into the skin. Panelists stopped rubbing when a high resistance to continue was perceived. Finally, the *stickiness* was evaluated by strongly pressing edge of hand on the application site. It turned out that sticky character of a product was more perceptible with this procedure when compared to lightly tapping fingers, as described by Civille and Dus in 1991.

In conclusion, a lexicon based on physical perceptions (in terms of forces for example), with highly detailed evaluation procedures, was developed thus allowing to obtain an accurate and efficient instrumental tool for sensory analysis of emulsions. Based on this lexicon, reliable and reproducible evaluations were obtained as it is highlighted by the results and the performance of the panel described in the following part.

Results and Performance of the Panel

The panel is considered as a real instrumental tool; its objectives are to discriminate products, to be repeatable and reproducible. The performance of the panel had thus to be investigated in order to prove the validity of our methodology. To this purpose, a two-way ANOVA for each attribute was conducted on data in order to evaluate the influence of the different factors (product and assessor) and their interaction.

The model used was as followed with i the product, j the assessor and k the repetition:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

Each score (y_{ijk}) is composed of five different parts: the first one characterizes the mean value (μ) of the sample, the second one corresponds to the product effect (α_i), the third one is the assessor effect (β_j), the fourth one identifies the product–assessor interaction (γ_{ij}) and the final one (ε_{ijk}) conveys both the uncertainty of the measurement and the inadequacy with the model; this last parameter mainly includes repetition effect. The effects of each factor in terms of probabilities (*P* values) are presented in Table 6.

TABLE 6. RESULTS OF ANOVAS IN TERMS OF PROBABILITY FOR EACH ATTRIBUTE

ANOVAs	Assessor × product			
Attributes	*P* (product)	*P* (assessor)	*P* (interaction)	CV
Gloss	<0.0001	<0.0001	0.893	0.144
Integrity of shape	<0.0001	0.0003	0.800	0.202
Penetration force	<0.0001	0.178	0.333	0.171
Compression force	<0.0001	<0.0001	0.287	0.219
Stringiness	<0.0001	0.010	0.169	0.187
Difficulty of spreading	<0.0001	0.084	0.518	0.289
Absorbency	<0.0001	<0.0001	0.274	0.186
Stickiness	<0.0001	<0.0001	0.606	0.355

CV, coefficient of variation.

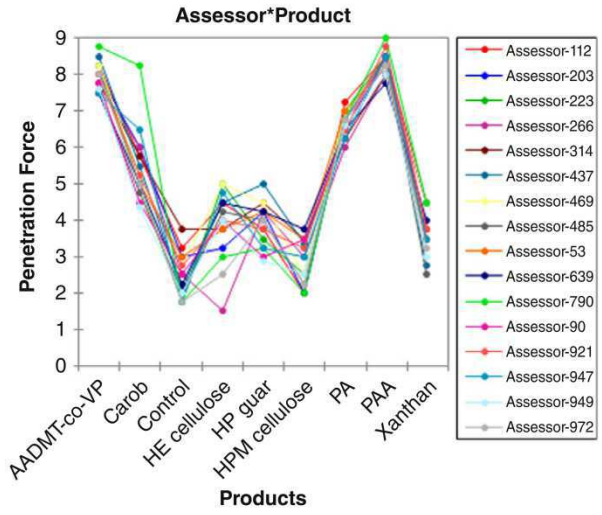


FIG. 1. MEAN INTENSITY SCORES OF THE ATTRIBUTE PENETRATION FORCE FOR THE NINE CREAMS OBTAINED BY EACH ASSESSOR

First, one can observe that product effect was highly significant ($P < 0.0001$) for each attribute. This result clearly evidences the assessors' power to discriminate the nine oil-in-water emulsions for each attribute, as this effect depends on the samples themselves, the selection of relevant attributes and the abilities of the panel.

Besides, the assessor effect for both attributes *penetration force* and *difficulty of spreading* was not significant at a 5% level of significance (respectively $P = 0.178$ and $P = 0.084$). Concerning the other attributes, the assessor effect was significant for both *integrity of shape* and *stringiness* and highly significant ($P < 0.0001$) for *gloss*, *compression force*, *absorbency* and *stickiness*. A significant assessor effect shows that the global means (all products and repetitions taken together) are not homogeneous among the assessors. Some attributes like *absorbency* or *stickiness* can be quite impacted by skin type. Although a great importance was given during the recruitment to select panelists having similar skin types, differences in skin type (notably in terms of hydration) cannot be totally insignificant, which can explain a certain variability between panelists measurements. This assessor effect is generally significant, persistent even with an intensive training but does not bring real information on panelists' performance.

This is rather the assessor × product interaction, which well characterizes the performance of a sensory panel (Couronne 1997). A significant interaction implies that panelists do not perceive the same differences between products. The interaction is often interpreted as a measure of the disagreement between assessors, but this term encompasses two sources of variation for the scoring: the disagreement in the strict sense of the word, which means that the assessors rate the products in a different order on the one hand, and the differences of scores' dispersion on the scale, which means that the assessors do not perceive the same differences between products on the other hand. Stone and Sidel (1985) referred to a "crossover" interaction for the disagreement part and to a "magnitude interaction" for the scaling part of the interaction. The Table 6 shows that the *P* values for the assessor × product interaction were not significant for each attribute ($\alpha = 0.05$). Indeed, they ranged from 0.169 to 0.893. A consensus between panelists was obtained for the assessment of each attribute. Consequently, the panel was reproducible in its judgment. At the end of the training period, the standard deviation was below 1.0 showing satisfactory agreement between panelists. As an example, the Fig. 1 presents the mean intensity scores obtained by each assessor for the attribute *penetration force*. It appears a clear consensus between assessors in the rating of each cream.

The panel repeatability was evaluated through the root mean square error (RMSE). This term measures the differences between values predicted by the model and the values actually observed; it takes into account missing factors in the ANOVA model, as the effect of the repetition.

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum \left(y_{ijk} - \overline{y_{ij}}\right)^2}{pa(r-1)}} \qquad (2)$$

p, *a* and *r* from the Eq. (2) are the numbers of products, assessors and repetitions of the experiment, respectively. $\overline{y_{ij}}$ represents the mean score of all repetitions obtained by the assessor *j* for the product *i*. As scales are not the same for each attribute, it was not possible to make a direct comparison of RMSE for each attribute in order to evaluate the repeatability of the panel. As a consequence, we used the coefficient of variation (CV), defined as the RMSE normalized to the mean of observed values, as presented in Table 6. This coefficient varied between 0.144 and 0.219 for the attributes *gloss, integrity of shape, penetration force, compression force, stringiness* and *absorbency*. Such low values show the very good repeatability of the panel for all these attributes. CVs of 0.287 or 0.355 were attributed to the *difficulty of spreading* and the *stickiness*, respectively. The bit higher values illustrate the highest complexity for the evaluation of these two attributes, but are nevertheless correct and prove that the panel was repeatable.

Thus, all these results showed high products discrimination, great consensus between assessors and good repeatability reached thanks to (1) an intensive training and (2) the use of appropriate referents. The statistical analyses proved both the high performance of the sensory panel used and that the methodology was well adapted to the study of creams containing polymers.

Influence of Polymers on Texture Properties

The Table 7 summarizes the mean intensity scores for the nine oil-in-water emulsions on each attribute (averaged over the panelists and the repetitions). Even if the product effect is highly significant for each attribute, notable differences can be observed depending on the attribute. As an example for the attribute *gloss*, there is only one cream (PAA) very little shiny, one another having a medium intensity (AADMT-co-VP) and the six other ones being very glossy. For other attributes, creams exhibit quite well-differentiated behaviors especially for *integrity of shape*, *penetration* and *compression forces*, *stringiness* and *difficulty of spreading*. For instance, seven distinct groups were distinguished based on the Tukey's test for the attribute *stringiness*, thus showing a great diversity of products for this attribute with lengths of filament ranging from 5.3 mm for PAA and AADMT-co-VP emulsions to 41.3 mm for xanthan one. Then, the attributes *integrity of shape*, *penetration force* and *compression force* showed about the same rating of products, with PAA, AADMT-co-VP and PA creams having the highest intensities, HPM cellulose and control ones the lowest, all the other emulsions having intermediate intensities. Lastly, for the attributes *absorbency* and *stickiness*, differences between products were fairly low if compared to the previous attributes, thus implying that only few products belong to distinctive groups with the Tukey's test. An interesting point that may explain such a result is that it took more time for the panelists to achieve consistency during the training session; otherwise, these two attributes may be only slightly influenced by the presence and the nature of the hydrophilic polymer used.

In a following step, a PCA was carried out on the creams data set from Table 7 with the nine products as individuals and the eight attributes as variables. This analysis allowed a better evidencing of the differences among the nine products, and also made it possible to visualize relationships between attributes. The first two principal components accounted for 91.4% of the total variance (73.6% and 17.8%, respectively). The loading plot of the variables presented in Fig. 2 shows that the vectors of variables are well represented, close to the correlation circle. PC1 is positively related to four attributes: *integrity of shape*, *difficulty of spreading*, *penetration force* and *compression force*, these texture attributes being highly correlated (Pearson coefficients between 0.877 and 0.976). The PC1 could therefore be assimilated to a new axis representing firmness or consistency. It is interesting to note that two different protocols for evaluating "firmness" (*penetration force* and *compression force*) lead to similar results. From panelists' general opinion, the scoring of the *penetration force* was easier to conduct than the *compression force*. Besides, the assessor effect was not significant for *penetration force* contrarily to

TABLE 7. MEAN INTENSITY SCORES FOR THE DESCRIPTIVE ANALYSIS DATA FOR THE NINE OIL-IN-WATER EMULSIONS

		Creams codes									
Phases	Attributes	AADMT-co-VP	Carob	Control	HE cellulose	HP guar	HPM cellulose	PA	PAA	Xanthan	Significance
Appearance	Gloss	4.3c	7.7ab	7.7ab	7.7a	7.4ab	7.4ab	7.0b	1.8d	7.6ab	<0.0001
	Integrity of shape	8.1ab	3.3d	2.6d	3.1d	2.6d	1.4e	7.5b	8.6a	4.1c	<0.0001
Pick-up	Penetration force	8.0a	5.4c	2.4e	3.9d	3.7d	2.8e	6.6b	8.3a	3.7d	<0.0001
	Compression force	7.7a	4.7c	1.8f	4.5cd	3.4e	2.5f	5.6b	8.3a	3.8de	<0.0001
	Stringiness	5.3g	15.5e	12.0f	31.7c	36.3b	20.3d	6.9g	5.3g	41.3a	<0.0001
Rub-out	Difficulty of spreading	6.7b	3.3c	1.0e	2.1d	2.0d	2.4d	3.9c	7.8a	1.7de	<0.0001
	Absorbency	67.9ef	85.8bcd	105.1a	94.2abc	105.8a	79.2cd	74.9de	63.7f	97.0ab	<0.0001
After feel	Stickiness	5.3abc	5.0abc	3.8c	6.3ab	6.5a	5.8ab	5.0bc	5.4ab	6.0ab	<0.0001

[a–g] Row means with the same letter are not significantly different ($P < 0.05$).

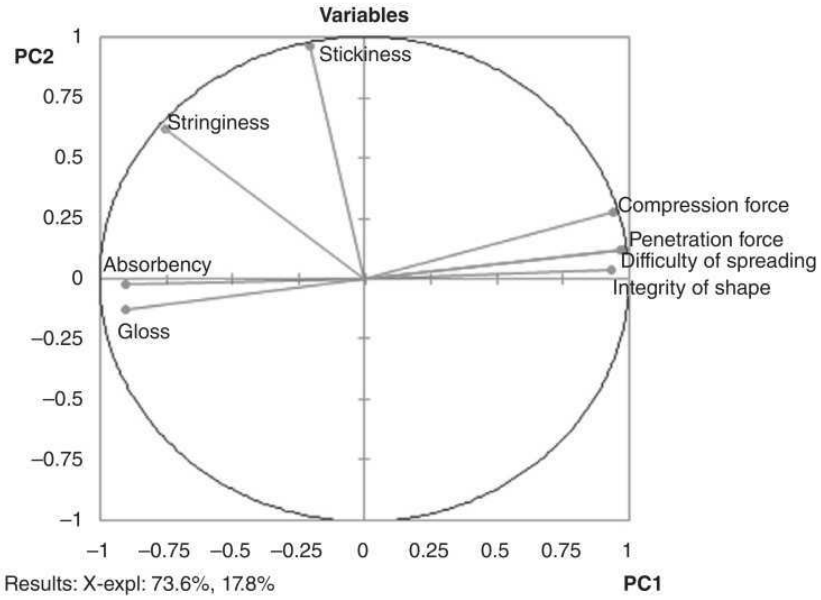


FIG. 2. PCA: LOADING PLOT OF THE ATTRIBUTES

the other one. In addition, the PCA also underlined that *difficulty of spreading* was correlated to the "consistency" of creams. An explanation may be that these last attributes are undoubtedly related to rheological notions, like viscosity or elastic modulus. Furthermore, *absorbency, gloss* and *stringiness* were negatively loaded on PC1, and PC2 was positively related to the attributes *stringiness* and *stickiness*, this last attribute mainly contributing to this second axis.

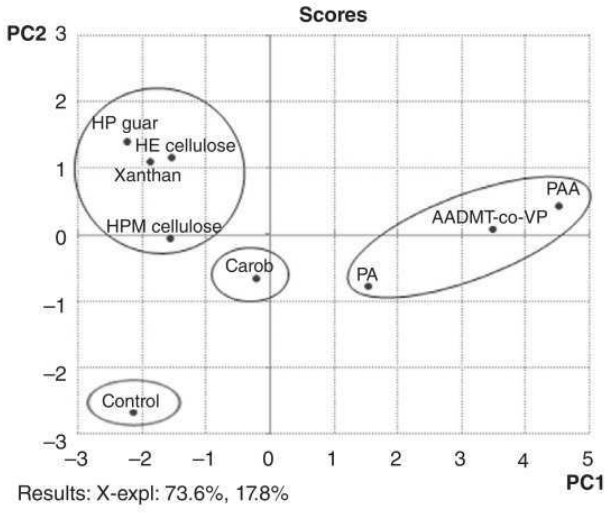


FIG. 3. PCA: LOADING PLOT OF PRODUCTS USING THE FIRST PRINCIPAL COMPONENT (PC1) AND THE SECOND PRINCIPAL COMPONENT (PC2)

Figure 3 presents the loading plot of the nine products. One can observe that PAA, AADMT-co-VP and PA creams are positively loaded on the PC1, whereas HP guar, HE cellulose, xanthan, HPM cellulose and control creams are negatively loaded on it. Besides, HP guar, HE cellulose, xanthan and PAA creams are positively loaded on PC2, while carob, PA and control creams are negatively loaded on it. When considering Figs. 2 and 3, products can be split into four distinct clusters. PAA, AADMT-co-VP and PA emulsions are characterized by the highest *penetration* and *compression forces*, *integrity of shape* and *difficulty of spreading*; in addition, this first cluster of products shows low values of *gloss*, *absorbency* and *stringiness*. Otherwise, HP guar, HE cellulose, xanthan and HPM cellulose-based creams belong to a second cluster; all are identified by higher degrees of *stringiness* and *stickiness*. Carob cream alone forms a third group with intermediary texture properties as it has either not very high nor low intensity scores for any attribute. Finally, the control cream distinguishes clearly from the others as it shows lower degrees of *integrity of shape*, *penetration* and *compression forces* and *difficulty of spreading*, lower degrees of *stringiness* and *stickiness* and higher degrees of *gloss* and *absorbency*.

CONCLUSION

A terminology particularly well adapted to the study of cosmetic creams and lotions was developed. The elaboration of strict and highly detailed protocols for sensory evaluation,

and the use of a quantitative frame of reference made possible to obtain accurate results with a reproducible and a repeatable panel. The methodology was applied to the study of nine oil-in-water emulsions, eight of them containing various texturing agents and one without any polymer used as a "control" emulsion. The results from PCA highlighted the sensory contribution of each polymer to the texture of the cream, and clusters of texturing agents were evidenced as corresponding to quite distinct behaviors. Polymers from the first cluster bring mainly consistency to cream. In the present study, these polymers are of synthetic nature. All the other polymers, either natural or semi-synthetic, do not bring significant firmness or consistency to products except the carob. Lastly, semi-synthetic polymers like HP guar or HE cellulose and natural polymer like xanthan bring high degree of stringiness. It is also interesting to notice that the control emulsion was not sticky at all when compared to the other creams; this may be due to film forming properties of polymers. This last parameter will be detailed in a further work. Moreover, the attributes *absorbency* and *stickiness* were quite difficult for panelists to achieve consistency in their notation; consequently, further investigations are necessary to improve the corresponding evaluation procedures.

To sum up, the present study made possible to adapt and to validate a set of terminology as a reliable tool to investigate the texturing contributions of a large range of polymers to sensory properties of creams and lotions.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors sincerely acknowledge Maryline Jaubert for advices and helpful discussions. They would like also to thank the assessors for their high contribution to the experimental work and the Haute-Normandie region for its financial support.

REFERENCES

ASTM Standard E1490. 1992, 1997. Standard Practice for Descriptive Skinfeel Analysis of Creams and Lotions. ASTM International, ed. West Conshohocken, PA.

CAREY, J.M., MORAN, B., SHUSTER, F. and VONDRUSKA, B. 2008. A new formulator's tool for customizing sensory properties. Cosmet. Toiletries *123*, 57–66.

CIVILLE, G.V. and DUS, C.A. 1991. Evaluating tactile properties of skincare products: A descriptive analysis technique. Cosmet. Toiletries *106*, 83–88.

CLOSE, J.-A. 1994. Men's skin care. Cosmet. Toiletries *109*, 61–65.

COURONNE, T. 1997. A study of assessors' performance using graphical methods. Food Qual. Prefer. *8*, 359–365.

DOOLEY, L.M., ADHIKARI, K. and CHAMBERS, E., IV. 2009. A general lexicon for sensory analysis of texture and appearance of lip products. J. Sensory Studies *24*, 581–600.

GOLDEMBERG, R.L. and DE LA ROSA, C.P. 1971. Correlation of skin feel emollients to their chemical structure. J. Soc. Cosmet. Chem. *22*, 635–654.

LANDA, P., LAM, F., ROTHMAN, R., HOWARD, D. and GESTMANN, A. 2004. Glycerin and hydroxyethyl urea: Comparing two skin moisturizers. Cosmet. Toiletries *119*, 79–88.

LEE, I.-S., YANG, H.-M., KIM, J.-W., MAENG, Y.-J., LEE, C.-W., KANG, Y.-S., RANG, M.-J. and KIM, H.-Y. 2005. Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream. J. Sensory Studies *20*, 421–433.

LODEN, M., OLSSON, H., SKARE, L. and AXELL, T. 1992. Instrumental and sensory evaluation of the frictional response of the skin following a single application of five moisturizing creams. J. Soc. Cosmet. Chem. *43*, 13–20.

MEILGAARD, M., CIVILLE, G.V. and CARR, B.T. 2006. *Sensory Evaluation Techniques*, 4th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

MORAVKOVA, T. and STERN, P. 2011. Rheological and textural properties of cosmetic emulsions. Appl. Rheol. *21*(3), 35200, 1–6.

MUÑOZ, A.M. and CIVILLE, G.V. 1992. The spectrum descriptive analysis method. In *Manual on Descriptive Analysis Testing for Sensory Evaluation*, (R.C. Hootman, ed.) pp. 22–33, ASTM press, Philadelphia, PA.

MUÑOZ, A.M. and CIVILLE, G.V. 1998. Universal, product and attribute specific scaling and the development of common lexicons in descriptive analysis. J. Sensory Studies *13*, 57–75.

PARENTE, M.E., GAMBARO, A. and ARES, G. 2008. Sensory characterization of emollients. J. Sensory Studies *23*, 149–161.

PARENTE, M.E., ARES, G. and MANZONI, A.V. 2010. Application of two consumer profiling techniques to cosmetic emulsions. J. Sensory Studies *25*, 685–705.

PARENTE, M.E., GAMBARO, A. and SOLANA, G. 2005. Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties. J. Cosmet. Sci. *56*, 175–182.

PARENTE, M.E., MANZONI, A.V. and ARES, G. 2011. External preference mapping of commercial antiaging creams based on consumers' responses to a check-all-that-apply question. J. Sensory Studies *26*, 158–166.

RAWLING, A.V. 2006. Ethnic skin types: Are there differences in skin structure and function? Int. J. Cosmet. Sci. *28*, 79–93.

SALKA, B.A. 1997. Choosing emollients. Cosmet. Toiletries *112*, 101–106.

SCHWARTZ, N.O. 1975. Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products. J. Texture Studies *6*, 33–42.

STONE, H. and SIDEL, J.L. 1985. *Sensory Evaluation Practices*, Academic Press, Orlando, FL.

STONE, H., SIDEL, J., OLIVER, S., WOOLSEY, A. and SINGLETON, R.C. 1974. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. Food Technol. *28*, 24–34.

SZCZESNIAK, A.S. 1963. Classification of textural characteristics. J. Food Sci. *28*, 385–389.

WIECHERS, J.W. 1999. Comparing instrumental and sensory measurements of skin moisturization. Cosmet. Toiletries *114*, 29–34.

WIECHERS, J.W. and WORTEL, V.A.L. 2000. Making sense of sensory data. Cosmet. Toiletries *115*, 37–45.

WORTEL, V.A.L. and WIECHERS, J.W. 2000. Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products. Food Qual. Prefer. *11*, 121–127.

3. Conclusion du chapitre

Cette étude a été consacrée à la mise en place d'une méthodologie d'analyse sensorielle de la texture de crèmes cosmétiques (émulsions H/E) contenant différents agents texturants à une concentration fixée égale à 1 % massique. L'objectif était de mettre en évidence les différences principales de texture de ces crèmes en mettant en avant la contribution de chaque polymère. 8 modalités sensorielles ont été sélectionnées et accompagnées de définitions précises et de protocoles d'évaluations rigoureux, basés sur des notions physiques. Une liste comprenant de nombreux produits référents comme aides à la notation a été également développée pour 6 des 8 descripteurs. Après le recrutement et l'entraînement des panélistes, ceux-ci ont évalué la perception sensorielle des 9 produits sur les 8 descripteurs, avec 2 répétitions par produit, dans des conditions standard d'analyse sensorielle. L'analyse de la performance du panel a montré que le panel avait été très performant, car discriminant, répétable et reproductible sur la majorité des descripteurs. Une analyse plus fine de la performance de chaque panéliste a été réalisée notamment par l'étude de l'interaction juge×produit, afin de mettre en évidence les juges contribuant le plus à l'élévation de l'interaction juge×produit et dont le style de notation est le plus éloigné de la moyenne du panel, pour chaque descripteur. Certains juges ont donc été éliminés *a posteriori* de l'analyse de certains descripteurs, afin de diminuer la variabilité au sein du groupe et la variabilité des notes pour chaque produit. En effet, l'objectif principal étant par la suite de prédire la perception sensorielle des crèmes, nous souhaitions obtenir une évaluation sensorielle indépendante du panel utilisé. Les produits ont ensuite pu être classés dans différents groupes, selon leur intensité sur chaque modalité sensorielle. Les crèmes contenant un polymère synthétique ont été évaluées comme très consistantes et non filantes. Les crèmes PAA et AADMT-co-VP ont été en particulier perçues comme peu brillantes, difficiles à étaler et s'absorbant rapidement. Quant aux crèmes contenant un polymère naturel ou semi-synthétique, elles ont été perçues comme très brillantes et assez peu consistantes ; la crème HPM cellulose ayant obtenue les plus faibles notes et la crème Caroub les plus fortes sur les descripteurs *Intégrité de la Forme*, *Force de Pénétration* et *Force de Compression*. Les crèmes Xanthan, HP guar, HE et HPM celluloses sont les plus filantes, et également les plus collantes. Enfin, la crème Contrôle a été perçue comme très brillante, peu filante, la moins consistante et la moins collante et comme s'absorbant difficilement dans la peau.

Dans son ensemble, cette partie a permis de générer une base de données sensorielles sur des critères de texture ; ces données seront confrontées aux résultats des analyses instrumentales dans le chapitre 3 de cette partie.

Chapitre 2 : Caractérisation instrumentale des produits

Après avoir mis en place une caractérisation sensorielle de la texture des 9 émulsions H/E selon 8 modalités, nous avons voulu analyser de manière instrumentale le comportement des crèmes soumises à diverses sollicitations, afin de caractériser notamment leurs propriétés rhéologiques et mécaniques et d'observer toute la diversité texturale de nos produits. Pour cela, nous avons essentiellement effectué une caractérisation rhéologique et mécanique des produits à l'aide d'un rhéomètre AR 2000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) et d'un texturomètre TA.XT Plus (Stable Microsystems, Cardiff, UK), en mettant en place différents tests, imitatifs ou non des protocoles d'évaluation sensorielle, et en faisant varier les conditions expérimentales.

La première partie de ce chapitre présente sous la forme d'un article scientifique publié dans le journal « Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects » la caractérisation rhéologique des émulsions, ainsi que leur analyse mécanique par la mise en œuvre de différents tests de pénétration et de compression. La corrélation entre paramètres rhéologiques et mécaniques a également été étudiée.

Ensuite, la seconde partie du chapitre est consacrée à la mise en place d'un test instrumental, imitatif du protocole sensoriel d'évaluation du *Filant*. Ce test de compression/étirement des produits a été réalisé à l'aide du texturomètre. Différentes conditions expérimentales (vitesse de test, distance de compression, etc.) et leur influence sur les propriétés d'élongation des crèmes, ont été examinées et comparées à l'évaluation sensorielle du *Filant*. La contribution des polymères seuls en solution a également été analysée. Cette étude se présente sous la forme d'un article scientifique publié dans le journal « Carbohydrate Polymers ».

Enfin, la dernière partie relate les résultats de tests instrumentaux supplémentaires réalisés sur les crèmes, non encore soumis à publication. Trois types de tests ont été effectués. La brillance des crèmes a été mesurée par réflexion. Des tests d'extrusion effectués au texturomètre, combinant compression et pénétration du produit, ont permis d'obtenir d'autres paramètres mécaniques, à mettre en relation avec les propriétés sensorielles mesurées, comme les *Force de Compression* et *Force de Pénétration* par exemple. Les propriétés d'étalement des crèmes ont été également examinées, par mise en place de deux tests instrumentaux originaux assez différents : un test d'étalement au texturomètre, et un test d'étalement effectué

avec le dispositif expérimental TriboTouch, dont le principe sera présenté dans de plus amples détails dans la partie 3.3.2.

1. Analyse rhéologique et mécanique de la texture : Publication 2

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 421 (2013) 150–163

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data

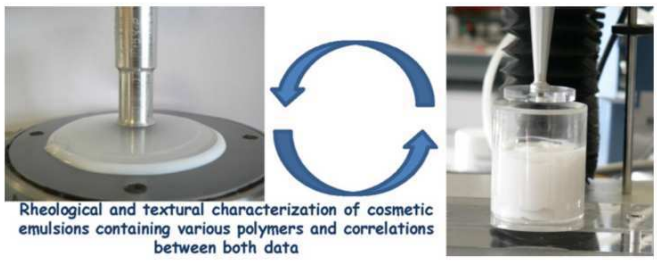
Laura Gilbert, Céline Picard*, Géraldine Savary, Michel Grisel

Université du Havre, URCOM, EA 3221, FR CNRS 3038, 25, rue Philippe Lebon B.P. 540, 76058 Le Havre cedex, France

HIGHLIGHTS

- Rheological and textural analyses were performed on O/W cosmetic emulsions.
- The xanthan-based emulsion exhibited the most shear thinning behavior.
- The synthetic polymers reinforced the emulsion structure, evidenced by creep tests.
- Probe speed for textural analysis is related to shear rate for rheological flow tests.
- Rheology and texture analysis are complementary tools.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 October 2012
Received in revised form
31 December 2012
Accepted 2 January 2013
Available online 11 January 2013

Keywords:
Cosmetic emulsions
Texturing agents
Polymers
Rheology
Texture analysis

ABSTRACT

The objectives of the study were to investigate the effect of various polymers on both the rheological and mechanical properties of cosmetic O/W emulsions on one hand, and to investigate the relationships between rheological and textural parameters of the emulsions on the other hand. For this purpose, eight hydrophilic polymers, either natural (*e.g.* xanthan gum), or natural modified (*e.g.* hydroxyethyl cellulose) or synthetic (*e.g.* carbomer), were incorporated in an O/W emulsion at a concentration of 1% w/w. In addition, a formulation without any polymer was also prepared to be used as a control. The rheological assessment was carried out by analyzing continuous shear flow, creep-recovery and dynamic oscillatory tests, while penetration and compression tests were performed using a texture analyzer under various experimental conditions. This work showed that rheology and texture analysis are useful and complementary tools to allow full understanding of the role of a particular ingredient in an emulsion formulation. It notably allowed establishing that distinct shear thinning behavior induce marked differences for the textural parameters. As an example, the xanthan-based emulsion was the system for which the textural parameters obtained during texture analysis were the less affected by increasing probe speed or container's diameter, due to its extreme shear thinning behavior as evidenced by flow rheometry.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Oil-in-water (O/W) emulsions are commonly used in various industrial applications, such as in food industry, pharmaceutical or cosmetic fields [1]. Such systems are characterized by oil droplets dispersed in an aqueous continuous phase. The effect of various factors on emulsion stability and properties, like the average size of the droplets, the volume fraction and the viscosity of each phase, has widely been studied by rheology [2,3]. Rheological measurements are also very useful to characterize the flow properties of emulsion systems and to predict their behavior during manufacturing, packaging or final use [4]. In particular, the texture properties of emulsions during their use are known to be of great importance, especially in food and cosmetic fields where the consumers'

* Corresponding author. Tel.: +33 232 744 394; fax: +33 232 744 391.
E-mail address: celine.picard@univ-lehavre.fr (C. Picard).

0927-7757/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.003

preference is closely connected to the texture of the product. Among the different emulsion's ingredients used when elaborating cosmetic products, water soluble polymers markedly contribute to the emulsion's texture properties – more particularly in skin care applications – and are therefore usually named texturing agents. Hydrophilic polymers are therefore widely used in O/W emulsions as thickeners and rheology modifiers, but also as emulsion stabilizers, emulsifiers, or moisturizers [5].

Several authors focused on the influence of the nature and concentration of various polymers on emulsion rheological properties. As an example, Quintana et al. [6] and Vianna-Filho et al. [7], investigated the rheological behavior of O/W emulsions stabilized by different polysaccharides, thus comparing the effect of each polymer. Bais et al. [8] performed a rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices used for cosmetic O/W emulsions formulations. Ribeiro et al. [9] studied the influence of two synthetic cationic polymers, Polyquaternium-7 and Polyquaternium-11, and the natural anionic polymer, gum of acacia, on the rheology and microstructure of creams prepared with a non-ionic mixed emulsifier. Other authors investigated the effect of one particular polymer at different concentrations, like Pal [10], who characterized the viscoelastic properties of O/W emulsions prepared with different amount of PRAESTOL 2540 TR (an anionic polymer based on the polymerization of acrylamide), or Kettler et al. [11], who investigated the rheological properties of O/W emulsions containing polymeric thickener C_{10}–C_{30} acrylate.

In addition, texture analysis has extensively been employed in the food industry to characterize the mechanical properties of various systems such as emulsions and can be also helpful for analyzing the properties related to the texture. Surprisingly, the number of studies investigating texture properties of cosmetic products still remains limited. Jones et al. [12] reported the use of texture profile analysis (TPA) as a convenient method for the mechanical characterization of model pharmaceutical semisolid preparations containing bioadhesive polymers. Lemaitre-Aghazarian et al. [13] studied the effect of variation in certain parameters of the oily phase in W/O pharmaceutical emulsions on their texture properties also using TPA.

All the studies cited above were conducted using classical rheological tools, namely viscometric and viscoelastic characterizations, or textural analysis. However, up to now and to our knowledge, only few attempts to link together rheology and texture data have been envisaged. Interestingly, rheology and texture analysis used in combination could be very helpful to improve raw material choice for cosmetic formulations [14]. Jones et al. [15] examined both the flow behavior and the textural properties of pharmaceutical polymer gels and interpreted textural data using rheology in terms of shear stress and rate of shear. Likewise Lukic et al. [16,17] studied the influence of emollients on rheological and textural properties of W/O cosmetic creams to predict their sensory properties.

The objective of the present study was thus to evaluate the effect of various polymers on both the rheological and mechanical/textural properties of cosmetic O/W emulsions. For this purpose, eight hydrophilic polymers, either natural (*Ceratonia siliqua* gum, xanthan gum), or natural modified (hydroxypropyl guar gum, hydroxypropylmethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose) or synthetic (carbomer, polyacrylamide (and) C13–14 isoparaffin (and) laureth-7, Ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer), were selected. Each one was incorporated in an O/W emulsion at a concentration of 1% w/w. In addition, a formulation without any polymer was also prepared to be used as a control. Rheological and mechanical/textural properties of the corresponding dispersions were investigated. The rheological assessment was carried out by analyzing continuous shear flow, creep-recovery and dynamic oscillatory tests. Penetration and compression tests were performed using a texture analyzer. The effects of experimental parameters (probe type and speed of displacement, diameter of the container) on the textural properties of the emulsions were examined. Rheological and textural data were then statistically analyzed thus allowing to evidence correlations between both approaches and to highlight the effects of incorporating the different polymers.

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. Polymers used

Five hydrophilic carbohydrate polymers, namely xanthan gum, galactomannans and cellulose derivatives, were selected for their frequent use in the cosmetic field. These polymers are identified for the rest of the study by a code given in brackets hereafter. These are a *Ceratonia Siliqua* gum (Carob), Viscogum BJ obtained from Degussa, a xanthan gum (Xanthan) and a hydroxypropyl guar gum (HP guar), Rhodicare T and Jaguar HP 105 respectively purchased from Rhodia, a hydroxyethyl cellulose (HE cellulose), Natrosol 250 HHBR provided by Hercules and a hydroxypropylmethyl cellulose (HPM cellulose), Methocel E4QG obtained from Dow Chemical. Additionally, three synthetic hydrophilic polymers were used: an ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (AADMT-co-VP), Aristoflex AVC from Clariant, a carbomer (PAA), Carbopol Ultrez 10 from Lubrizol and a laureth-7, C13–14 isoparaffin, polyacrylamide (PA), Sepigel 305 from Seppic. All these polymers were of cosmetic grade.

2.1.2. Preparation of the emulsions

Eight O/W emulsions, as typical cosmetic creams, only varying by the texturing agent added, were prepared (ingredients list given in Table 1). Each hydrophilic polymer was incorporated at a concentration of 1% w/w in the emulsion. An additional O/W emulsion without any texturing agent was prepared and used as a reference in order to assess the contribution of each polymer on the final textural properties of the emulsions. Each emulsion was prepared by using the following process. The ingredients of the oil phase (given in Table 1) were mixed at 75 °C under mechanical stirring. In the same time, except for the Carob and the PAA ones, each polymer was predispersed in butylene glycol at room temperature under manual stirring using a spatula, in order to separate each polymer grain from the other one to ensure its complete hydration once added to the emulsion. The Carob needed to be primarily hydrated in water at 80 °C for two hours, while the PAA was directly added in the water phase prior to emulsification

Table 1
List of ingredients used for the O/W emulsions formulations.

	Ingredients (INCI[a] name)	Suppliers	Content (%, w/w)
Aqueous phase	Distilled water		79.5
	Butylene glycol	Acros organics	4
	Polymer	See Section 2.1.1.	1
Oil phase	Dimethicone	Dow Corning	1
	Steareth 2	Croda	3
	Steareth 21	Croda	2
	Isohexadecane	IMCD	7
	Paraffin	Baeriocher France	1.5
	Stearic acid	Croda	0.5
Preservatives	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben	Jan Dekker International	0.5

[a] INCI: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients.

and further swelling by pH adjustment. The oil phase was then added to the distilled water at 75 °C under mechanical stirring (Turbotest, VMI, La-Roche-sur-Yon, France) at 400 rpm for one minute. The emulsion was then homogenized at 11000 rpm during one additional minute using a T25 digital ultra-turrax (IKA, Freiburg, Germany) equipped with the dispersing element S25N-25F (rotor-stator turbine). Finally, each emulsion was continuously stirred using Turbotest apparatus (VMI, La-Roche-sur-Yon, France), until it cooled down to 30 °C. The polymer, previously predispersed in butylene glycol, was incorporated in the emulsion still under stirring, whereas the base triethanolamine (TEA) was added to the emulsion containing the PAA to reach a final TEA/PAA ratio of 1:1 in the preparation. Finally, preservative was added and water loss compensated, and the emulsions were kept under stirring during 15 additional minutes at room temperature. The emulsions were then stored at 4 °C to ensure preservation before further analysis. The physical stability and properties of each emulsion were monitored for several months at different temperatures (ambient, 4 °C and 40 °C) and checked using rheology (oscillatory sweeps) and optical microscopy observations; all these analysis allowed establishing the emulsion's stability on the one hand, and moreover, permitted demonstrating that the structure of all the emulsions remained identical whatever the texturing agent used on the other hand. Finally, each emulsion was tested in terms of preservation against bacterial development using standard tests performed by a certified, external laboratory.

2.2. Methods

2.2.1. Microscopic analysis

All emulsions were microscopically observed using transmission mode, using a Leica DMLP microscope (Leica Microsystems AG, Wetzlar, Germany) equipped with a camera, one week after preparation. Leica IM 1000 software was used to analyze their microstructure.

2.2.2. Rheology

All rheological tests were performed using a stress controlled rheometer AR 2000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) at 25 °C. Measurements were made in triplicate and a fresh sample was loaded for each run. A solvent trap was used to prevent solvent evaporation during measurements. Samples were allowed to relax and acclimatize at least 2 min after loading, before measurement.

To characterize the different emulsion systems, continuous shear flow tests were first carried out using a cone-plate PMMA-titane device (0°59′ cone angle, 40 mm diameter, 27 μm gap). The flow properties were obtained by recording shear stress and apparent viscosity values when shearing the samples at increasing shear rates ranging from 0.01 to 1000 s^{-1} (logarithmic scale) for 150 s.

Viscoelastic behavior of the creams was studied using dynamic measurements. Oscillatory strain sweep tests were performed at a frequency of 1 rad s^{-1} at increasing strain ranging from 0.01 to 100% (logarithmic mode), using a 4° cone-plate PMMA-titane device (4°00′42″ cone angle, 40 mm diameter, 130 μm gap).

A time sweep test of 10 min was carried out at 0.5% strain and 1 rad s^{-1} frequency in order to remain within the linearity limits of viscoelasticity (determined with the strain sweep test). It enabled to obtain a characteristic relaxation time for each emulsion.

Creep-recovery measurements were performed by recording the time-dependent strain as the creep curve. For each cream, a shear stress chosen as corresponding to the half of the strain limit of the linear viscoelastic region (LVR) as evidenced by oscillatory strain sweep, was applied during 2 min and the deformation (strain γ or compliance J = g/s) was followed as a function of time. The deformation recovery upon cancellation of shear stress was then recorded for 15 min.

2.2.3. Texture analysis

Texture analysis was performed using a Texture Analyzer TA.XT Plus (Stable Micro Systems, Cardiff, UK) in compression traction mode. The texture analyzer is composed of an analytical probe connected to a motor that enables vertical probe displacements to be measured. Detectors record sensor position and resistance to its displacements. All measurements were run at room temperature with a load cell of 5 kg, and in triplicate. Different tests of penetration and compression were made. In the case of penetration tests, the effects of different operative conditions, being the diameter of the probe, the speed test and the dimensions of the container, on the textural/mechanical properties of the emulsions were examined.

For this purpose, creams were firstly loaded in 500 mL containers (90 mm diameter) on a 25 mm height. Penetration tests were carried out using two cylindrical probes with different diameters, *P*/0.5*R* (½″ diameter (12.7 mm), Radius Edge BS: 757 and ISO: 9665 Gelatine Bloom Cylinder probe, Delrin) and *P*/35 (35 mm diameter, aluminium). The probe penetrated each product to a depth of 15 mm at predefined rates (1, 5 and 10 mm/s), and then returned to its start position. Different texture parameters were collected from the curve force = *f*(time), as notably the maximum recorded force (F_{max}), and the positive and negative areas (A_+ and A_- respectively) under the curve. The maximum force was the point at which the probe was at its maximum penetration depth, whereas the positive area corresponded to the total work of penetration (area of the curve up to the maximum penetration point) and the negative area corresponded to the work of probe's removal from the container. The effects of probe diameter and probe speed on the textural properties of the formulations were studied thanks to these tests.

Side effects due to compression of the product against the inner surface and the bottom of the container were studied and a diagram of the different set-ups used is visible in Fig. 1.

The effect of compression of the product against the inner surface of the container was examined by using containers having a smaller diameter. Creams were therefore loaded in 30 mL containers on a 25 mm height. The cylindrical probe *P*/0.5*R* penetrated each product to a depth of 15 mm at a predefined rate (1 or 5 mm/s), and then returned to its start position.

Furthermore, the effect of compression of the product against the bottom of the container was examined by using 5 mL containers (25 mm diameter). Creams were therefore loaded on a 11 mm height to entirely fulfill the 5 mL jars. The cylindrical probe *P*/0.5*R* penetrated each product to a 10 mm depth at a predefined rate (1 or 5 mm/s), and then returned to its start position. A gap of only 1 mm was left between the probe and the bottom of the container.

Finally, compression tests were carried out using the cylindrical probe *P*/35. Only the effect of probe speed was studied. An amount of 1 mL of product was delivered on the horizontal base using a Microman® M250 GILSON. The probe compressed the product at a predefined rate (0.5, 1 or 5 mm/s) up to a 0.5 mm gap between the probe and the base, and then returned to its start position. Different compression parameters were collected from the curves, as the maximum and minimum compression forces and the positive and negative corresponding areas.

2.2.4. Statistical analysis

Whenever applicable, obtained results were expressed as mean ± standard deviation (SD). The statistical analyses of collected data were performed using XLSTAT software (Addinsoft, Paris, France) (version 2012.1.01). Principal Component Analysis (PCA) was applied to the correlation matrix of the average values of rheological parameters obtained from the oscillatory strain sweep test to highlight specific properties conferred to the creams by natural, semi-natural and synthetic polymers. Pearson's correlation coefficients were calculated between rheological and textural data

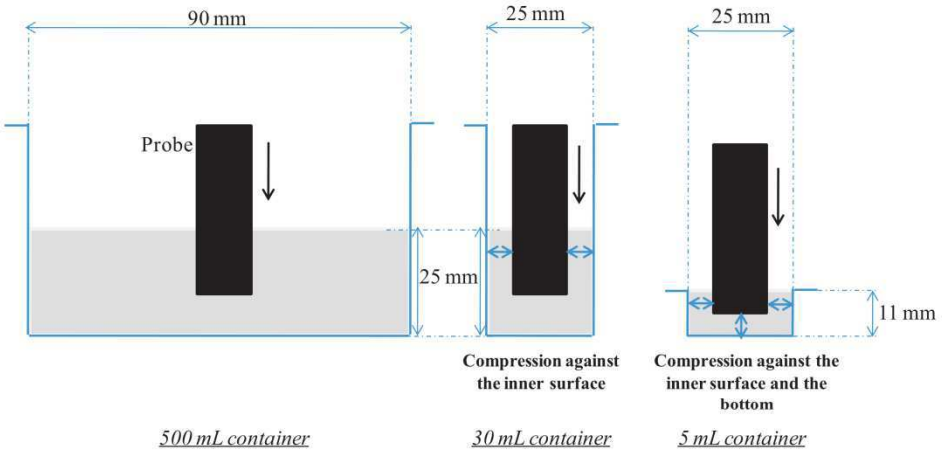


Fig. 1. Diagrams of the different containers used for penetration tests, showing side effects of product's compression against inner surface and bottom of the containers.

to highlight whether significant correlations ($P = 0.05$) between both types of data exist or not.

3. Results and discussion

3.1. Microscopy

Representative optical photomicrographs of the nine O/W emulsions are presented in Fig. 2, thus clearly evidencing that all creams exhibited a similar monodisperse microstructure, with droplet sizes ranging from 0.5 to 5 μm. This microstructure, identical whatever the polymer used, confirms the choice made for the composition and protocol of formulation, allowing focusing on the effect of the polymer alone on textural creams properties.

3.2. Rheology

3.2.1. Shear flow test

Continuous shear experiments measure the ability of each system to resist structural breakdown during its exposure to shear procedure. In the present work, the flow behavior of the 9 O/W emulsions was analyzed. Fig. 3 presents the shear rate dependences of the apparent viscosity and shear stress for each emulsion. All the tested emulsions exhibited a classical shear thinning behavior, but one can distinguish two distinct behaviors at low shear. On the one hand, AADMT-co-VP, PA and PAA emulsions (Fig. 3b) showed a yield stress, i.e. the stress above which the structure of the system is broken down, and higher values of viscosities and shear stresses than all the other emulsions, while on the other hand no yield stress was observed for the polysaccharide-based emulsions as well as for the Control one (Fig. 3a). The three gel-like creams had an overall similar behavior, even though the PAA emulsion showed the highest values of apparent viscosity and shear stress, while the PA emulsion showed the lowest ones, whatever the shear rate. These three emulsions could be therefore fitted by the Herschel–Bulkley model [4] in order to determine their yield stress. This model is given by the following Eq. (1):

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

with σ_0 the yield stress, K the consistency index and n the power (shear-thinning) index; $n < 1$.

The high yield stress values obtained, equal to 70.4, 34.9 and 11.9 Pa for the PAA, AADMT-co-VP and PA creams, respectively, suggested that these systems had a significant initial resistance to flow as the consequence of the gel structure occurrence.

In the case of the Control emulsion and polysaccharide systems, similar flow behaviors were observed, but significant differences were nevertheless noticeable between the curves (Fig. 3a). The Control emulsion had the lowest apparent viscosity values whatever the shear rate, while the HE cellulose and Carob ones had a quite similar flow behavior, with higher values of apparent viscosity and shear stress above 1 s^{-1}, when compared to the other polysaccharide-based emulsions. Finally, xanthan-based emulsion owned the highest apparent viscosity at low shear as the result of the well-known semi-rigid conformation adopted by the molecules in aqueous media [18]. Fig. 3a notably evidences the extreme shear thinning behavior of the Xanthan emulsion with high values of apparent viscosity at low shear rates, and lower values of apparent viscosity than those of the other polysaccharide emulsions at high shear rates, as the consequence of its molecular semi-flexible structure [6,19]. The HPM cellulose cream had a flow behavior similar to that of the Control emulsion at shear rates lower than 1 s^{-1}, while its less marked shear thinning behavior at higher shear rates wandered it from the Control and made it closer to the behavior of Carob and HE cellulose systems. Contrary to the xanthan polysaccharide, the carob gum and the other semi-synthetic polymers used in the present study own a highly flexible structures thus inducing a fairly low sensitivity to high shear. As a consequence, apparent viscosity enhancement at high shear rate remains higher when compared to Control and Xanthan creams. The values of apparent viscosity and shear stress at 0.1, 1, 10, 100 and 1000 s^{-1} were collected for each product, as partly resumed in the Table 2. One can evidence that the classification of the emulsions viscosities markedly varies with the range of the shear rate, thus clearly illustrating the different emulsion behaviors according to the shear rate. Also of note is that the different corresponding shear rate ranges can be related to physical operations usually applied to emulsions, such as draining under gravity for lotions on hands between 0.01 and 10 s^{-1}, creams spooning and pouring between 10 and 100 s^{-1}, and creams rubbing around 1000 s^{-1} [20].

3.2.2. Oscillatory strain sweep test

Strain sweep measurements ranging from 0.01 to 100% were carried out at 25 °C and at a frequency of 1 rad s^{-1}. These experiments enabled obtaining the linear viscoelastic region (LVR), corresponding to properties independent from the applied strain amplitude, the viscoelastic moduli then only depending on time or frequency. Table 3 evidences that all the emulsions exhibited a predominant elastic behavior ($G' > G''$) within the LVR. The end point of the LVR was determined as the point where the storage modulus G′ plateau value dropped by 10% [21]; this end point was

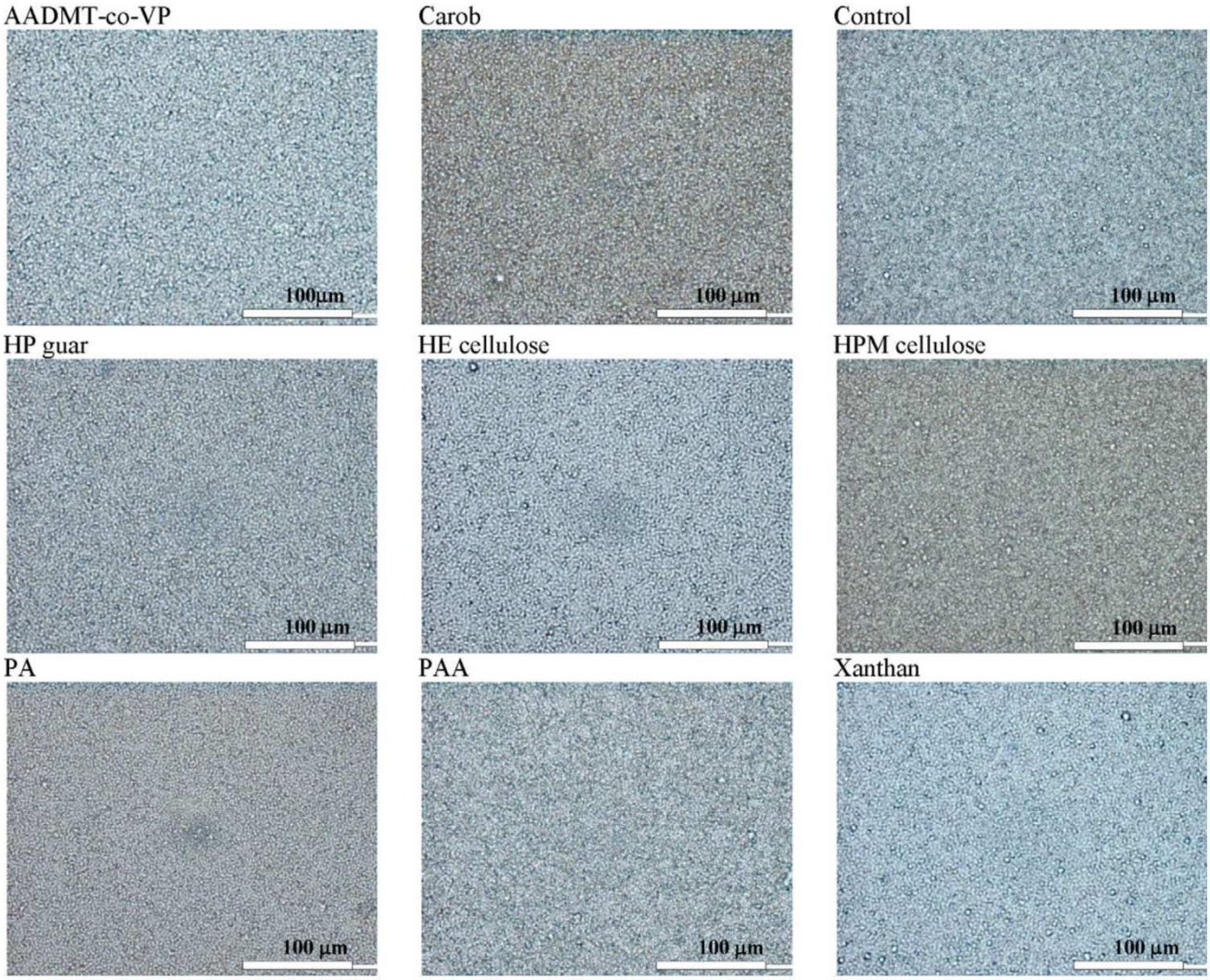


Fig. 2. Optical micrographs of the nine O/W emulsions at a magnification G×200.

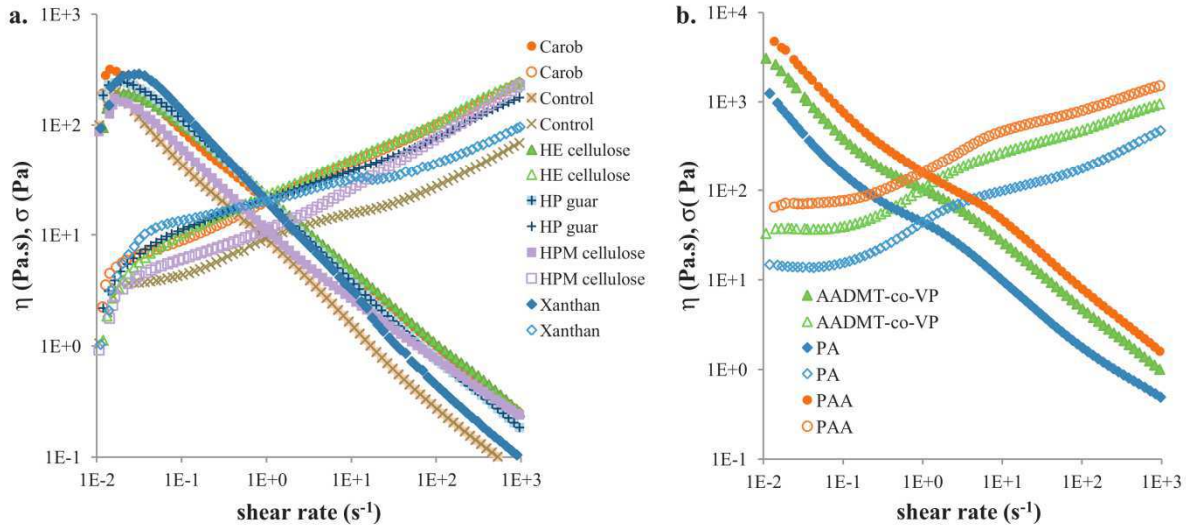


Fig. 3. Flow characterization of the 9 O/W emulsions. Each curve presents the mean values over three tests. The standard deviations remain lower than 5%, and are not shown for a better readability. Solid symbols: viscosity, η; hollow symbols: shear stress, σ. Part (a) corresponds to the emulsions containing a polysaccharide and the control one; part (b) corresponds to the emulsions containing a synthetic polymer.

Table 2
Values of viscosity (means ± SD) obtained at different shear rates (in s^{-1}) from the shear flow test for the nine O/W emulsions. Values of viscosity (in Pa s) are given in descending order for each shear rate.

Creams	$\eta(0.1)$	$\eta(1)$	$\eta(10)$	$\eta(100)$	$\eta(1000)$
PAA	748.2 ± 35.2	162.7 ± 9.2	43.8 ± 1.3	7.7 ± 0.1	1.6 ± 0.0
AADMT-co-VP	380.4 ± 13.1	105.7 ± 1.5	25.3 ± 0.1	4.7 ± 0.1	1.0 ± 0.0
PA	136.5 ± 5.7	40.8 ± 0.2	9.3 ± 0.1	1.8 ± 0.0	0.50 ± 0.00
HP guar	108.2 ± 0.4	19.2 ± 0.3	3.6 ± 0.0	0.76 ± 0.00	0.18 ± 0.00
Xanthan	128.4 ± 9.3	20.1 ± 0.4	3.2 ± 0.0	0.44 ± 0.00	0.10 ± 0.00
HE cellulose	101.1 ± 2.5	22.2 ± 0.3	4.8 ± 0.0	1.0 ± 0.0	0.26 ± 0.00
Carob	85.9 ± 4.0	19.2 ± 0.7	4.4 ± 0.1	0.99 ± 0.01	0.25 ± 0.00
HPM cellulose	53.6 ± 2.3	10.5 ± 0.0	2.6 ± 0.0	0.75 ± 0.01	0.24 ± 0.00
Control	42.4 ± 2.3	8.6 ± 0.4	1.5 ± 0.0	0.27 ± 0.00	0.07 ± 0.00

Table 3
Rheological data (means ± SD) obtained from the strain and time sweep tests and from the creep test for the nine O/W emulsions. The values of G′, G″ and tan δ correspond to the linear viscoelastic region.

Products	G′ (Pa)	G″ (Pa)	Tan δ	$\gamma_{G'=G''}$ (%)	σ_{creep} (Pa)	$\tau_{95\%\,G'}$ (s)	J_0 (Pa^{-1})
PAA	1841.0 ± 15.0	335.8 ± 3.4	0.1824 ± 0.0004	16.1 ± 1.2	19.0	82 ± 0	4.5E-04 ± 1.6E-06
AADMT-co-VP	1268.7 ± 43.3	263.1 ± 10.1	0.2073 ± 0.0012	12.0 ± 0.2	7.6	62 ± 4	6.9E-04 ± 7.8E-06
PA	668.0 ± 13.2	161.1 ± 3.3	0.2411 ± 0.0001	6.7 ± 0.5	3.5	37 ± 8	1.4E-03 ± 2.1E-06
Control	84.3 ± 1.6	31.0 ± 0.5	0.3681 ± 0.0008	38.4 ± 11.2	0.50	141 ± 12	1.5E-02 ± 1.1E-04
Xanthan	62.6 ± 0.3	17.6 ± 0.1	0.2816 ± 0.0001	123.8 ± 6.1	0.92	182 ± 2	1.4E-02 ± 2.1E-04
Carob	58.9 ± 0.0	51.3 ± 0.1	0.8705 ± 0.0018	7.2 ± 0.2	0.49	297 ± 4	4.8E-03 ± 1.9E-05
HP guar	56.5 ± 0.9	35.0 ± 0.4	0.6193 ± 0.0019	40.2 ± 0.1	0.66	227 ± 5	9.3E-03 ± 1.1E-04
HPM cellulose	48.6 ± 0.3	27.2 ± 0.4	0.5587 ± 0.0045	22.5 ± 0.1	0.27	257 ± 4	1.2E-02 ± 2.9E-04
HE cellulose	46.6 ± 0.3	36.2 ± 0.4	0.7764 ± 0.0046	15.2 ± 0.0	0.52	264 ± 11	9.0E-03 ± 9.6E-05

characterized by critical values of the oscillatory strain and stress, namely $\gamma_{90\%\,G'}$ and $\sigma_{90\%\,G'}$. Above $\gamma_{90\%\,G'}$, G″ started to decrease for the Control as well as for the polysaccharide emulsions, whereas G″ started to increase for the synthetic ones. Indeed, the viscous modulus of the synthetic-based emulsions showed a maximum, featuring a gel structure [8], before decreasing at higher strains. This result is consistent with the previous observations related to flow behavior of the three synthetic polymer based emulsions with the occurrence of yield stress.

The emulsions containing a synthetic polymer showed much higher values of G′ and G″ than the polysaccharides or the Control ones (Table 3). A total of eight rheological oscillatory parameters were collected from the curves of each emulsion: the values of G′, G″ and tan δ on the LVR, the end point of the LVR characterized by $\gamma_{90\%\,G'}$ and $\sigma_{90\%\,G'}$,the crossover point of G′ and G″ (G′ = G″), and the corresponding strain ($\gamma_{G'=G''}$) and stress ($\sigma_{G'=G''}$).

A PCA was carried out on the cream data set with the 9 products as individuals and the 8 rheological parameters as variables. This analysis allowed a better evidencing of the differences among the nine products, and also made it possible to visualize relationships between data. The first two principal components PC1 and PC2 accounted for 93.9% of the total variance (68.6% and 25.3% respectively). The loading plot of the variables presented in Fig. 4a shows that the vectors of variables are well represented, close to the correlation circle. PC1 is positively related to five parameters: values of G′ and G″ on the LVR, $\sigma_{90\%\,G'}$, crossover point G′ = G″ and $\sigma_{G'=G''}$. These data being highly correlated (Pearson's correlation coefficients between 0.932 and 0.998), the PC1 could therefore be

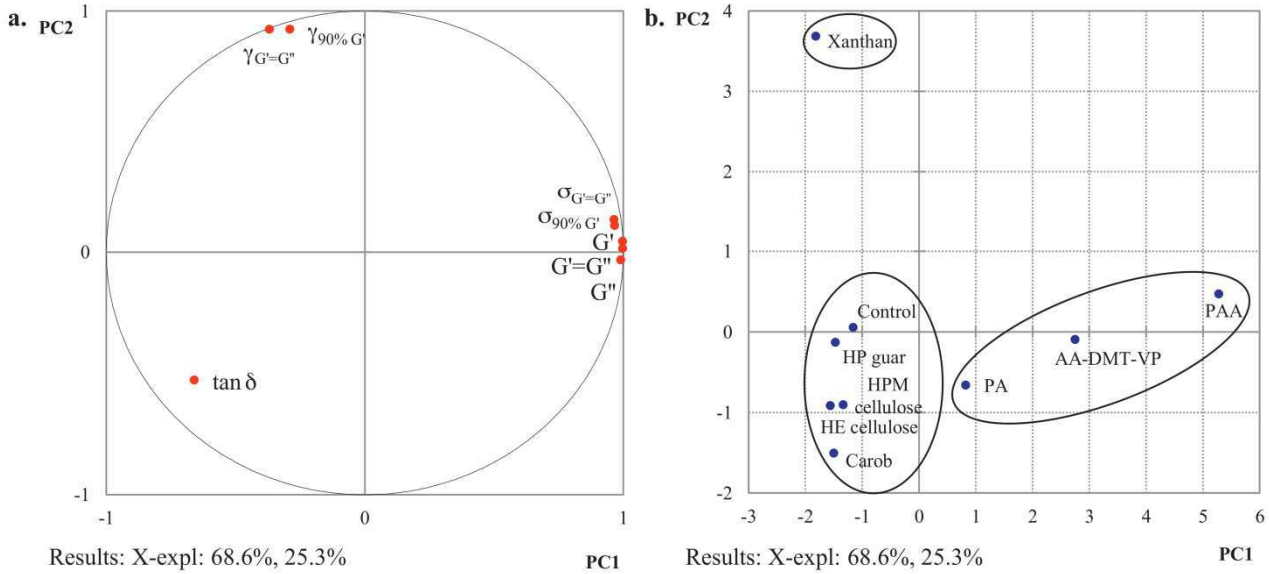


Fig. 4. Part (a) presents the PCA loading plot of the rheological parameters (variables) collected from the strain sweep test. Part (b) presents the PCA loading plot of the products (individuals) using the first principal component (PC1) and the second principal component (PC2).

assimilated to a new axis representing characteristics such as firmness or consistency, as all these parameters are related to stresses or moduli. Finally, one can observe that tan δ is negatively loaded on PC1 and PC2, whereas $\gamma_{90\%G'}$ and $\gamma_{G'=G''}$ are negatively loaded on PC1, but mainly positively contribute to PC2.

Fig. 4b presents the loading plot of the nine products. One can observe that PAA, AADMT-co-VP and PA creams are positively loaded on PC1, while Carob, HP guar, HE cellulose, HPM cellulose, Xanthan and Control creams are negatively loaded on it. Besides, Xanthan emulsion is the only one highly positively loaded on PC2. When considering Fig. 4a and b together, products can unambiguously be split into three distinct clusters. PAA, AADMT-co-VP and PA emulsions belong to the same cluster, characterized by the highest values of elastic and viscous moduli on the LVR, shear stresses at the end of LVR and at the crossover point of G′ and G″, by the lowest values of tan δ on the LVR and by low values of strain at the end of LVR and at crossover point of G′ and G″. The synthetic creams are thus characterized by a high consistency, and by quite marked viscoelastic properties given by low values of tan δ. The second cluster is made of Carob, HE cellulose, HPM cellulose, HP guar and Control systems, which are identified by a low consistency (low values of moduli and shear stresses) and by low values of strain at the end of the LVR and at the crossover point of G′ and G″. However, even if they belong to the same cluster, they differ from each other by their value on PC2. The Carob emulsion obtained the lowest value of strain at crossover point of G′ and G″ and the highest value of tan δ, while this is the contrary for the Control emulsion. All these data are consistent with the fairly low viscosity of the Control cream as well as the poor viscoelastic enhancement brought by the cited polymers. Finally, Xanthan cream alone forms a third group, having a low consistency and an intermediate value of tan δ but noteworthy values of $\gamma_{G'=G''}$ and $\gamma_{90\%G'}$, showing a great deformability. These observations for Xanthan based emulsion clearly illustrate its high ability to sharply increase the viscosity but with no ability to form physical gel structures. The molecule stiffness makes the cream's apparent viscosity sharply decreasing at low shear rate, but this stiffness together with the absence of gel structure makes the corresponding cream more resistant to oscillatory strain.

3.2.3. Oscillatory time sweep test

The time sweep test performed at 0.5% strain and 1 rad s^{-1} (in order to keep within the linearity limits of viscoelasticity), enabled to obtain the evolution of the elastic and viscous moduli for 10 min after geometry positioning to its gap distance. A relaxation time was collected for each emulsion, namely $\tau_{95\%\,G'}$, corresponding to the time for which G′ reaches 95% of its final stabilized value obtained at the end of the time sweep. This relaxation time $\tau_{95\%\,G'}$ is a restructuring time, corresponding to the time necessary for bonds to reform after alteration or breaking. The collected values are given in the Table 3. The three synthetic polymer-based emulsions obtained the lowest values of $\tau_{95\%\,G'}$, certainly implying that they were less affected by geometry positioning, as they exhibit a strong gel network as previously evidenced. In the case of the other emulsions, Control and Xanthan emulsions obtained intermediate values of relaxation time; this is consistent with the xanthan ability to resist to strain as previously mentioned in the present paper. Finally, Carob, HE cellulose, HPM cellulose and HP guar ones showed the highest relaxation times thus illustrating a marked thixotropy phenomena; this may be the consequence of a less shear-thinning behavior of these polymers under shear, thus making the emulsion's viscoelasticity more time dependant.

3.2.4. Creep-recovery test

Creep-recovery tests are generally used to characterize and then understand the internal structure of an emulsion and to study its viscoelastic behavior. In the present work, the shear stress applied during the creep phase (σ_{creep}) was chosen in the LVR of each cream, and corresponds to the stress, reported from the stress/strain curve, at the half of the strain limit of the LVR. The applied stress σ_{creep} is summarized in the Table 3 for each emulsion. One observation to note is that usually the same stress is applied to all emulsions. In our case, the products having very different textural properties, we decided to apply a particular stress in the LVR of each emulsion, corresponding for all materials to the same state of deformation.

Different mechanical models are commonly used to illustrate the elastic and viscous properties of materials, ranging from the simplest approaches (via a spring or a dashpot) that allow fitting a purely elastic deformation or purely viscous flow, respectively, to generalized approaches consisting of an association in series and in parallel of a larger number of components. The Maxwell model, comprised of a spring and a dashpot connected in series, and the Kelvin–Voigt model, comprised of a spring and a dashpot connected in parallel, are the most common models used to explain the rheological behavior of viscoelastic systems. The Burger model, consisting of an association in series of a Maxwell unit and a Kelvin–Voigt unit proved to satisfactorily model the mathematical relationship between elastic and viscous properties of emulsion systems [22], and is therefore widely used, due to its relative simplicity and the quite acceptable results obtained [23,24]. The four-components Burger model (Fig. 5a), was thus used to describe the behavior of the nine O/W emulsions in this study. Fig. 5b presents a typical curve obtained with the two successive steps of creep and recovery. In the creep step, the compliance J, corresponding to the strain per unit stress, is a function of time, and is given by the following Eq. (2) [25,26]:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = J_0 + J_1\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{J_1\eta_1}\right)\right] + \frac{t}{\eta_0} \quad (2)$$

$J(t)$ is the total compliance measured at time t when applying the constant stress σ_0; J_0 is the residual shear compliance; J_1 is the compliance of the Kelvin–Voigt unit, the dashpot of the Kelvin–Voigt unit corresponding to the internal viscosity η_1, and, finally, the dashpot of the Maxwell unit represents the residual viscosity η_0.

The instantaneous compliance J_0 (which is the reciprocal of the elastic modulus) represents bonds being stretched elastically, and simulates the gel internal network structure in the emulsion [9]. Fig. 6a shows that the instantaneous compliances of the AADMT-co-VP, PA and PAA emulsions (ranging from 2.8×10^{-4} to 1.1×10^{-3} Pa^{-1}) were much lower than those of the other emulsions, implying a stronger network, typical of a true gel structure, when compared to the other emulsions. Besides, the instantaneous compliance of the Xanthan cream was similar to the Control one, and higher than those of the other polysaccharide-based emulsions; this evidences that the Xanthan emulsion mainly behaves as a viscous liquid owing fairly low instantaneous elasticity combined with quite high viscosity at rest, while the other polysaccharides actually reinforced more markedly the emulsion's gel internal network structure. Fig. 6a also presents the residual viscosities η_0 of the nine O/W emulsions, this corresponding to the residual dashpot as represented for the Burger model. In fact, when the stress has been applied for a sufficient period of time to ensure that the Kelvin–Voigt unit is fully extended, further extension is in the nature of a viscous flow. The compliance then shows a linear increase with time (i.e. the system reaches a steady state with constant shear rate). As for the instantaneous compliances, the residual viscosities of the synthetic creams (1.3×10^5–5.6×10^5 Pa s) were much higher than the ones corresponding to the other emulsions (4.1×10^3–1.1×10^4 Pa s); this is fully consistent with the occurrence of a stronger network for the synthetic polymer-based emulsions when compared to the Control and the polysaccharide ones. As visible on Fig. 6a, the HE and HPM celluloses and HP guar emulsions showed the lowest values of residual viscosity, ranging

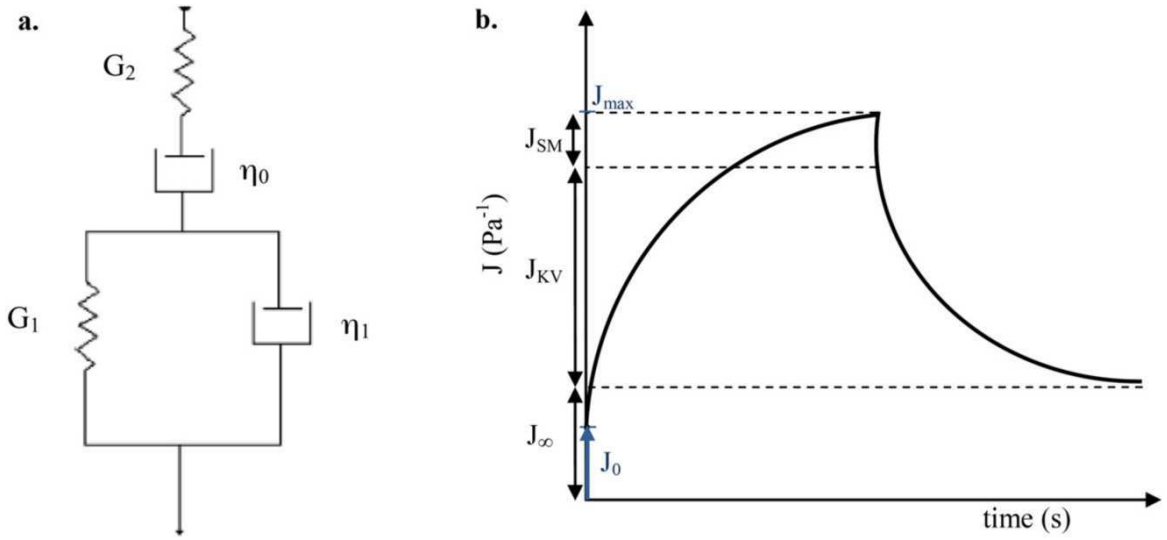


Fig. 5. Part (a) presents the Burger model comprising the Maxwell and Kelvin–Voigt units in series. Part (b) presents compliance J versus time for the Burger model in a creep and recovery test.

from 4.1×10^3 to 6.8×10^3 Pa s, while the residual viscosities for the Carob and Xanthan creams were similar to the Control (around 1×10^4 Pa s).

The whole results for the creep characterization allowed evidencing that depending on the viscosity enhancer or gelling agent used in the O/W emulsion aqueous phase, the elasticity as well as the viscous character of the system can be more or less marked; the different rheological parameters measured in the present work clearly allow illustrating that the O/W rheological characteristics are deeply related to the nature and the intrinsic properties of the texturing agent used. Consequently, the nine O/W systems studied here behave differently from each other with, simultaneously, distinct elastic and viscous properties.

Other interesting information can be obtained on the basis on the recovery curves, corresponding to the evolution of strain over time once the stress previously applied during the creep step is cancelled. In theory, the regeneration of the system persists to infinite time; it will thus be only completed in the case of a purely elastic system [23]. Basically, three well differentiated zones can be defined with a recovery test (Fig. 5b): the first instantaneous recovery J_{SM} corresponds to the spring of the Maxwell unit. The second recovery J_{KV} is slower, decreasing exponentially and corresponds to the Kelvin–Voigt element, and is so-called the delayed elasticity. The third recovery is the residual strain J_∞, due to sliding of the Maxwell dashpot, which causes a permanent residual deformation resulting from the irreversibility of the mentioned slide. The compliance during the recovery test can be therefore fitted by the following equation:

$$J(t) = J_\infty + J_{KV} \exp(-Bt^C) \quad (3)$$

t is the time and B and C are constants defining the recovery speed of the system. Certain limiting conditions are observed. When time tends to 0, the compliance J is equal to $J_\infty + J_{KV}$, which corresponds to the maximum deformation of the dashpots in the

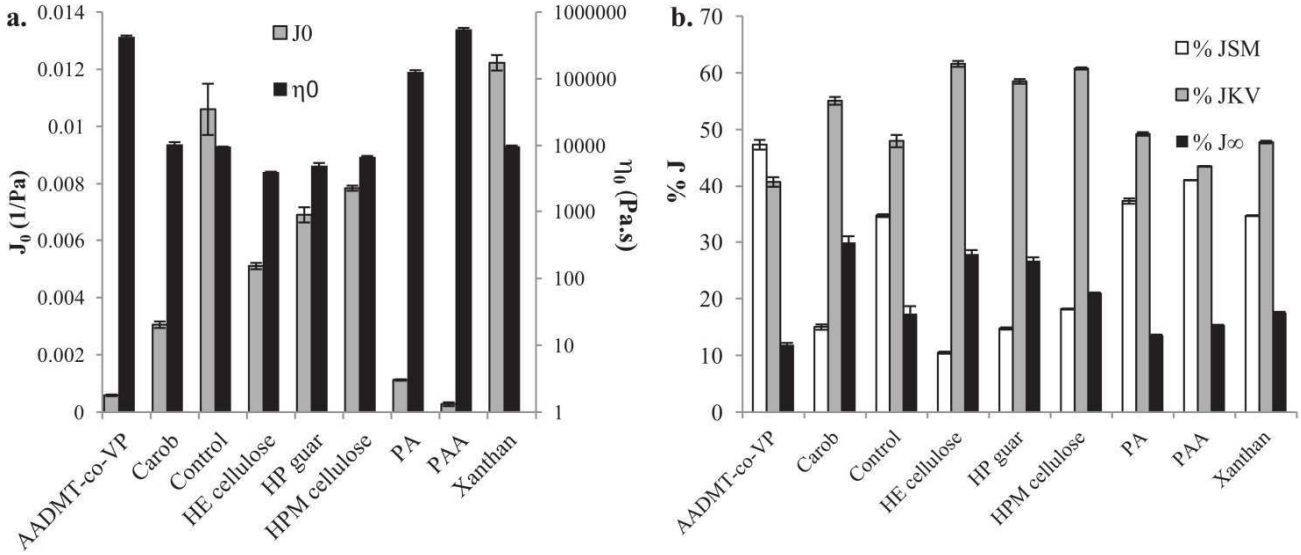


Fig. 6. Rheological data obtained from the creep-recovery test for the nine O/W emulsions. Part (a) presents means ± SD of the instantaneous elastic compliance J_0 and the residual viscosity η_0 obtained from the fits of the creep curves. Part (b) presents means ± SD of the percentage deformations of each element of the Burger model obtained from the recovery curves.

Table 4
Effect of the probe diameter on textural properties of the 9 O/W emulsions at 1 mm/s in 500 mL containers.

P/0.5*R*					
F_{max} (g)		A_+ (g s)		A_- (g s)	
PAA	62.1 ± 0.5	PAA	641.9 ± 14.7	PAA	−391.5 ± 11.1
AADMT-co-VP	39.1 ± 0.3	AADMT-co-VP	410.2 ± 4.8	AADMT-co-VP	−294.54 ± 8.0
PA	14.8 ± 0.2	PA	155.3 ± 1.9	PA	−110.8 ± 1.7
Xanthan	6.1 ± 0.1	Xanthan	57.1 ± 1.1	HE cellulose	−34.6 ± 0.5
HE cellulose	5.5 ± 0.1	HE cellulose	51.6 ± 0.2	Carob	−28.9 ± 0.8
HP guar	4.9 ± 0.1	HP guar	46.2 ± 0.5	HP guar	−24.3 ± 0.2
Carob	4.7 ± 0.1	Carob	42.8 ± 0.5	Xanthan	−20.2 ± 0.5
HPM cellulose	4.3 ± 0.1	HPM cellulose	40.6 ± 0.3	HPM cellulose	−17.2 ± 0.4
Control	4.1 ± 0.1	Control	40.2 ± 0.8	Control	−15.0 ± 0.4
P/35					
F_{max} (g)		A_+ (g s)		A_- (g s)	
PAA	409.7 ± 3.4	PAA	3808.8 ± 18.4	PAA	−1976.2 ± 54.3
AADMT-co-VP	244.1 ± 3.9	AADMT-co-VP	2491.3 ± 36.7	AADMT-co-VP	−1600.1 ± 50.4
PA	95.8 ± 1.6	PA	971.3 ± 7.0	PA	−630.9 ± 4.6
Xanthan	39.7 ± 0.4	Xanthan	342.9 ± 7.7	HE cellulose	−150.5 ± 2.7
HE cellulose	34.0 ± 0.1	HE cellulose	296.6 ± 3.9	Carob	−123.4 ± 0.3
HP guar	33.0 ± 0.3	HP guar	295.1 ± 4.5	HP guar	−114.8 ± 1.2
Carob	30.6 ± 0.0	Control	278.1 ± 4.9	Xanthan	−105.4 ± 2.2
Control	30.4 ± 0.2	Carob	265.4 ± 2.6	Control	−90.0 ± 1.3
HPM cellulose	25.8 ± 0.1	HPM cellulose	215.6 ± 1.4	HPM cellulose	−74.9 ± 0.7

Burger model, whereas when time tends to infinite, J is equal to J_∞, which corresponds to the irreversible sliding of the Maxwell dashpot. In addition, the first initial compliance J_{SM}, related to the Maxwell spring, can be calculated using the Eq. (4), where J_{max} is the maximum compliance obtained at the end of the creep analysis (t = 120 s).

$$J_{SM} = J_{max} - (J_\infty + J_{KV}) \quad (4)$$

Furthermore, full mechanical characterization of a system can be established by calculating the contribution of each element of the Burger model, and compared to the maximum compliance J_{max}, at which the system is exposed, by using the following equation:

$$\%J_{element} = \left[\frac{J_{element}}{J_{max}}\right] \times 100 \quad (5)$$

where $J_{element}$ is the compliance of each element of the Burger model, namely J_{SM}, J_{KV}, and J_∞.

The final percentage recovery (R) of the entire system can be calculated using the following equation:

$$\%R = \left[\frac{J_{max} - J_\infty}{J_{max}}\right] \times 100 = 100 - \%J_\infty \quad (6)$$

The contribution of each element of the Burger model is given in Fig. 5b for the nine O/W emulsions. It is important to note that the total percentage recovery exceeded 70% for each emulsion, showing an important recovery of the emulsions structure after removal of the applied stress. In the systems containing a synthetic polymer, the contribution of the Maxwell spring J_{SM} to unit total deformation (37–47%) was much higher than for the other emulsions, whereas the contribution of their Maxwell dashpot J_∞ was the lowest (12–15%), indicating a great resistance of these emulsion samples to the stress applied. Besides, the AADMT-co-VP emulsion was the only one showing a percentage contribution of the Maxwell spring (equal to 47%) higher than that of the Kelvin–Voigt element (J_{KV}).

Also of note is the fact that the contributions to deformation of the three Burger's elements (Maxwell spring, Kelvin–Voigt element and Maxwell dashpot) were very similar in Xanthan and Control emulsions. Except for the synthetic creams, these two systems had the greatest percentage contribution of the Maxwell spring and the lowest percentage contribution of the Maxwell dashpot.

The four other polysaccharide emulsions showed quite different behaviors during the recovery test. The contribution of the Maxwell spring to the total deformation of the Carob, HP guar, HE and HPM celluloses systems was fairly small, in the range of 10–18%, much lower if compared to the other five emulsions. On the opposite, the percentage contribution of their Kelvin–Voigt element was the highest as it exceeded 60% for HE and HPM celluloses creams. Finally, the formulation with the Carob had the highest contribution of the Maxwell dashpot to deformation (≈30%).

As a conclusion, creep-recovery tests enabled to highlight different emulsion behaviors. It appeared that the three synthetic polymers strongly reinforced the structure of the emulsion, by showing high values of instantaneous elasticity and residual viscosity, and the lowest percentage contribution of the Maxwell dashpot to deformation after 300 s of recovery. On the opposite, Xanthan and Control emulsions had the lowest instantaneous elasticity, but rather high values of residual viscosity and high resistance to imposed stress, as highlighted by a high percentage of recovery (83–84%), 300 s after cancellation of the applied stress. This specific character evidenced for both Xanthan and Control emulsions could be explained by the highest strain value at the G′–G″ crossover as measured above the LVR limit using oscillatory tests (Table 3). All the other polysaccharide-based emulsions showed intermediate values of instantaneous elasticity and lower values of residual viscosity, except the residual viscosity of the Carob that was very similar to the one of Control and Xanthan emulsions. In addition, they showed a low percentage contribution of the Maxwell spring but high percentage contribution of the Kelvin–Voigt element (above 50%), and rather important percentage contribution of the Maxwell dashpot (20–30%), certainly attributable to the high systems sensitivity to stress exposure.

3.3. Texture analysis

3.3.1. Penetration tests

3.3.1.1. Effect of probe diameter. The effect of probe diameter on the F_{max}, A_+ and A_- are summarized in Table 4 for a rate of 1 mm/s, in the large containers (90 mm diameter). Results clearly indicate that the probe diameter did not affect the overall profile of the penetration curves, even if the different parameters F_{max}, A_+ and A_- significantly increase when using larger probe. This effect was quite expected as

the surface in contact with the cream was bigger; thus inducing a more important resistance of the product to the penetration of the probe.

The two probes used were not only different by their diameter but also by their material, Delrin for the smallest one and aluminum for the biggest one. Surface free energy of both material are distinct, between 40 and 50 mJ m^{-2} for Delrin [27] and between 33 and 35 mJ m^{-2} for aluminum [28]. Contribution of this parameter was not measured but can be considered as low during the penetration phase and mainly not negligible during the withdrawal phase, when product adheres to the probe. As values of F_{max}, A_+ and A_- were highly significantly increased, authors assumed that the effect was mainly due to the increase in probe diameter, more than to the change of probe material.

Whatever the probe used, four groups of products could be distinguished based on the values of the three parameters. The three synthetic emulsions were well differentiated from each other forming each one a distinctive group, while the cluster of polysaccharides and Control emulsion obtained rather close parameters, all being much lower than the creams having a synthetic polymer. The use of the *P*/35 probe enabled a better discrimination of these polysaccharide-based and Control emulsions on the basis of this three parameters, and the ranking of the emulsions remains nearly unchanged whatever the probe used.

In addition, the emulsions classification did not change between the values of F_{max} and A_+ collected during the penetration phase, which correspond to properties of firmness or consistency, while this classification was different for the value of A_-. The Carob cream notably gained two ranks, while the Xanthan one lost three ranks. The withdrawal of the probe from the product seemed to show different physical behaviors when compared to the penetration step, especially for the carbohydrate emulsions. Fig. 7 presents penetration curves of the polysaccharides and Control emulsions at 1 mm/s using the *P*/0.5*R*. The appearance of the negative part of the curves, corresponding to the withdrawal of the probe's phase, differs from one emulsion to another. For instance, in the case of the HPM cellulose emulsion, its withdrawing force became negative much later than those of the other creams during the withdrawal of the probe, this being probably the consequence of a more pronounced adhesion of this cream onto the probe than the others.

3.3.1.2. Effect of probe speed. The effect of probe speed was investigated in 500 mL containers (90 mm diameter) using the *P*/0.5*R* probe at different rates: 1, 5 and 10 mm/s. The results for the F_{max} parameter (means ± SD) are listed in Table 5 for the nine O/W emulsions. It is obvious that the higher the probe speed the higher the values of F_{max}. This result is in accordance with the work of Jones et al., who used Texture Profile Analysis on polymer gels composed of poly(vinylether-co-maleic anhydride) and poly(vibylpyrrolidone) [15]. Interestingly, the effect of probe speed on the F_{max} differed from one cream to another. In the case of the

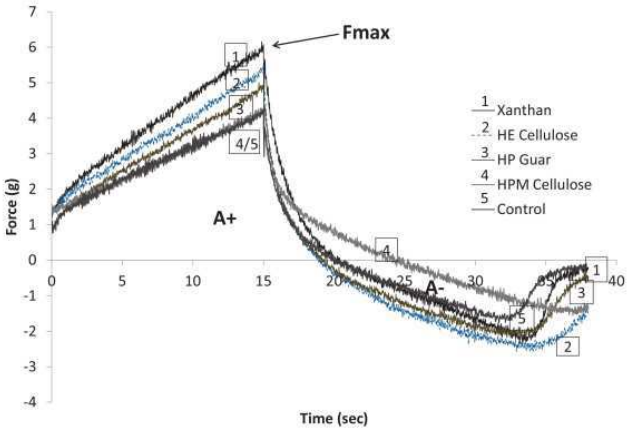


Fig. 7. Penetration curves with the different collected parameters for the polysaccharides and control.

synthetic emulsions, the strongest their structure, the less important the effect of probe speed on the F_{max} seemed. Indeed, the increase percentage of F_{max} was only of 13% for the PAA cream between 1 and 10 mm/s, whereas it was of 40% for the PA cream. On the contrary, concerning the carbohydrates-based and Control emulsions, the increase percentage of F_{max} between 1 and 10 mm/s ($\%_{1-10}$) varied from 33% for the Xanthan one to 79% for the Carob one. The Xanthan emulsion lost two ranks in the emulsions classification while the Carob cream gained two, showing that the Xanthan emulsion was influenced in a lesser extent by probe speed, while the Carob was the most influenced, as this has been previously observed concerning the effect of probe diameter. This phenomenon may be the consequence of the emulsion shear sensitivity that is mainly influenced by the polymer; the more pronounced the shear thinning character, the less important the effect induced by the probe speed.

3.3.1.3. Effect of container diameter. The effect of the container diameter on the three parameters F_{max}, A_+ and A_- was examined by performing the penetration test using 2 distinct containers only varying by its diameter (25 mm and 90 mm) and using the same operative conditions: the creams were loaded on a 25 mm height, and the probe *P*/0.5*R* penetrated each product to a depth of 15 mm at 1 mm/s. The results in terms of F_{max} are summarized in Tables 5 and 6. The parameter $\%_{ø90-25\,mm}$ corresponds to the increase percentage of F_{max} between the tests performed in jars of 90 mm diameter and those carried out in jars of 25 mm diameter at the same rate. This percentage represents the effect of product's compression against the inner surface of the container. The magnitude of F_{max}, A_+ and A_- were significantly increased by decreasing the container's diameter, as illustrated by the curve corresponding to the PA emulsion in Fig. 8. The PAA and AADMT-co-VP emulsions

Table 5
Effect of the probe speed on the maximum penetration force (F_{max}) for the 9 O/W emulsions, in 500 mL containers (90 mm diameter) using the probe *P*/0.5*R*. $\%_{1-10}$ corresponds to the increase percentage of F_{max} between 1 and 10 mm/s. Values of maximum penetration force are given in descending order for each speed.

1 mm/s		5 mm/s		10 mm/s		$\%_{1-10}$
Creams	F_{max} ± SD (g)	Creams	F_{max} ± SD (g)	Creams	F_{max} ± SD (g)	
PAA	62.1 ± 0.5	PAA	74.1 ± 0.7	PAA	70.4 ± 2.6	13
AADMT-co-VP	39.1 ± 0.3	AADMT-co-VP	46.8 ± 0.5	AADMT-co-VP	50.0 ± 0.6	28
PA	14.8 ± 0.2	PA	18.5 ± 0.2	PA	20.7 ± 0.4	40
Xanthan	6.1 ± 0.1	HE cellulose	7.1 ± 0.2	HE cellulose	8.7 ± 0.1	58
HE cellulose	5.5 ± 0.1	Xanthan	7.1 ± 0.1	Carob	8.4 ± 0.0	79
HP guar	4.9 ± 0.1	Carob	7.0 ± 0.1	Xanthan	8.1 ± 0.1	33
Carob	4.7 ± 0.1	HP guar	6.5 ± 0.1	HP guar	7.3 ± 0.1	49
HPM cellulose	4.3 ± 0.1	Control	5.3 ± 0.1	HPM cellulose	5.9 ± 0.1	37
Control	4.1 ± 0.1	HPM cellulose	4.9 ± 0.1	Control	5.6 ± 0.1	37

Table 6
Values of maximum penetration forces (means ± SD) at 1 mm/s in 30 and 5 mL jars (same diameter of 25 mm) using the probe *P*/0.5*R*. $\%_{\text{Ø 90–25 mm}}$ corresponds to the increase percentage of F_{max} between the test performed in jars of 90 mm diameter and the test performed in jars of 25 mm. This percentage represents the effect of product's compression against the inner surface of the container. Values of maximum penetration force are given in descending order.

30 mL jar, ø 25 mm		$\%_{Ø90–25\,mm}$	5 mL jar, Ø 25 mm	
Creams	F_{max} ± SD (g)		Creams	F_{max} ± SD (g)
PAA	72.5 ± 6.8	17	PAA	114.1 ± 5.9
AADMT-co-VP	45.8 ± 0.4	17	AADMT-co-VP	63.6 ± 1.6
PA	19.2 ± 0.3	30	PA	24.9 ± 1.0
Carob	9.1 ± 0.1	94	HE cellulose	11.8 ± 1.0
HE cellulose	8.4 ± 0.0	53	Carob	11.6 ± 0.1
Xanthan	8.2 ± 0.1	34	HP guar	10.2 ± 0.4
HP guar	8.0 ± 0.1	63	Xanthan	9.7 ± 0.4
HPM cellulose	5.8 ± 0.1	35	HPM cellulose	7.8 ± 0.7
Control	5.6 ± 0.1	37	Control	6.4 ± 0.2

showed the smallest increase in F_{max} (17%); this is probably the consequence of the high consistency of these products, with gel properties thus inducing a large compression force whatever the probe and container diameters during the penetration step. In the case of the polysaccharides and Control emulsions, as for the two previous effects, value of F_{max} of the Carob cream almost doubled by decreasing container's diameter ($\%_{Ø90–25\,mm}$ = 94%), while the HPM cellulose and the Xanthan emulsions obtained the lowest increase percentage of F_{max} (34–35%).

3.3.1.4. Effect of compression against bottom of the container. The effect of product compression against bottom of the container was examined in 5 mL containers, fulfilled of cream. The probe penetrated each product to a depth of 10 mm, leaving a gap of 1 mm between probe and container's bottom. The results in terms of F_{max} are summarized in Table 6 for a penetration rate of 1 mm/s. The results can be compared to those obtained in 30 mL jars as both containers own the same diameter, even though the penetration distance is different. Fig. 8 shows the penetration curves of the PA emulsion in the 30 and 5 mL containers. The PA emulsion's curve in 5 mL jar perfectly followed the one in 30 mL jar during the first 5 s, then diverged by increasing in an exponentially way due to the product's compression between probe and bottom of the container. The curve allows evidencing the changing of emulsion's behavior occurring during the penetration test in 5 mL jar due to the product's compression along the different parts of the container. A first compression of the product against the inner walls of the jar is visible during the first half of the test, and then an additional compression against jar's bottom happens, thus involving a sharp product resistance to the probe's penetration continuation: The parameters of F_{max} and A_+ were therefore significantly increased. Nevertheless, the classification of the emulsions, based on the means of F_{max}, did not significantly change between both tests. Noteworthy the Xanthan-based emulsion lost one rank, but still remaining very close to the HP guar-based emulsion, whereas the HE cellulose-based emulsion gained one rank, still remaining very close to the Carob one.

3.3.2. Compression tests

Compression tests were performed with the *P*/35 probe at three distinct rates: 0.5, 1 and 5 mm/s. An example of curves obtained is shown in Fig. 9 for five emulsions at 1 mm/s. A significant increase in every parameters as a function of probe speed was observed, this being consistent with the results obtained for penetration tests. The emulsions classification remains the same for F_{max} values whatever the compression rate. Besides, the emulsions classification for F_{min} values was also the same than for F_{max} values for the rates of 0.5 and 1 mm/s, but differences in the ranking were highlighted between F_{max} and F_{min} values at a rate of 5 mm/s. That is why values of corresponding F_{max} and F_{min} for a rate of 5 mm/s are reported in Table 7. One can observe that, whatever the texturing agent, the F_{max} values were always much higher than those obtained with the penetration tests, whatever the experimental conditions used. Again, the synthetic emulsions owned the highest values if compared to the polysaccharides ones, but for these latter ones the ranking differed from the previous penetration tests results. Another relevant observation is that there was an inversion between F_{max} and F_{min} classification for some of the products at a rate of 5 mm/s (Table 7). The HPM cellulose emulsion gained one rank for F_{min} classification,

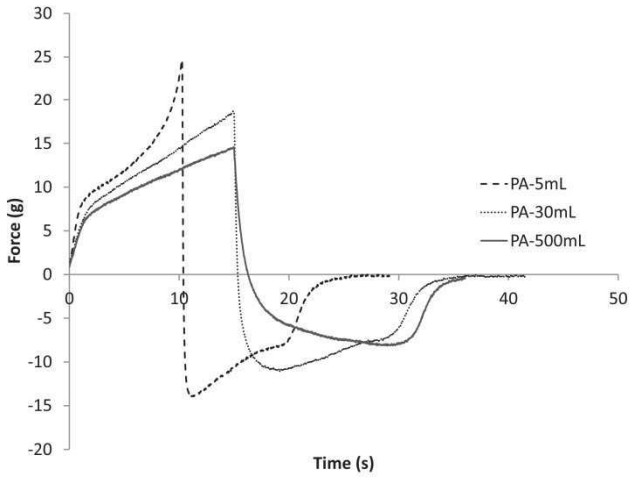


Fig. 8. Effects of product's compression against inner surface and bottom of various sample holders on penetration curves of the PA emulsion at 1 mm/s using the probe *P*/0.5*R*.

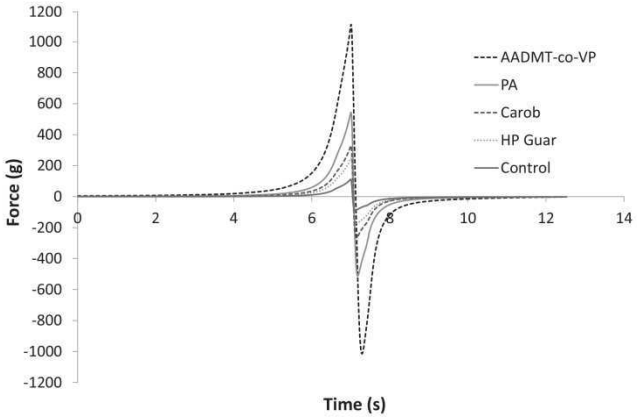


Fig. 9. Example of compression curves for five emulsions at 1 mm/s using the probe *P*/35.

Table 7
Values of the maximum and minimum forces (means ± SD) for the 9 O/W emulsions obtained during the compression test at 5 mm/s. Values of maximum (respectively minimum) penetration force are given in descending (respectively ascending) order.

Creams	F_{max} ± SD(g)	Creams	F_{min} ± SD (g)
PAA	2133.7 ± 155.9	PAA	−2092.7 ± 152.4
AADMT-co-VP	1428 ± 10.8	AADMT-co-VP	−1426.3 ± 11.7
PA	783.6 ± 4.4	PA	−817.5 ± 5.1
Carob	489.0 ± 1.6	Carob	−460.9 ± 1.6
HE cellulose	411.9 ± 5.9	HE cellulose	−356.4 ± 4.3
HP guar	381.8 ± 0.9	HPM cellulose	−345.2 ± 2.9
HPM cellulose	374.6 ± 2.4	HP guar	−317.0 ± 1.0
Xanthan	261.9 ± 2.0	Control	−188 ± 3.9
Control	201.3 ± 3.8	Xanthan	−175.2 ± 1.2

whereas the Xanthan cream lost one rank by having the lowest F_{min}. Emulsion behaviors therefore differed between probe compression and probe withdrawal, again probably as a consequence of distinct flow behavior under shear and in a lesser extent of different adhesion to the probe.

3.4. Correlations between rheological and mechanical/textural properties

The emulsions developed in this study present a complex composition, close to commercial cosmetic product, and similar to the cosmetic emulsions developed in the works of Vianna-Filho et al. [7] or Lukic et al. [16,17]. Due to a strict protocol during formulation process, the microstructures of emulsions were similar thus allowing us to highlight the textural properties mainly brought by the polymer. Unlike most of the works focusing on the rheological and textural characterization of cosmetic emulsions [4,8,9,13,16,17], composition of the emulsion as well as the proportion (1% w/w) of texturing agent were fixed in the present work. Nevertheless, droplets sizes reported in these different studies are in the same range of our emulsions. According to Kettler et al. [11], who characterized rheological properties of emulsions containing C10–C30 acrylate polymeric thickener (close to PAA), the physical network built up by acrylate polymers in the range of 0.1–1 wt.% was the dominant factor for rheological properties and increased both the moduli and the viscosity of emulsions. Moreover, they also showed that oil droplets size and distribution do not affect emulsions elasticity as far as polyacrylate concentration remains higher than 0.1 wt.%. Concerning emulsions containing polysaccharides, very few studies deal with the impact of droplet size or chemical composition on textural or rheological properties of the emulsions; among the studies available in the literature, most results are related to much simplified emulsions, with very limited number of ingredients [6,8], and not necessarily cosmetic ones.

Once the rheological and textural data collected, the final aim of this study was to attempt to link together both categories of physical properties. To this end, Pearson's correlation coefficients were calculated between rheological and textural properties of the nine O/W emulsions to analyze correlations between both sets of data. The correlation matrix (not shown) revealed that all textural parameters were highly significantly correlated ($P < 0.0001$) to many properties, namely: all the values of apparent viscosity and shear stress (flow tests); the values of G′ and G″ on the LVR; the crossing point G′ = G″ and the different stresses (oscillatory strain sweep test), and finally the elastic instantaneous compliance J_0 and the residual viscosity η_0 (creep test). All these strong correlations actually result from the large differences between the emulsions' properties, thus artificially inducing high Pearson's coefficients. Indeed, the three synthetic polymers, being gelling polymers, have markedly reinforced the structure of the emulsion, creating a gel network, whereas the polysaccharides, as thickening agents, only induced a viscosity enhancement. Consequently, the synthetic polymer-based emulsions, having by far the highest viscosity and viscoelastic parameters, showed the highest values of textural parameters, whatever the tests and operative conditions. For this reason, all textural parameters were significantly correlated to rheological parameters related to a viscosity or a stress. By taking into account synthetic polymer-based emulsions, it is therefore not possible to explain the different polysaccharide-based emulsions behaviors, which were function of textural operative conditions tests, by rheological properties.

Another correlation matrix was thus calculated, giving the Pearson's correlation coefficients between rheological data and textural parameters by only considering the five polysaccharide-based creams and the Control emulsion. The purpose was to refine the previous highlighted correlations and to notably understand the inversions of polysaccharide emulsions in the classification of the different textural parameters. Table 8 summarizes the Pearson's correlation coefficients between the F_{max} values obtained in the different penetration and compression tests and the values of the apparent viscosity collected at different shear rates from the shear flow test. The effect of different operative conditions, namely probe speed, probe diameter and container diameter, was examined as a function of apparent viscosity measured for different shear rates. As visible in Table 8, significant correlations were observed between F_{max} and apparent viscosity values as measured at different shear rates, this last depending on the texture analysis conditions and test type.

On the basis of the correlations, it appears that the different operative conditions used for the penetration test actually correspond to a shear rate solicitation lower or equal to 10 s^{-1} depending on the test conditions. As an illustration, in the case of the penetration performed with the $P/0.5R$ in 500 mL containers, F_{max} at 1 mm/s was significantly correlated to the apparent viscosity at a shear rate of 0.1 s^{-1}, while F_{max} at 5 mm/s was significantly correlated to viscosities at both 0.1 and 1 s^{-1} and F_{max} at 10 mm/s was significantly correlated to values of apparent viscosity at higher shear rates (1 and 10 s^{-1}). Consequently, increasing the probe's displacement speed through the sample clearly induces a shift of the corresponding shear rate subjected to the emulsion to higher values. These results allowed establishing that probe speed is related to shear rate as controlled when performing rheological flow tests. Besides, increasing probe diameter also increased the shear rate applied to emulsions at the same probe speed, but in a lesser extent if compared to the probe speed effect.

Furthermore, penetration tests performed in harsher operative conditions (compression of the product against the inner wall of the container and/or against its bottom) resulted in a greater deformation of the product, even at low speeds. For this reason, F_{max} values were notably significantly correlated to viscosities measured at higher shear rates than for the previous tests performed with more gentle conditions. Thus, the parameter F_{max} collected at 5 mm/s in 60 mL jars was significantly correlated to values of apparent viscosity at 1 and 10 s^{-1}, while the parameter F_{max} collected at 5 mm/s in 5 mL jars was significantly correlated to values of apparent viscosity measured at 10 and 100 s^{-1}.

When considering the compression tests, it is obvious that the emulsions were subjected to a higher solicitation when compared to the penetration tests. This is mainly due to the small amount of product (1 mL) compressed within a thin gap between two plates. In this case, as clearly visible in Table 8, all values of F_{max} were significantly correlated to values of apparent viscosity at 100 and 1000 s^{-1}, but they were all better correlated to the value of apparent viscosity at 1000 s^{-1}, independently of the speed test. Besides, the best correlation for $\eta(100\,s^{-1})$ is obtained with F_{max} at 0,5 mm/s, whereas the best correlation for $\eta(1000\,s^{-1})$ is obtained with F_{max}

Table 8
Pearson's correlation coefficients between values of maximum penetration forces obtained at different operative conditions using the texture analyzer and values of viscosities (η) obtained at different shear rates (in s^{-1}) during the shear flow test, calculated without the synthetic emulsions. Values in bold are significant at $P \leq 0.05$.

	F_{max}			$\eta(0.1)$	$\eta(1)$	$\eta(10)$	$\eta(100)$	$\eta(1000)$
Penetration	500 mL jar	*P*/0.5*R*	1 mm/s	**0.909**	0.804	0.542	0.139	−0.024
	Ø 90 mm		5 mm/s	**0.861**	**0.951**	0.799	0.420	0.190
			10 mm/s	0.801	**0.965**	**0.916**	0.624	0.430
	500 mL jar	*P*/35	1 mm/s	**0.849**	0.672	0.293	−0.197	−0.405
	Ø 90 mm		5 mm/s	**0.831**	**0.960**	**0.842**	0.492	0.258
	60 mL jar	*P*/0.5*R*	1 mm/s	0.792	**0.939**	**0.885**	0.606	0.407
	Ø 25 mm		5 mm/s	0.656	**0.912**	**0.968**	0.774	0.599
	5 mL jar	*P*/0.5*R*	1 mm/s	0.707	**0.936**	**0.988**	0.810	0.644
	Ø 25 mm		5 mm/s	0.462	0.772	**0.951**	**0.908**	0.796
Compression		*P*/35	0.5 mm/s	0.346	0.346	0.684	**0.927**	**0.972**
			1 mm/s	0.308	0.308	0.642	**0.904**	**0.979**
			5 mm/s	0.206	0.206	0.521	**0.814**	**0.958**

at 1 mm/s This could mean that F_{max} at 5 mm/s would be probably better correlated with values of apparent viscosity at shear rate above 1000 s^{-1}.

Another interesting result is that, still considering only the polysaccharide-based and Control creams, all negative areas recorded from the different penetration tests and all compression parameters were significantly correlated to the contribution of the Maxwell dashpot to the final deformation $\%J_\infty$, and consequently also well correlated to the final percentage recovery of the entire system $\%R$ as collected from the creep-recovery test. These textural parameters were also significantly correlated to the parameter tan δ as obtained from the LVR, while compression parameters were significantly correlated to the relaxation time $\tau_{95\%\,G'}$ obtained from the oscillatory time sweep. To sum up, compression parameters and negative areas from penetration tests were therefore strongly correlated to some rheological parameters related to the system's viscoelasticity.

The whole texture analyses results allowed demonstrating that using wide different experimental conditions strongly impacts textural properties of each emulsion. As a consequence, it is of primary importance to carefully define operative conditions to ensure representativeness of which major movement applied to the cosmetic product during manufacturing, packaging, or use to be imitated. Penetration and compression tests provide important information about pick-up sensory properties, relating to texture properties developed in the hand when the product is taken from its container before application [29], as for example the consistency, firmness or even stickiness of the product. This study notably showed that probe speed and container's diameter has a significant effect on the textural properties measured of the emulsions. Among the different precious information, special attention has therefore to be paid to the choice of product packaging, since it clearly affects sensory perception of the product. Besides, product ranking inversions of the different textural parameters were highlighted as a function of the different operative conditions. These changes were well explained by rheology. Indeed, the Xanthan containing emulsion was the system the less affected by increasing probe speed or container's diameter, due to its extreme shear thinning behavior as evidenced by flow rheometry. Furthermore, the HPM cellulose based emulsion, at the bottom of all classifications for the penetration tests, raised one to three ranks when considering the compression tests. Flow measurements allowed evidencing that unexpectedly, for shear rates below 10 s^{-1}, this latter emulsion and the Control one behave similarly, while for higher shear rates, the HPM cellulose based emulsion's apparent viscosity was closer to those of the Carob and HE cellulose emulsions, much higher when compared to the Control cream (Fig. 3).

This work undoubtedly allowed establishing that distinct shear thinning behaviors induce marked differences for the textural parameters. Rheology and texture analysis are therefore useful and complementary tools to allow full understanding of the role of a particular ingredient in a formulation.

4. Conclusion

The different texturing agents used made it possible to modify the properties of cosmetic emulsions as it has been proved using rheology and texture analysis. Our study focused on a large range of hydrophilic polymers from different origins and chemical structures. The effect of the polymer was significant on most of the parameters collected from various tests. On the one hand, emulsions containing synthetic polymers used as gelling agents (AADMT-co-VP, PA, PAA) exhibited yield stress, high viscosity, high G′ and G″ values corresponding to a strong gel network and a great resistance to penetration and compression. On the other hand, emulsions containing natural or modified polysaccharides (Carob, HE cellulose, HPM cellulose, HP guar, Xanthan) displayed different shear thinning characteristics, low viscosity, G′ and G″ values and were less structured as behaving as viscous or weak gel systems. Among these polysaccharides, Xanthan showed a singular behavior, in particular in term of the shear thinning and deformability it confers to emulsion.

Moreover, this work allowed demonstrating how texture analysis can be considered as a relevant tool to characterize cosmetic emulsions on the one hand and to understand their performances during manufacturing and final use on the other hand. Finally, both the primary importance of the experimental test conditions to get relevant texture characteristics and the relationships between texture and rheological parameters were clearly established.

Acknowledgment

The authors acknowledge the financial support provided by the Haute-Normandie region.

References

[1] M. Chappat, Some applications of emulsions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 91 (1994) 57–77.
[2] T.F. Tadros, Fundamental principles of emulsion rheology and their applications, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 91 (1994) 39–55.
[3] H.A. Barnes, Rheology of emulsions – a review, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 91 (1994) 89–95.
[4] T.F. Tadros, Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, Adv. Colloid Interface Sci. (2004) 227–258.
[5] R. Y. Lochhead, The role of polymers in cosmetics: recent trends, in: Cosmetic Nanotechnology, ACS Symposium Series American Chemical Society, 961, 2007, pp.3-56.
[6] J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky, P. Partal, J.M. Franco, Linear and nonlinear viscoelastic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with polysaccharides, J. Texture Studies 33 (2002) 215–236.
[7] R.P. Vianna-Filho, C.L.O. Petkowicz, J.L.M. Silveira, Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides, Carbohydr. Polym. (2012).

[8] D. Bais, A. Trevisan, R. Lapasin, P. Partal, C. Gallegos, Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions, J. Colloid Interface Sci. 290 (2005) 546–556.
[9] H.-M. Ribeiro, J.-A. Morais, G.-M. Eccleston, Structure and rheology of semisolid O/W creams containing cetyl alcohol/non-ionic surfactant mixed emulsifier and different polymers, Int. J. Cosmetic Sci. 26 (2004) 47–59.
[10] R. Pal, Viscoelastic properties of polymer-thickened oil-in-water emulsions, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 3299–3305.
[11] E. Kettler, C.B. Müller, R. Klemp, M. Hloucha, T. Döring, W. Rybinski, W. Richtering, Polymer-stabilized emulsions: influence of emulsion components on rheological properties and droplet size, in: G. Auernhammer, H.-J. Butt, D. et Vollmer (Eds.), in: Surface and Interfacial Forces – From Fundamentals to Applications, 134, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 90–100.
[12] D.S. Jones, A.D. Woolfson, J. Djokic, Texture profile analysis of bioadhesive polymeric semisolids: Mechanical characterization and investigation of interactions between formulation components, J. Appl. Polym. Sci. 61 (1996) 2229–2234.
[13] V. Lemaitre-Aghazarian, P. Piccerelle, J.P. Reynier, J. Joachim, R. Phan-Tan-Luu, M. Sergent, Texture optimization of water-in-oil emulsions, Pharm. Dev. Technol. 9 (2004) 125–134.
[14] A. Roso, R. Brinet, texture analysis used together to improve raw material choices, Cosmet. Toiletries 119 (2004) 53–60.
[15] D.S. Jones, M.S. Lawlor, A.D. Woolfson, Examination of the flow rheological and textural properties of polymer gels composed of poly(methylvinylether-co-maleic anhydride) and poly(vinylpyrrolidone): rheological and mathematical interpretation of textural parameters, J. Pharm. Sci. 91 (2002) 2090–2101.
[16] M. Lukic, I. Jaksic, V. Krstonosic, L. Dokic, S. Savic, Effect of small change in oil phase composition on rheological and textural properties of W/O emulsion, J. Texture Studies (2012).
[17] M. Lukic, I. Jaksic, V. Krstonosic, N. Cekic, S. Savic, A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance, Int. J. Cosmet. Sci. 34 (2012) 140–149.
[18] P.-E. Jansson, L. Kenne, B. Lindberg, Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas Campestris*, Carbohydr. Res. 45 (1) (1975) 275–282.
[19] A.B. Rodd, D.E. Dunstan, D.V. Boger, Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology, Carbohydr. Polym. 42 (2000) 159–174.
[20] H.A. Barnes, The rheology of emulsions, in: D.N. Petsev (Ed.), in: Emulsions Structure Stability and Interactions, 4, 2004, pp. 721–759.
[21] M. Korhonen, J. Lehtonen, L. Hellen, J. Hirvonen, J. Yliruusi, Rheological properties of three component creams containing sorbitan monoesters as surfactants, Int. J. Pharm. 247 (2002) 103–114.
[22] S. Das, A. Ghosh, Study of creep, stress relaxation, and inverse relaxation in mulberry (*Bombyx mori*) and tasar (*Antheraea mylitta*) silk, J. Appl. Polym. Sci. 99 (2006) 3077–3084.
[23] M. Dolz, M.J. Hernández, J. Delegido, Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions, Food Hydrocolloids 22 (2008) 421–427.
[24] M.T. Yilmaz, S. Karaman, M. Dogan, H. Yetim, A. Kayacier, Characterization of O/W model system meat emulsions using shear creep and creep recovery tests based on mechanical simulation models and their correlation with texture profile analysis (TPA) parameters, J. Food Eng. 108 (2012) 327–336.
[25] H.A. Barnes, in: A Handbook Of Elementary Rheology, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
[26] J.F. Steffe, in: Rheological Methods in Food Process Engineering, East Lansing, Freeman Press, 1996.
[27] J. Cognard, in: Science et technologie du collage, 2ème éd., PPUR presses polytechniques, 2003.
[28] Krüss, KRÜSS: Solids – Selected literature values for surface free energy of solids. [Online]. Available: http://www.kruss.de/en/theory/substance-properties/solids.html., (accessed: 01.10.12).
[29] G.V. Civille, C.A. Dus, Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique, Cosmet. Toiletries 106 (1991) 83–88.

2. Caractérisation instrumentale des propriétés d'élongation des crèmes et relation avec le *Filant* sensoriel : Publication 3

Carbohydrate Polymers 93 (2013) 644–650

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Stretching properties of xanthan, carob, modified guar and celluloses in cosmetic emulsions

Laura Gilbert, Vincent Loisel, Géraldine Savary, Michel Grisel, Céline Picard*

Université du Havre, URCOM, EA 3221, FR CNRS 3038, 25, rue Philippe Lebon B.P. 540, 76058 Le Havre Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 September 2012
Received in revised form
10 December 2012
Accepted 14 December 2012
Available online 25 December 2012

Keywords:
Polysaccharides
Stretching property
Texture analysis
Filament
Emulsions

ABSTRACT

The filament stretching properties of various polysaccharides (including xanthan, carob, hydroxypropyl guar, hydroxypropylmethyl and hydroxyethyl celluloses) were investigated and compared to synthetic polymers generally used as texturing agents in cosmetic emulsions. The stretchability was examined by sensory evaluation as "the amount of sample that strings rather than breaks when fingers are separated". Different behaviors were evidenced: the xanthan emulsion showed the highest stretchability, followed by the hydroxypropyl guar and hydroxyethyl cellulose emulsions while the synthetic polymers presented stretching properties to a much lesser extent. The instrumental characterization of the stretchability was conducted at a controlled speed and recorded with a camera using a texture analyzer. The maximum stretchable length at 40 mm/s was highly significantly correlated to the sensory *Stringiness*, thus allowing a good predictability of this attribute. Finally, this method was applied to aqueous solutions to better understand the role of the polymers in emulsion and to validate the measurement on a wider range of products.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Emulsions have found extensive applications in many areas, e.g. food industry, cosmetics, paints, pharmaceuticals and many household products. Their texture properties are known to be of great importance, more particularly in food and in cosmetics fields where the consumers' preference is closely connected to the texture of the product. As a consequence, sensory analysis has been widely used and developed over the last few decades to characterize human's perception (Meilgaard, Civille, & Carr, 2006) of various types of emulsions. However, using sensory analysis implies some inconveniences when considering its important cost of time and money on the one hand, and volunteers' subjective evaluation on the other hand. Besides, rheological measurements are also very useful to characterize the flow properties of emulsions and to provide important information about their physical stability as well as to allow predicting their behavior during manufacturing and application (Barnes, 1994; Tadros, 1994, 2004). In addition, texture analysis is commonly used in the food industry to characterize the mechanical properties in various systems such as emulsions. It may be also helpful for analyzing the properties related to the texture of cosmetic products, although surprisingly very few studies have focused on this type of products (Lemaitre-Aghazarian et al., 2004; Smewing & Jachowicz, 2007).

Among the various texturing properties characterizing cosmetic products, this work focused on one particular sensory attribute related to stretching phenomena. This attribute expressed as *Cohesiveness* or *Stringiness* (Civille & Dus, 1991, 2005; Lee et al., 2005) is evaluated during the pick-up, which corresponds to the properties perceived in the hand when the product is taken from its container. Civille and Dus (1991) defined the *Stringiness* as "amount sample deforms or strings rather than breaks when fingers are separated". This definition, a bit confused, means that the stringier a product, the more it makes long filaments. The sensory evaluation of this attribute is therefore related to samples' extensional properties. These features can be also instrumentally quantified by various means, including Capillary Break-up Elongation Rheometer (CaBER). In CaBER experiments, a pure extensional flow is created by suddenly stretching the fluid to produce a filament between two parallel plates. The resulting liquid bridge deforms gradually under the action of viscoelastic and capillary forces, contracts, and finally breaks. The transient neck diameter, time evolution of the neck curvature, the region of deformation and the filament lifetime are extracted in order to characterize non-uniform filament thinning (Bourbon et al., 2010; Chan et al., 2007, 2009; Niedzwiedz, Buggisch, & Willenbacher, 2010). Nevertheless, elongational flow behavior remains complex to set up on the one hand, and CaBER's measurements are rather different from the sensory assessment of the *Stringiness* on the other hand, the sensory

* Corresponding author. Tel.: +33 232 744 394; fax: +33 232 744 391.
E-mail address: celine.picard@univ-lehavre.fr (C. Picard).

0144-8617/$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.12.028

evaluation consisting on measuring a maximum filament breaking length.

The objectives of this work were firstly to set up a simple instrumental characterization of the sensory attribute *Stringiness*, and secondly to explore the effects of different hydrophilic polymers, more particularly polysaccharide-based ones, on stretching properties of oil-in-water (O/W) cosmetic emulsions. The choice of hydrophilic polymers is justified as they are widely used in O/W emulsions as thickeners and rheology modifiers, but also as emulsion stabilizers, emulsifiers, or moisturizers. We therefore selected two natural polysaccharides, namely xanthan gum (Xanthan) and locust bean gum (Carob). Xanthan is a high molecular-weight extracellular polysaccharide composed of a cellulosic backbone substituted at every second glucose residue with a charged trisaccharide side chain; this side residue owns both acetate and pyruvic acid groups, each with a substitution degree less than 1, the value depending on the sample's fermentation and post-fermentation treatment (Hassler & Doherty, 1990). Xanthan is a polyelectrolyte with a helical secondary structure thus inducing high stabilization ability of dispersions as a result of its high viscosity at rest. Locust bean gum, from *Ceratonia Siliqua* is a galactomannan, a non-ionic polysaccharide with a backbone composed of mannose residues (M), substituted by galactose (G), with a M/G ratio of 3.5. Both are used as thickeners and suspending agents and exhibit specific rheological properties. Then we selected three non-ionic polysaccharides naturally-derived of guar or cellulose, namely hydroxypropyl guar gum (HP guar), hydroxyproprylmethyl cellulose (HPM cellulose) and hydroxyethyl cellulose (HE cellulose). HP guar has the same backbone as carob but with a higher galactose content (M/G = 1.8) and is modified with propylene oxide. HPM and HE cellulose are modified with propylene oxide and chloroacetic acid, and ethylene oxide, respectively. For these semi-synthetic polymers, the chemical modification makes it easier the powder hydration and solubilization in water, and also allows a better control of the final viscosity enhancement; these polysaccharide-derivatives are currently used as thickeners and suspending agents for many applications. Finally, three synthetic polymers were chosen for the present study, namely ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (AADMT-co-VP), carbomer (PAA) and laureth-7, C13-14 isoparaffin, polyacrylamide (PA). AADMT-co-VP is a synthetic co-polymer of acrylamidomethylpropane sulfonic acid and vinylpyrrolidone; PAA is a crosslinked poly(acrylic acid) and PA is an inverse emulsion of polyacrylamide in paraffin. These synthetic polymers are used as gelling agents and stabilizers for cosmetic formulations.

Each polymer was incorporated in an O/W emulsion at a concentration of 1% (w/w). In addition, a formulation without any polymer was also prepared to be used as a control. The nine emulsions were sensory assessed for the attribute *Stringiness*. Classic rheological measurements, including oscillatory and flow tests were carried out and an imitative test of the sensory protocol was set up using a texture analyzer; fluids were compressed and stretched at a controlled speed to allow forming a filament. The maximum breaking length, corresponding to the maximum length measured just before the filament broke, was recorded using a camera. The influence of different testing conditions, respectively: the compression distance, the number of cycles of compression/stretching and the stretching speed, was investigated. A series of aqueous solutions containing each of the cited polymers at a concentration of 1% (w/w) was also assessed using the same analytical protocols in order to characterize the stretching properties of the polymers alone, without interaction with any ingredients such as when incorporated in the emulsion.

Table 1
List of ingredients used for the oil-in-water emulsions formulations.

	Ingredients (INCI name)	Suppliers	Content (%, w/w)
Aqueous phase	Distilled water		79.5
	Butylene glycol	Acros Organics	4
	Polymer	See Section 2.1.1	1
Oil phase	Dimethicone	Dow Corning	1
	Steareth 2	Croda	3
	Steareth 21	Croda	2
	Isohexadecane	IMCD	7
	Paraffin	Baeriocher France	1.5
	Stearic acid	Croda	0.5
Preservative	Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben	Jan Dekker International	0.5

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. Polymers used

Five hydrophilic carbohydrate polymers, namely xanthan gum, galactomannans and cellulose derivatives, and three synthetic polymers were selected for their frequent use in the cosmetic field. These eight polymers are identified for the rest of the study by a code given in brackets hereafter. These are a ceratonia siliqua gum (Carob) obtained from Degussa (trade name: Viscogum BJ); a xanthan gum (Xanthan) and a hydroxypropyl guar gum (HP guar) purchased from Rhodia (trade names: Rhodicare T and HP 105, respectively); a hydroxyethyl cellulose (HE cellulose) provided by Hercules (trade name: Natrosol 250 HHBR); and a hydroxypropylmethyl cellulose (HPM cellulose) obtained from Dow Chemical (trade name: Methocel E4QG). The three synthetic hydrophilic polymers used were an ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer (AADMT-co-VP) from Clariant (trade name: Aristoflex AVC); a carbomer (PAA) from Lubrizol (trade name: Carbopol Ultrez 10) and a laureth-7, C13-14 isoparaffin, polyacrylamide (PA) from Seppic (trade name: Sepigel 305). All these polymers were of cosmetic grade.

2.1.2. Polymers in emulsions

Eight O/W emulsions, as typical cosmetic creams, only varying by the texturing agent added, were prepared (ingredients list given in Table 1). Each hydrophilic polymer was incorporated at a concentration of 1% (w/w) in the emulsion. An additional O/W emulsion without any texturing agent was prepared and used as a reference in order to assess the contribution of each polymer on the final stretching properties of the emulsions, and so-named the Control emulsion in the rest of the study. The emulsions were prepared by using the following process: first the ingredients of the oil phase were mixed at 75 °C under mechanical stirring. In the same time, except for the Carob and the PAA, each polymer was predispersed in butylene glycol at room temperature under manual stirring using a spatula, in order to allow the polymer grains disaggregation from each other thus ensuring its complete hydration when added to the emulsion. The Carob gum required to be primarily hydrated in water at 80 °C during 2 h, while the PAA was directly added to the water phase prior to emulsification and before swelling by pH adjustment. The oil phase was then added to the distilled water at 75 °C under mechanical stirring (Turbotest VMI®, 400 rpm) for 1 min. The emulsion was then homogenized at 11,000 rpm during one additional minute using a T25 digital

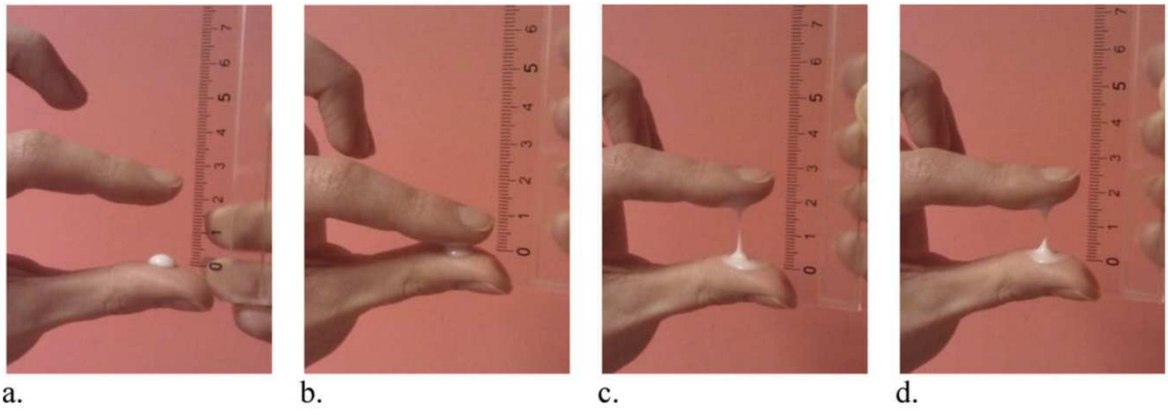


Fig. 1. Different steps of the *Stringiness* sensory evaluation protocol (detailed in Section 2.2.1) for the HPM cellulose emulsion.

ultra-turrax IKA® equipped with the dispersing element S25N-25F (rotor-stator turbine). Finally, each emulsion was continuously stirred using a Turbotest apparatus, until it cooled down to 30 °C. The polymer, when it was predispersed in butylene glycol, was incorporated during the emulsion's stirring, whereas the base triethanolamine (TEA) was added to the emulsion containing the PAA to reach a final TEA/PAA ratio of 1:1 in the preparation. Indeed, PAA polymer as supplied is dry, tightly coiled acidic molecules. Once dispersed in water, the molecules begin to hydrate and partially uncoil. The most common way to achieve maximum thickening from PAA polymer is by converting the acidic polymer to a salt. This was easily achieved by neutralizing the PAA with the base TEA. Finally, preservative and water loss compensation were added and the emulsions were kept under stirring during 15 additional minutes at room temperature. The emulsions were then stored at 4 °C to ensure preservation before further analysis.

2.1.3. Polymers in solutions

Each polymeric agent was dispersed in water to obtain a final concentration of 1% (w/w). The dispersions were stirred at room temperature for the two celluloses, the PA and the PAA. The base triethanolamine (TEA) was added to the solution containing the PAA to reach a final TEA/PAA ratio of 1:1 in the preparation, in order to achieve maximum thickening from PAA as for the emulsion. A temperature of 85 °C was necessary to ensure the Carob hydration and thus a total dispersion. The AADMT-co-VP was also added in water at 85 °C and the HP guar and the Xanthan at 50 °C to make the solubilization easier. The preservative Dekaben MEP® from Jan Dekker (Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben) was finally added in each solution at 0.5% (w/w) at room temperature. All the solutions were then stored at 4 °C.

2.2. Methods

2.2.1. Sensory evaluation of the stretching properties of the emulsions

Based on the literature (Civille & Dus, 1991, 2005; Lee et al., 2005), we developed a precise protocol for the evaluation of the attribute *Stringiness* in four steps: (a) using Microman® M250 GILSON, panelists were asked to deliver 100 μL of product on tip of thumb and to place thumb horizontally at eye level, with a ruler placed vertically behind the thumb, the graduation 0 at cream level, then (b) compress and (c) spread fingers 10 times at a rate of two compressions per second (a metronome set was used to mark time). The maximum length of filament obtained in millimeters was measured, as the *Stringiness* evaluation (d). Fig. 1 presents the corresponding four steps of the evaluation protocol.

Sixteen female panelists (ages 25–50), from Caucasian origin, were selected among volunteers from Le Havre University's employees, for their motivation, and their ability to describe and rate selected skinfeel properties. The evaluation was performed in a sensory laboratory composed of sixteen individual booths. Each sample was assigned a random three-digit code and presented in a 5 mL jar at room temperature. The order of presentation of the samples was changed every session to avoid a bias in rating scores. The *Stringiness*' evaluation was preceded by two training sessions. The 9 O/W emulsions were evaluated by the 16 panelists with 2 replicates.

2.2.2. Rheology of the emulsions and the solutions

All rheological tests were performed with a controlled stress rheometer (AR 2000, TA Instruments) at 25 °C. Measurements were made in triplicate and a fresh sample was loaded for each run. A solvent trap was used to prevent solvent evaporation during measurements. Once loaded, samples were allowed to relax and acclimatize at least for 2 min prior to any measurement.

2.2.2.1. Shear tests. Flow tests were carried out using a cone-plate PMMA device (0°59′ cone angle, 40 mm diameter, 27 μm gap). The flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity values when shearing the samples at increasing shear rates ranging from 0.01 to 1000 s^{-1} (logarithmic mode) for 150 s.

2.2.2.2. Oscillations tests. Oscillations strain sweep tests were carried out at a frequency of 1 rad s^{-1} with strain increasing from 0.01 to 100% (logarithmic mode), using a 4° cone-plate PMMA device (40 mm diameter, 130 μm gap).

2.2.3. Instrumental evaluation of the stretching properties of the emulsions and the solutions

The filament stretching properties of the emulsions and the solutions were examined at room temperature using a texture analyzer TA.XT Plus (Stable Micro Systems) equipped with a 5 kg load cell. This device allows up and down vertical displacement at a maximum rate of 40 mm/s.

A specific compression/stretching test was developed using the cylindrical probe P/0.5R (½ in. diameter, Radius Edge BS: 757 and ISO: 9665 Gelatine Bloom Cylinder probe, Delrin). 100 μL of product were delivered on the horizontal base using a Microman® M250 GILSON. The probe compressed the product to a fixed gap between the bottom plate and the probe, and then stretched it at a constant speed. The filament stretching was monitored by a Bosch Dinion CCD camera to determine the exact breaking point of the filament thus allowing measuring its breaking length (expressed in mm). The stretching behavior images were recorded at 30 frames/s using

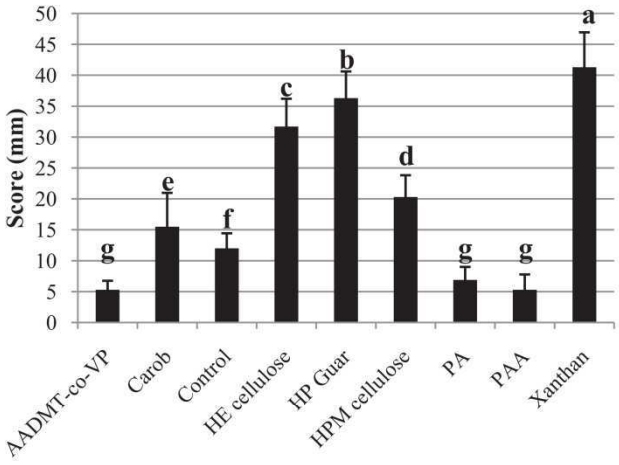


Fig. 2. Sensory scores obtained by the panel for the evaluation of the *Stringiness* on the 9 O/W emulsions (codes detailed in Section 2.1.1). The scores are averaged over the panelists and the repetitions, and given with their standard deviation and Tukey's group ($P < 0.05$).

the software Ulead Media Studio 8.0 (Ulead Systems) and processed with the software Image J. The maximum stretchable length, noted L_{max}, was used to quantify the product's stretchability. The influence of different test parameters, namely the compression distance, the number of cycles of compression/stretching and the stretching speed, was investigated.

2.2.4. Statistical analyses

The statistical analysis of collected data was performed using XLSTAT software from Addinsoft (version 2012.1.01). A two-way analysis of variance (ANOVA) with interaction was applied to the sensory data in order to investigate the panel performance. The two cross factors were products and assessors. When significant differences were revealed between products ($P < 0.05$), mean intensities (over assessors and repetitions) were compared using the Tukey multiple comparison test to form different groups of products. Pearson's correlation coefficients (r_p) were calculated between sensory and instrumental data, to highlight whether significant correlations ($P < 0.05$) between both types of data exist or not.

3. Results and discussion

3.1. Stretching sensory properties of the emulsions

The sensory characterization of the emulsions stretching properties was carried out with the evaluation of the attribute *Stringiness* by a panel of sixteen assessors. First, a product × assessor ANOVA with interaction was conducted to assess the performance of the panel for the evaluation of the *Stringiness*. The analysis showed that the effect of the repetition and the interaction product × assessor was not significant ($P = 0.17$), thus proving that a consensus among panelists was reached; panelists were reproducible in their judgment and the panel was repeatable. In addition, the products were highly significantly discriminated ($P < 0.0001$). Fig. 2 summarizes the mean intensity scores (averaged over the assessors and the repetitions), associated with their standard deviations (SD) and Tukey's groups for the nine O/W emulsions. Seven distinct groups could be distinguished based on the Tukey's test, thus showing a great products diversity for the *Stringiness* with lengths of filament ranging from 5.3 mm for the PAA and AADMT-co-VP based emulsions to 41.3 mm for the Xanthan one. The three synthetic polymers clearly brought no *Stringiness* to the emulsions, as their scores were very low, even when compared to the Control emulsion (12.0 mm). For these products, when fingers were separated, samples directly broke without forming a filament but only a peak was created due to their high consistency. The measure of 5–7 mm corresponded to the height of this peak. On the contrary, the five carbohydrate polymers brought different degrees of *Stringiness* to the emulsions, ranging from intermediate values for the Carob and the HPM cellulose ones (15.5 and 20.3, respectively), to quite high intensities for the HE cellulose and the HP guar ones (31.3 and 36.3, respectively), and to very high value for the Xanthan one.

In order to study the relationships between the stretching properties and rheological behaviors of the emulsions, rheological measurements were then performed.

3.2. Rheological properties of the emulsions

3.2.1. Shear rheology

First, we analyzed the flow behavior of the 9 O/W emulsions. All the emulsions exhibited a shear-thinning behavior. The three creams containing a synthetic polymer owned a yield stress and higher values of viscosities and shear stresses than all the other emulsions. Similar flow behavior was observed for the emulsions containing a polysaccharide but differences between the curves were nevertheless noticeable. The values of viscosity and shear stress at 0.1, 1, 10, 100 and 1000 s^{-1} were collected for each product, as partly resumed in Table 2. The flow curves allowed evidencing the extreme shear-thinning behavior of the Xanthan emulsion with high values of viscosities at low shear rates as the consequence of its molecular semi-flexible structure (Quintana, Califano, Zaritzky, Partal, & Franco, 2002; Rodd, Dunstan, & Boger, 2000). As visible in Table 2, the classification of the emulsions viscosities markedly varies with the range of the shear rate. Pearson's correlation coefficients were calculated between each shear flow parameter and the *Stringiness* for the 9 O/W emulsions. However, no significant correlation could be highlighted whatever the shear rate.

3.2.2. Oscillation rheology

Strain sweep experiments ranging from 0.01 to 100% were carried out at 25 °C and at a frequency of 1 rad s^{-1}. Fig. 3 shows the mechanical spectra of the 9 O/W emulsions. All the emulsions exhibited a predominant elastic solid behavior ($G' > G''$) on the linear viscoelastic region (LVR), which had an upper limit around the percent of strain. The emulsions containing a synthetic polymer (Fig. 3b) showed much higher values of G' and G'' than the polysaccharides or the control ones (Fig. 3a). Besides, the viscous modulus of the synthetic emulsions showed a maximum around 10% of strain, featuring a gel structure (Bais, Trevisan, Lapasin, Partal, & Gallegos, 2005), maybe less cohesive than the carbohydrate based emulsions. The values of G', G'' and $\tan\delta$ on the LVR, the crossover point of G' and G'', and the corresponding strain ($\gamma_{G'=G''}$) and stress ($\sigma_{G'=G''}$) were collected for the 9 O/W emulsions. Pearson's correlation coefficients were calculated between each rheological parameter and the *Stringiness* for the 9 O/W emulsions. It appeared that the *Stringiness* was significantly ($P = 0.05$) positively correlated to the crossover strain $\gamma_{G'=G''}$ ($r_p = 0.686$) and negatively correlated to the moduli G' and G'' on the LVR and to the crossing over point $G' = G''$ (−0.675, −0.714 and −0.677, respectively). However, these coefficients were not high enough to envisage a good prediction of the emulsions' stretching properties.

Finally, as the classic rheology did not suitably allow characterizing the emulsion's stretching properties, we therefore decided to attempt to set up an instrumental test to mimic the sensory protocol, thus enabling a characterization of the stretching properties of the emulsions and, more especially, of the carbohydrate polymers.

Table 2
Values of viscosity (Pa s) at 0.1, 10 and 1000 s^{-1} (means ± SD) for the 9 O/W emulsions obtained with the shear flow test. The data are given in descending order.

Emulsions	η (0.1 s^{-1})	Emulsions	η (10 s^{-1})	Emulsions	η (1000 s^{-1})
PAA	748.2 ± 35.2	PAA	43.8 ± 1.3	PAA	1.6 ± 0.00
AADMT-co-VP	380.4 ± 13.1	AADMT-co-VP	25.3 ± 0.1	AADMT-co-VP	1.0 ± 0.0
PA	136.5 ± 5.7	PA	9.3 ± 0.1	PA	0.50 ± 0.00
Xanthan	128.4 ± 9.3	HE cellulose	4.8 ± 0.0	HE cellulose	0.26 ± 0.00
HP guar	108.2 ± 0.4	Carob	4.4 ± 0.1	Carob	0.25 ± 0.00
HE cellulose	101.1 ± 2.5	HP guar	3.6 ± 0.0	HPM cellulose	0.24 ± 0.00
Carob	85.9 ± 4.0	Xanthan	3.2 ± 0.1	HP guar	0.18 ± 0.00
HPM cellulose	53.6 ± 2.3	HPM cellulose	2.6 ± 0.0	Xanthan	0.10 ± 0.00
Control	42.4 ± 2.3	Control	1.5 ± 0.0	Control	0.07 ± 0.00

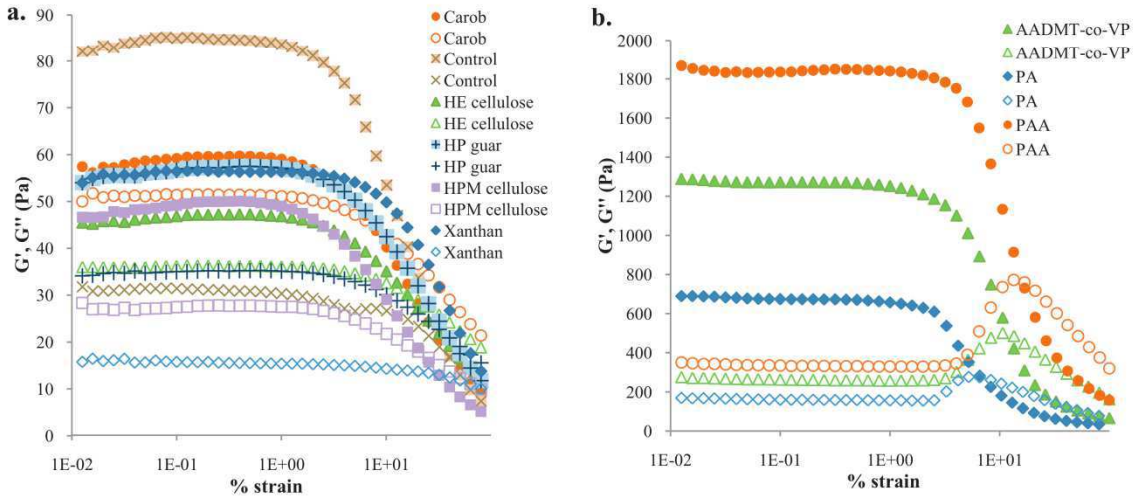


Fig. 3. Viscoelastic characterization of the 9 O/W emulsions (codes detailed in Section 2.1.1) at 1 rad s^{-1}. Each curve presents the mean values over three tests. The standard deviations remain lower than 5%, and are not shown for a better readability. Solid symbols: storage modulus, G'; hollow symbols: loss modulus G''. Part (a) corresponds to the emulsions containing a carbohydrate polymer and the control one; part (b) corresponds to the emulsions containing a synthetic polymer.

3.3. Stretching instrumental properties of the emulsions

3.3.1. Set-up and optimization of the protocol

The emulsions filament stretchability was investigated using a texture analyzer TA.XT Plus. The compression/stretching protocol was performed with the cylindrical probe P/0.5R, having a diameter similar to a forefinger. The same amount of product than for the sensory evaluation (100 μL) was delivered on the lower plate of the texture analyzer using a Microman® M250 GILSON. The sensory evaluation procedure consisted to put the forefinger and the thumb in touch in order to compress the product, and then separate them to stretch the product ten times. In order to set up an instrumental imitative test, close to the sensory one, the influence of two factors was studied: (i) the number of cycles of compression/stretching to make before filament breaking length measurement, and (ii) the minimum gap to let between the probe and the base during the test. We thus measured the breaking length of the emulsions after 1, 5 and 10 cycles at 40 mm/s with using the texture analyzer, in order to compare instrumental to sensory results obtained with 10 cycles. The means ± SD for 1 and 5 cycles are shown in Fig. 4 for a gap of 0 mm. It appeared that the maximum stretchable length was greater and closer to sensory evaluations by making only one cycle whatever the emulsion, which was predictable. Indeed, by making 5 or 10 cycles of compression/stretching, the product was much more extensively strained when compared to the sensory protocol, as the consequence of the hardness of the probe and base surfaces if compared to the fingers' skin elasticity. Besides, one side effect of repeated compression/stretching cycles was the involvement of micro air bubbles, which led for some products to not a lonely but several filaments after 5 and 10 cycles. It was therefore difficult to properly measure the stretching properties of each emulsion. On the basis of these observations, it was decided to keep a protocol with only one compression/stretching cycle. Concerning the gap to let between the probe and the base when the probe compresses the product, we performed two different tests: on the one hand, each

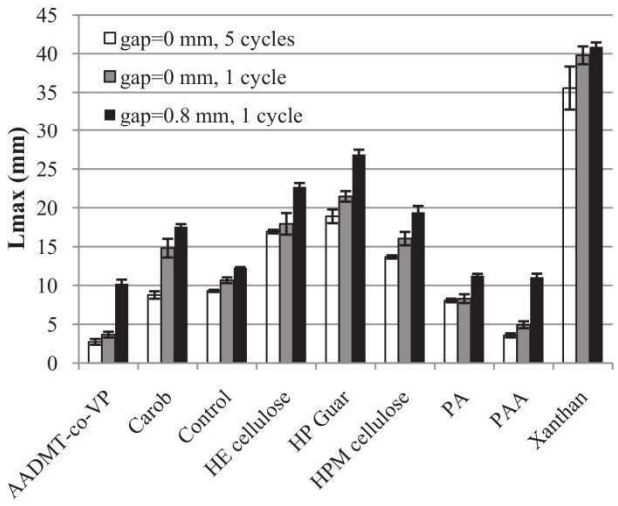


Fig. 4. Instrumental measurements of the stretching properties (L_{max}) of the 9 O/W emulsions (codes detailed in Section 2.1.1) at 40 mm/s, with different operative conditions.

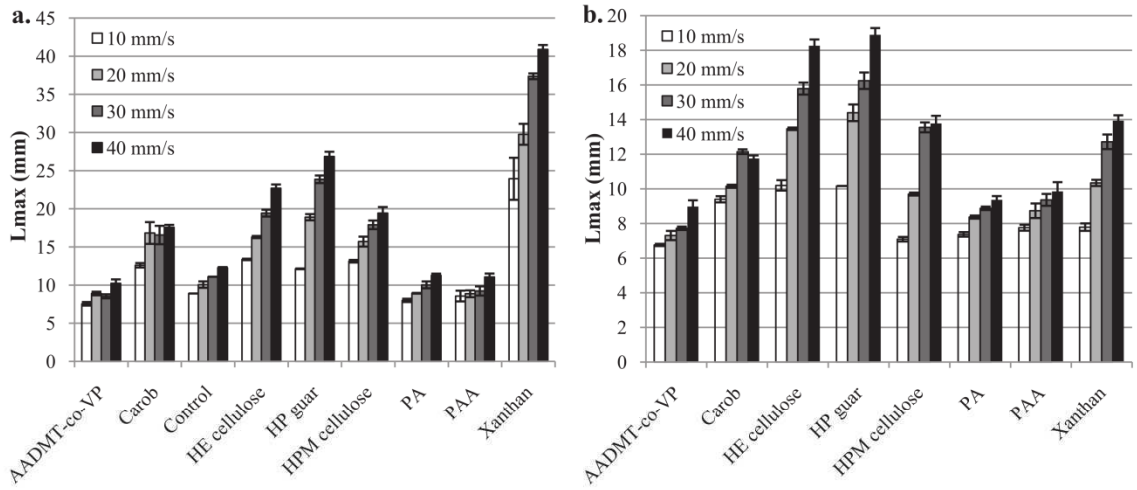


Fig. 5. Influence of the test rate on the stretching properties (L_{max}) of the emulsions (a) and the polymer solutions (b).

emulsion was subjected to one cycle of compression/stretching at 40 mm/s, by fully compressing the product between the probe and the base; the gap was thus equal to 0 mm, as for the sensory protocol. On the other hand, the emulsions were subjected to one compression/stretching cycle at 40 mm/s, but leaving a 0.8 mm gap between the probe and the base. This value of 0.8 mm corresponded to the required height to get the fluid shape of a short cylinder owing same diameter as the probe. Corresponding results are also presented in Fig. 4. One can observe that the maximum filament lengths were higher when compressing the product with a gap of 0.8 mm. In fact, when the product is compressed to a gap of 0, the material is totally squeezed out the gap and then sucked in when the probe goes up to stretch it. The obtained product deformation is thus higher than for the sensory protocol. Indeed, although the fingers were in touch for the product compression, the surface of the fingers being rounded and highly elastic, the product was not completely ejected to the sides before stretching it. That is why values obtained with a gap of 0.8 mm were better correlated with the sensory evaluation of the *Stringiness*. Indeed, the Pearson's correlation coefficient between the *Stringiness* and the stretching length with a gap of 0.8 mm was equal to 0.941, whereas without any gap, it was equal to 0.911.

As a conclusion, we decided to choose the protocol consisting of one compression/tension cycle with a gap of 0.8 mm between the probe on the down position and the base of the texture analyzer. The experimental conditions were softer and the solicitation closer to the sensory one.

3.3.2. *Influence of the stretching speed*

The influence of the stretching speed on the emulsions filament stretchability was investigated on the basis of the protocol described above. To that purpose, the stretchability test was carried out at various speeds: 10, 20, 30 and 40 mm/s with the texture analyzer, the results (means ± SD) being presented in Fig. 5a. At 10 mm/s, the differences between the emulsions were minimized, since the maximum lengths varied in a limited range between 7.6 (AADMT-co-VP) and 13.4 mm (HE cellulose) for all the emulsions except for the Xanthan one which was much above(23.9 mm). This may be due to the gravity, which has a higher contribution than the stretching properties of the polymers when the test is performed at low speed. Moreover, the maximum stretching length increases with the stretching rate for all emulsions, this being consistent with a previous work by Chan et al. (2009) performed on casein and starch aqueous solutions. However, as visible in Fig. 5a, the stretching speed very lowly impacted the maximum stretching lengths of the synthetic emulsions; indeed, the synthetic polymers did not significantly impact the emulsions stretching properties, since even the Control emulsion showed higher stretching properties. Furthermore, on the contrary, the Xanthan and HP guar emulsions were the much impacted by the stretching speed, since the corresponding maximum stretching lengths were roughly doubled when the displacement rate changed from 10 to 40 mm/s. In addition, the Pearson's correlation coefficients were calculated between the sensory evaluation of the *Stringiness* and the instrumental maximum stretching lengths measured at 10, 20, 30 and 40 mm/s. They showed a significant positive correlation, increasing with the instrumental stretching speed, as they were equal to 0.828, 0.900, 0.929 and 0.941, respectively.

As a consequence, the compression/stretching protocol performed at 40 mm/s therefore enables a quite good instrumental characterization of the stretching properties. As an illustration, Fig. 6 presents three images of the maximum breaking length obtained for the Control (a), HPM cellulose (medium degrees of stretchability) (b) and HP guar (high degrees of stretchability) (c) emulsions at 40 mm/s.

3.4. *Stretching instrumental properties of the polymers aqueous solutions*

The eight aqueous solutions of polymer at a concentration of 1% (w/w) were also instrumentally assessed with the optimized developed protocol (0.8 mm gap, 1 compression/stretching cycle) in order to characterize the stretching properties of each polymer when considered alone, with no interaction with any ingredient such as when incorporated in the emulsion; results are presented in Fig. 5b. In all cases, exactly as for the emulsions, the maximum stretching length of each polymer increases with the stretching speed. The aqueous solutions containing a synthetic polymer were the least stretchable, with similar values than the corresponding emulsions. However, the polysaccharides solutions showed lower maximum stretchable lengths than those for the corresponding emulsions, even if the ranking of the carbohydrate polymers remained approximately the same. At 40 mm/s, the Carob and HPM cellulose exhibited medium stretching properties (11.8 and 13.8 mm), the HE cellulose and HP guar high stretchability (18.3 and 18.9 mm), but the Xanthan was surprisingly not the highest stretchable system (13.9 mm). Therefore, the stretching behavior of the Xanthan solution really significantly differed from the corresponding emulsion. These differences for the carbohydrates stretching properties between emulsions and solutions may result

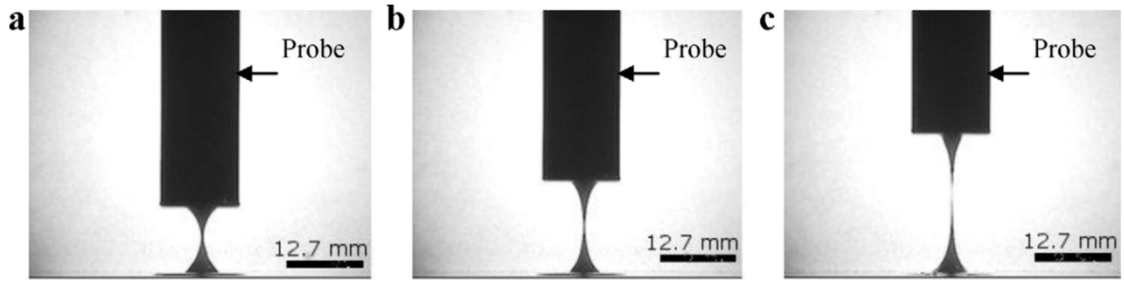


Fig. 6. Images of the stretching properties (L_{max}) of the Control (a), HPM cellulose (b) and HP guar (c) emulsions. Experiments were performed at 40 mm/s, with the P/0.5R probe and a gap of 0.8 mm over 1 cycle.

from the occurrence of specific interactions between the polymer chains and the other ingredients present in the emulsions. On the opposite, the high elastic character brought by the synthetic polymers may induce a constant stretching property whatever the system, in the presence or not of other ingredients.

4. Conclusion

The filament stretching properties of cosmetic O/W emulsions only differing by the polymer used as hydrophilic texturing agent were investigated. The stretching behavior was first sensory assessed by the attribute *Stringiness*. The evaluation of this attribute highlighted significant differences in the behavior of the different emulsions, thus evidencing the significant influence of the polymer structure. A simple-and-imitative instrumental test was then set up using a texture analyzer. The maximum breaking length of single filaments was analyzed as a function of stretching rate; the higher the stretching speed, the longer the filament length. In addition, the maximum breaking length measured at 40 mm/s was highly significantly correlated to the sensory *Stringiness* ($r_p = 0.948$), thus allowing a good predictability of this attribute. The Xanthan-based emulsion showed the highest stretchability, followed by the HP guar and HE cellulose emulsions; the Carob and the HPM cellulose emulsions presented stretching properties to a lesser extent. Nevertheless, the aqueous solutions of polymers obtained lower maximum breaking lengths, especially the Xanthan, which suggests that the different ingredients present in the emulsions could interact together to enhance or attenuate the polysaccharide's intrinsic stretchability. Further work is in progress to better understand these different contributions.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the assessors for their contribution to the sensory analysis and the financial support provided by the Haute-Normandie Region.

References

Bais, D., Trevisan, A., Lapasin, R., Partal, P., & Gallegos, C. (2005). Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, *290*(2), 546–556.

Barnes, H. A. (1994). Rheology of emulsions – A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *91*, 89–95.

Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Ribeiro, C., Miranda, C., Maia, J. M., Teixeira, J. A., et al. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloids*, *24*(2–3), 184–192.

Chan, P. S.-K., Chen, J., Ettelaie, R., Alevisopoulos, S., Day, E., & Smith, S. (2009). Filament stretchability of biopolymer fluids and controlling factors. *Food Hydrocolloids*, *23*(6), 1602–1609.

Chan, P. S.-K., Chen, J., Ettelaie, R., Law, Z., Alevisopoulos, S., Day, E., et al. (2007). Study of the shear and extensional rheology of casein, waxy maize starch and their mixtures. *Food Hydrocolloids*, *21*(5–6), 716–725.

Civille, G. V., & Dus, C. A. (1991). Evaluating tactile properties of skincare products: A descriptive analysis technique. *Cosmetics and Toiletries*, *106*(5), 83–88.

Civille, G. V., & Dus, C. A. (2005). How sensory evaluation can provide development direction: An approach. *Cosmetics and Toiletries*, *120*(4), 49–56.

Hassler, R. A., & Doherty, D. H. (1990). Genetic engineering of polysaccharide structure: Production of variants of xanthan gum in xanthomonas campestris. *Biotechnology Progress*, *6*, 182–187.

Lee, I.-S., Yang, H.-M., Kim, J.-W., Maeng, Y.-J., Lee, C.-W., Kang, Y.-S., et al. (2005). Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream. *Journal of Sensory Studies*, *20*, 421–433.

Lemaitre-Aghazarian, V., Piccerelle, P., Reynier, J. P., Joachim, J., Phan-Tan-Luu, R., & Sergent, M. (2004). Texture optimization of water-in-oil emulsions. *Pharmaceutical Development and Technology*, *9*(2), 125–134.

Meilgaard, M., Civille, G. V., & Carr, B. T. (2006). *Sensory evaluation techniques* (4th ed.). Boca Raton: CRC Press.

Niedzwiedz, K., Buggisch, H., & Willenbacher, N. (2010). Extensional rheology of concentrated emulsions as probed by capillary breakup elongational rheometry (CaBER). *Rheologica Acta*, *49*(11), 1103–1116.

Quintana, J. M., Califano, A. N., Zaritzky, N. E., Partal, P., & Franco, J. M. (2002). Linear and nonlinear viscoelastic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with polysaccharides. *Journal of Texture Studies*, *33*(3), 215–236.

Rodd, A. B., Dunstan, D. E., & Boger, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, *42*(2), 159–174.

Smewing, J., & Jachowicz, J. (2007). Texture analysis to select packaging and formulate hair care products. *Cosmetics and Toiletries*, *122*(5), 107–112.

Tadros, T. (1994). Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *91*, 39–55.

Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 227–258.

3. Analyses instrumentales complémentaires

3.1. Mesure de la brillance

La brillance des crèmes ayant été évaluée visuellement par le panel, nous avons voulu mettre en place une mesure instrumentale de la brillance par réflexion dirigée à l'aide d'un brillancemètre.

Les résultats obtenus pour les 9 crèmes sont résumées dans le Tableau 29 ci-dessous.

Tableau 29. Mesures de la brillance des crèmes

Produits	Moyennes	Ecart-types
AADMT-co-VP	22,3	1,5
Caroub	56,0	2,3
Contrôle	60,3	0,6
HE cellulose	61,1	1,8
HP guar	56,1	1,2
HPM cellulose	57,4	1,4
PA	55,0	3,2
PAA	6,3	0,3
Xanthan	54,1	3,4

La plupart des produits peuvent ainsi être qualifiés de « moyennement brillants », et 3 catégories de brillance se distinguent parmi les produits. La crème contenant le polymère PAA a obtenu une brillance de 6,3, caractéristique des matériaux mats, très peu brillants. La crème contenant le polymère AADMT-co-VP a une assez faible brillance, égale à 22,3. Enfin, toutes les autres crèmes présentent une forte brillance, comprise entre 55,0 pour l'émulsion avec le PAA, et 61,1 pour l'émulsion contenant la HE cellulose.

3.2. Tests d'extrusion en retour

Les tests d'extrusion en retour ont été réalisés à 2 vitesses différentes, à l'aide du texturomètre TA.XT Plus muni d'un dispositif composé de deux disques de compression de différents diamètres. Le test est composé de 2 phases successives, comme décrit dans la Partie 2 du manuscrit. Durant la phase de descente de la sonde dans le produit, le produit contenu dans le récipient est d'abord compressé sur le fond et les parois du pot, le produit passe alors dans l'espace compris entre les parois du pot et le bord du disque, pour recouvrir le disque au fur et à mesure de sa pénétration dans le produit. Dans la seconde phase, après que la sonde ait

pénétré le produit jusqu'à une profondeur de 30 mm- la sonde est alors totalement recouverte de produit- la sonde remonte à la même vitesse que lors de la phase de descente. Le produit passé au dessus du disque peut alors soit s'écouler dans le pot et passer à nouveau dans la partie inférieure, soit rester sur la sonde et être entraîné avec la sonde lors de sa remontée.
Les résultats pour les deux sondes et les deux vitesses utilisées sont détaillés ci-dessous pour les 9 produits.

3.2.1. Résultats avec la sonde A/BE d35

Les résultats en termes de force maximale F_{max}, aire positive A_+ et aire négative A_- sous la courbe sont synthétisés dans le Tableau 30 pour la vitesse de 1 mm/s, et dans le Tableau 31 pour la vitesse de 5 mm/s. Dans ces tableaux, les produits sont classés par valeurs décroissantes pour chaque paramètre. Un code couleur a été attribué à chaque crème, afin de mieux visualiser les inversions de classement des produits en fonction des paramètres et en fonction des vitesses. Afin d'étudier l'influence de la vitesse sur les propriétés de texture des crèmes, trois paramètres ont été calculés pour chacune des crèmes. Ils correspondent au rapport entre la valeur du paramètre considéré (F_{max}, A_+ ou A_-) à 5 mm/s et la valeur de ce paramètre à 1 mm/s pour chaque crème. Ces paramètres sont notés respectivement $\%_{1\text{-}5Fmax}$, $\%_{1\text{-}5A+}$ et $\%_{1\text{-}5A-}$.
Par exemple, pour une crème donnée :

$$\%_{1-5F_{max}} = \frac{F_{max}(5\ mm/s)}{F_{max}(1\ mm/s)} \quad (29)$$

Les valeurs de ces paramètres sont également données dans le Tableau 31.
On remarque que quels que soient la vitesse de test et le paramètre de texture considéré (F_{max}, A_+ ou A_-), nous avons 4 groupes de produits bien distincts, comme cela a déjà été le cas en ce qui concerne les tests de pénétration et de compression. Dans le premier groupe, la crème PAA se détache nettement des autres et obtient de loin les valeurs de force et d'aires les plus élevées (en valeur absolue). En deuxième et troisième position, on retrouve successivement les crèmes AADMT-co-VP et PA. Ces trois polymères synthétiques apportent une importante consistance aux crèmes, il est donc logique que celles-ci obtiennent les paramètres de force et d'aires les plus élevés. Le dernier groupe est constitué des autres crèmes, celles contenant un polymère naturel ou semi-synthétique et la crème Contrôle. Les valeurs des paramètres de texture obtenus pour ces produits sont plus de 10 fois inférieures à celles de la crème PAA. Dans ce groupe, nous observons quelques inversions de classement en fonction de la vitesse de test et des paramètres de texture.

A 1 mm/s, la crème HPM cellulose obtient les plus faibles valeurs de F_{max}, A_+ ou A_-, suivie de près de la crème Contrôle, ce qui est somme toute assez logique, vu que cette dernière ne contient pas d'agent texturant (Tableau 30). Ensuite, on observe quelques inversions de classement en fonction des paramètres de l'expérience, notamment entre les crèmes Caroub et HE cellulose entre les valeurs de F_{max} et d'aires, et entre les crèmes Xanthan et HP guar entre les paramètres de descente et de remontée de la sonde. Cependant, quand on considère les écart-types sur les moyennes des paramètres, les 4 crèmes Caroub, HE cellulose, Xanthan et HP Guar ne sont pas discriminées à 1 mm/s.

A 5 mm/s, on obtient globalement, à quelques exceptions près, le même classement des crèmes sur les trois paramètres de texture mais les produits sont mieux différenciés. Les valeurs de forces mesurées augmentent avec l'augmentation de la vitesse pour toutes les crèmes. De plus, il est intéressant de noter que le paramètre $\%_{1\text{-}5}$ (pour F_{max}, A_+ ou A_-) ne varie pas de la même manière pour toutes les crèmes. Cela signifie que tous les produits ne sont pas influencés de la même façon par la vitesse de test. Par exemple, la crème Caroub est la plus affectée par la vitesse de test, car le paramètre F_{max} augmente de 67 % entre 1 et 5 mm/s, tandis qu'il n'augmente que de 23-25 % pour les crèmes contenant un polymère synthétique, et pas plus de 55 % pour les autres crèmes. La crème Contrôle est la moins affectée des crèmes « non synthétiques » par l'augmentation de la vitesse de test, car le paramètre F_{max} mesuré n'augmente que de 26 %. En ce qui concerne les paramètres $\%_{1\text{-}5A+}$ et $\%_{1\text{-}5A-}$, en augmentant la vitesse de test de 1 à 5 mm/s, la valeur de l'aire sous la courbe (positive ou négative), exprimée en g.s, devrait être divisée par 5 si la vitesse de test n'influençait pas les propriétés de texture de la crème. Or, ces paramètres sont supérieurs à 0,2 pour toutes les crèmes, montrant que les forces mesurées lors de la descente et de la remontée de la sonde sont plus élevées qu'à 1 mm/s quelle que soit la crème. Cependant, ces paramètres ne sont pas tous égaux. Les crèmes Caroub et HPM cellulose se détachent des autres spécifiquement lors du retrait de la sonde, puisqu'elles obtiennent les plus grandes valeurs de $\%_{1\text{-}5A-}$, égales respectivement à 0,37 et 0,39, signifiant que l'augmentation des forces mesurées lors du retrait de la sonde entre 1 et 5 mm/s a été plus importante pour ces deux crèmes que pour les autres.

Tableau 30. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d35 à 1 mm/s pour les 9 émulsions

1mm/s					
Produits	**F_{max} (g)**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**Produits**	**A_- (g.s)**
PAA	520,1±12,3	PAA	12 248,4±343,2	PAA	-9 624,9±252,2
AADMT-co-VP	313,5±2,2	AADMT-co-VP	7 267,9±64,5	AADMT-co-VP	-6 079,5±134,9
PA	137,0±1,6	PA	3 169,5±96,7	PA	-2 439,1±38,5
Caroub	46,4±1,5	HE cellulose	1 123,2±26,8	HE cellulose	-818,0±14,6
HE cellulose	42,0±0,6	Caroub	1 115,6±11,9	Caroub	-802,6±13,5
Xanthan	41,5±0,6	Xanthan	1 083,5±46,4	HP guar	-753,0±10,5
HP guar	40,0±0,2	HP guar	1 057,3±25,6	Xanthan	-647,9±9,7
Contrôle	28,7±0,4	Contrôle	794,3±18,1	Contrôle	-486,7±9,1
HPM Cellulose	21,6±0,5	HPM cellulose	579,6±17,5	HPM Cellulose	-311,7±11,6

Tableau 31. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d35 à 5 mm/s pour les 9 émulsions. Le paramètre $\%_{1\text{-}5}$ calculé pour chaque produit correspond à l'évolution du paramètre F_{max}, A_+ ou A_- entre 1 et 5 mm/s

5mm/s								
Produits	**F_{max} (g)**	**$\%_{1\text{-}5\ Fmax}$**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**$\%_{1\text{-}5\ A+}$**	**Produits**	**A_- (g.s)**	**$\%_{1\text{-}5\ A-}$**
PAA	652,2±3,6	1,25	PAA	3 160,7±46,3	0,26	PAA	-9 624,9±252,2	0,26
AADMT-co-VP	385,9±7,6	1,23	AADMT-co-VP	1 816,4±44,3	0,25	AADMT-co-VP	-6 079,5±134,9	0,24
PA	169,0±1,8	1,23	PA	774,6±8,9	0,24	PA	-2 439,1±38,5	0,25
Caroub	77,3±2,6	1,67	Caroub	370,6±2,9	0,33	HE cellulose	-818,0±14,6	0,37
HE cellulose	65,2±0,2	1,55	HE cellulose	337,3±2,3	0,30	Caroub	-802,6±13,5	0,32
HP guar	58,2±0,3	1,46	HP guar	299,9±2,1	0,28	HP guar	-753,0±10,5	0,30
Xanthan	52,7±0,6	1,27	Xanthan	263,7±4,9	0,24	Xanthan	-647,9±9,7	0,26
Contrôle	36,2±0,2	1,26	Contrôle	196,1±0,1	0,25	Contrôle	-486,7±9,1	0,27
HPM Cellulose	33,3±0,3	1,54	HPM Cellulose	174,8±1,7	0,30	HPM Cellulose	-311,7±11,6	0,39

3.2.2. Résultats avec la sonde A/BE d45

Les résultats en termes de F_{max}, A_{+}, A_{-} obtenus avec le disque de compression d45 sont résumés dans le Tableau 32 à 1 mm/s et dans le Tableau 33 à 5 mm/s. Les trois paramètres collectés permettent de bien discriminer chacune des crèmes aux deux vitesses. Les valeurs des forces et aires mesurées pour toutes les crèmes sont toutes supérieures à celles mesurées avec la sonde de plus petit diamètre à vitesse égale (Tableau 30 et Tableau 31).

A 1 mm/s, le classement des produits est identique pour les trois paramètres. Les trois crèmes « synthétiques » obtiennent les valeurs les plus élevées, tandis que la crème HPM cellulose obtient les valeurs de F_{max} et d'aires les plus faibles, suivies de près par la crème Contrôle.

A 5 mm/s, le classement des crèmes est quasiment identique à celui à 1 mm/s pour les trois paramètres, à part la crème HPM cellulose qui obtient des valeurs de F_{max} et A_{+} supérieures à celles de la crème Contrôle, et une valeur d'aire négative supérieure à celles des crèmes Contrôle et Xanthan. En effet, entre 1 et 5 mm/s, le paramètre F_{max} a quasiment doublé pour la crème HPM cellulose ($\%_{1\text{-}5Fmax}$=1,94), tandis qu'il a augmenté de moitié pour la crème Contrôle ($\%_{1\text{-}5Fmax}$=1,54). En outre, concernant le retrait de la sonde, la valeur de $\%_{1\text{-}5A\text{-}}$ est égale à 0,41 pour la crème HPM cellulose, alors que celles des crèmes Contrôle et Xanthan sont égales à 0,31. Le pourcentage d'augmentation des forces mesurées entre 1 et 5 mm/s a été le plus important pour la crème HPM cellulose. Ainsi, avec la sonde d45, les paramètres de texture F_{max}, A_{+}, A_{-} de la crème HPM cellulose ont été les plus influencés par la vitesse de test parmi les 9 produits.

En conclusion, les produits sont mieux discriminés en effectuant les tests à une vitesse de 5 mm/s et en utilisant la sonde d45. Les trois crèmes contenant un polymère synthétique obtiennent les plus fortes valeurs de F_{max}, A_{+} et A_{-}, suivies par les cinq autres crèmes qui obtiennent des valeurs toutes assez proches. Des inversions de classement interviennent en fonction de la vitesse de test, montrant que toutes les crèmes ne sont pas affectées de la même façon par la vitesse de test, les paramètres des crèmes Caroub et HPM cellulose étant les plus influencés par la vitesse de test. Nous obtenons ainsi des comportements des produits similaires à ceux rencontrés pour les tests de pénétration et de compression, discutés préalablement dans la publication « Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers : relationships between both data ».

D'autre part, comme pour les tests de pénétration et de compression, tous les paramètres d'extrusion (Fmax, A+ et A-) ont été très significativement corrélés à tous les paramètres de

contraintes et de viscosités collectés avec le test d'écoulement, aux modules élastiques et visqueux et contraintes d'oscillations issus du test d'oscillation en déformation, et également à la complaisance instantanée de fluage et à la viscosité résiduelle, issus du test de fluage. Ces fortes corrélations s'expliquent en partie par la grande différence de consistance entre les 9 crèmes. En analysant les corrélations entre paramètres d'extrusion et paramètres rhéologiques en excluant les crèmes contenant un polymère synthétique, étant très consistantes, nous avons obtenu notamment de fortes corrélations entre les paramètres d'extrusion et les viscosités et contraintes de cisaillement obtenues à des gradients de cisaillement de 1 et 10 s^{-1}, issues du test d'écoulement. Ainsi le gradient de cisaillement opérant lors des différents tests d'extrusion effectués serait de l'ordre de 1 à 10 s^{-1}, ce cisaillement étant alors intermédiaire à celui opérant lors des tests de pénétration (fortes corrélations ayant été obtenues pour un gradient de cisaillement compris entre 0,1 et 10 s^{-1}) et de compression (fortes corrélations obtenues à 100 et 1000 s^{-1}) effectués.

Tableau 32. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d45 à 1 mm/s pour les 9 émulsions

1mm/s					
Produits	**F_{max} (g)**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**Produits**	**A_- (g.s)**
PAA	1 696,6±30,8	PAA	41 319,1±1425,2	PAA	-31 054,5±754,1
AADMT-co-VP	1 058,2±20,7	AADMT-co-VP	24 811,0±285,5	AADMT-co-VP	-15 904,7±780,3
PA	417,4±3,4	PA	10 072,4±119,6	PA	-6 759,3±331,4
Caroub	204,7±5,1	Caroub	5 232,5±221,8	Caroub	-3 427,0±138,0
HE cellulose	150,6±2,2	HE cellulose	4 143,5±75,6	HE cellulose	-2 853,3±155,1
HP guar	136,0±0,5	HP guar	3 705,6±27,1	HP guar	-2 635,8±18,0
Xanthan	126,6±0,7	Xanthan	3 183,9±207,8	Xanthan	-1 855,8±158,2
Contrôle	81,8±1,0	Contrôle	2 245,9±49,6	Contrôle	-1 489,0±20,5
HPM Cellulose	76,7±1,1	HPM Cellulose	2 111,0±9,1	HPM Cellulose	-1 413,1±42,7

Tableau 33. Forces maximales, aires positives et aires négatives (moyennes±écart-types) obtenues avec la sonde A/BE d45 à 5 mm/s pour les 9 émulsions. Le paramètre $\%_{1\text{-}5}$ calculé pour chaque produit correspond à l'évolution du paramètre F_{max}, A_+ ou A_- entre 1 et 5 mm/s

5mm/s								
Produits	**F_{max} (g)**	**$\%_{1\text{-}5\ Fmax}$**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**$\%_{1\text{-}5\ A+}$**	**Produits**	**A_- (g.s)**	**$\%_{1\text{-}5\ A-}$**
PAA	2 244,5±29,8	1,32	PAA	10 980,5±187,5	0,27	PAA	-9 159,9±324,8	0,29
AADMT-co-VP	1 350,1±9,9	1,28	AADMT-co-VP	6 602,0±154,6	0,27	AADMT-co-VP	-5 502,7±370,5	0,35
PA	571,6±7,7	1,37	PA	2 831,1±88,9	0,28	PA	-2 020,3±191,4	0,30
Caroub	326,9±8,1	1,60	Caroub	1 644,1±30,8	0,31	Caroub	-1 299,5±227,2	0,38
HE cellulose	256,7±3,1	1,70	HE cellulose	1 386,2±2,8	0,33	HE cellulose	-940,8±10,2	0,33
HP guar	221,2±1,0	1,63	HP guar	1 193,0±3,9	0,32	HP guar	-848,0±1,0	0,32
Xanthan	186,7±3,2	1,47	Xanthan	955,4±16,0	0,30	HPM Cellulose	-581,9±16,0	0,41
HPM Cellulose	148,8±2,3	1,94	HPM Cellulose	810,9±10,4	0,38	Xanthan	-577,3±10,2	0,31
Contrôle	125,7±1,8	1,54	Contrôle	691,3±15,3	0,31	Contrôle	-457,4±6,3	0,31

3.3. Caractérisation de l'étalement

3.3.1. Test d'étalement au texturomètre

Les résultats des tests d'étalement, en termes d'aire positive A_+ sous la courbe, sont résumés dans le Tableau 34 pour les différentes conditions expérimentales utilisées.

La crème PAA a obtenu la valeur A_+ la plus élevée, suivie de la crème AADMT-co-VP, elle-même suivie de la crème PA, quelles que soient les conditions de test. Pour les autres crèmes, des inversions de classement sont obtenues en fonction du mode de dépôt, de la vitesse ou de la distance d'étalement entre les crèmes Caroub, HE et HPM cellulose d'un côté, et entre les crèmes Xanthan, HP guar et Contrôle. Cependant, les crèmes Caroub, HE et HPM cellulose obtiennent des valeurs d'aires plus importantes que les crèmes Xanthan, HP guar et Contrôle, cela quelles que soient les conditions.

Le dépôt de la crème en bandes induit des aires mesurées légèrement plus faibles ou égales à celles obtenues lors du dépôt en points, à part pour les deux crèmes contenant une cellulose modifiée, qui obtiennent une aire A_+ plus élevée.

En augmentant la vitesse de 3 à 10 mm/s, les produits sont un peu moins bien discriminés. Les crèmes Xanthan et HP guar d'un côté et les crèmes HPM cellulose, Caroub et HE cellulose de l'autre obtiennent des valeurs A_+ similaires.

Le test d'étalement effectué sur une distance de 12 cm au lieu de 6 cm permet d'étaler complètement la crème ; en effet, à la fin du test le produit est totalement étalé sur la feuille de propylène, plus aucune trace de crème ne se trouve sur la plaque de PMMA, contrairement à ce qui était le cas à la fin du test à 6 cm.

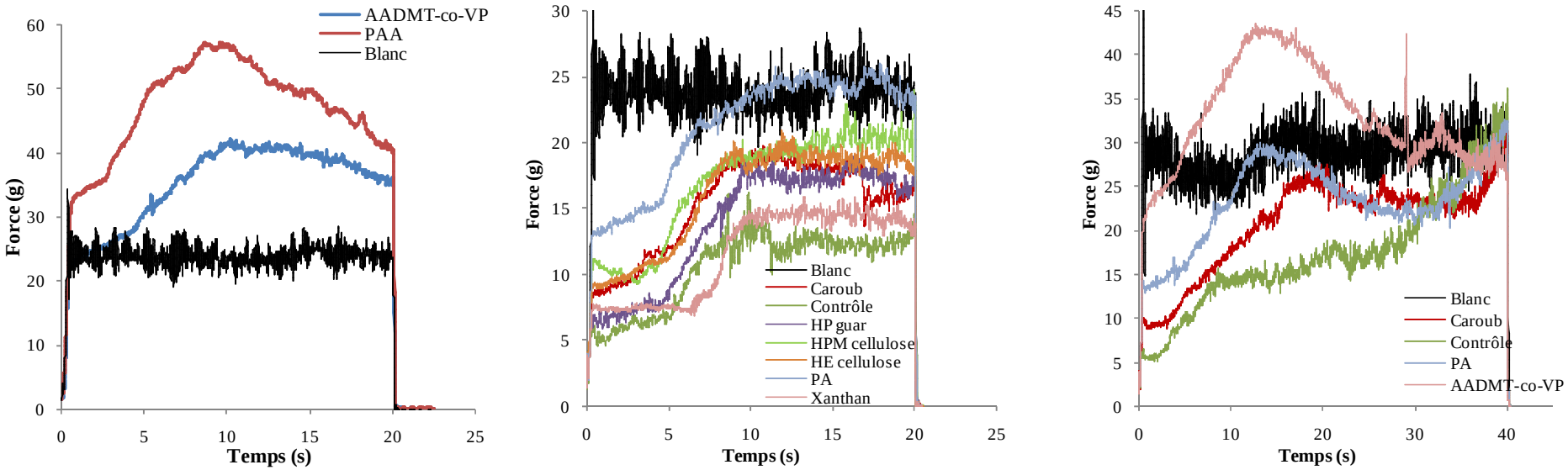
Si l'on s'intéresse aux courbes obtenues pour le test d'étalement réalisé sur une distance de 6 cm à une vitesse de 3 mm/s avec un dépôt en bandes (Figure 55 a et b), nous constatons deux types de comportement. Un blanc a été effectué dans les mêmes conditions mais sans dépôt de crème pour connaître la force nécessaire pour tirer le mobile à vide, la plaque de PMMA et la feuille de polypropylène en contact. Sans présence de crème, la force mesurée est constante, bien que bruitée, et égale à environ 25g. Les crèmes PAA et AADMT-co-VP (Figure 55a) obtiennent une courbe en cloche, avec des forces mesurées largement plus importantes que le blanc, montrant que ces deux crèmes sont difficiles à étaler. Une force assez élevée est nécessaire pour amorcer le déplacement du mobile ; cette force augmente progressivement pendant à peu près la première moitié du test ; une couche épaisse de crème se trouve entre la plaque de PMMA et la feuille de propylène. Puis, à partir de la deuxième moitié du test, la

force mesurée pour étaler la crème diminue progressivement, tout en restant toujours supérieure à celle du blanc. Durant cette phase, l'épaisseur de la couche de crème présente entre le mobile et la feuille de polypropylène diminue progressivement. Cependant, au bout des 6 cm, les forces mesurées sont toujours supérieures à celles du blanc, il y a donc toujours une fine couche de crème présente sous le mobile. En ce qui concerne les autres produits, ils obtiennent des allures de courbes toutes similaires, et inférieures à celle du blanc indiquant ainsi que le glissement du mobile sur la feuille de propylène est facilité. Ces crèmes sont donc plus faciles à étaler. Pour toutes ces crèmes, la force nécessaire pour amorcer le mouvement varie entre 5 g pour la crème Contrôle et 13 g pour la crème PA. Elle augmente ensuite progressivement au fur et à mesure de l'étalement jusqu'à la moitié du test (10 s soit une distance de 3 cm) puis atteint un palier, et reste constante jusqu'à la fin du test. En effet, la première moitié du test correspond à la mise en place d'une couche homogène de crème sous le mobile, d'où l'augmentation de la force ; cette couche de crème diminue ensuite progressivement au fur et à mesure de l'étalement. Cependant, entre 3 et 6 cm d'étalement, la couche présente sous le mobile est suffisante pour ne pas avoir de contact entre la plaque de PMMA et la feuille de propylène ; la force mesurée reste donc constante. La valeur au plateau dépend donc des crèmes et de leur facilité d'étalement.
En effectuant le test d'étalement sur 12 cm au lieu de 6 cm (Figure 55c), les forces mesurées ré-augmentent entre 9 et 12 cm, pour atteindre la valeur du blanc à 12 cm, signifiant alors qu'il n'y a plus de crème entre le mobile et la feuille de propylène.

Ainsi, ce test d'étalement au texturomètre permet de mettre en évidence des différences de comportement à l'étalement entre les différentes crèmes, qui sera par la suite intéressant à relier avec l'évaluation du descripteur *Difficulté d'Etalement*.

Tableau 34. Valeurs des aires sous la courbe A_+ (moyennes±écart-types) des différents tests d'étalement

4 points - 3 mm/s - 6 cm		4 bandes - 3 mm/s - 6 cm		4 bandes - 10 mm/s - 6 cm		4 bandes - 3 mm/s - 12 cm	
Produits	**A_+ (g.s)**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**Produits**	**A_+ (g.s)**	**Produits**	**A_+ (g.s)**
PAA	1206,7±48,8	PAA	938,2±38,5	PAA	343,9±17,7	PAA	1663,4±79,9
AADMT-co-VP	880,5±20,4	AADMT-co-VP	703,1±20,9	AADMT-co-VP	250,3±7,5	AADMT-co-VP	1329,5±26,4
PA	487,0±22,9	PA	424,3±20,6	PA	156,2±0,7	PA	953,6±39,4
Caroub	371,9±13,2	HE cellulose	334,0±15,3	HPM cellulose	119,6±3,1	Caroub	798,6±44,8
HE cellulose	323,2±8,0	HPM cellulose	333,2±17,3	Caroub	119,5±1,3	HPM cellulose	770,7±46,7
HPM cellulose	306,4±5,5	Caroub	301,2±8,9	HE cellulose	118,0±2,5	HE cellulose	764,2±26,9
HP guar	289,7±7,6	HP guar	291,1±13,5	HP guar	99,7±3,9	Xanthan	711,4±63,7
Contrôle	239,2±20,2	Xanthan	232,9±5,6	Xanthan	97,2±6,0	HP guar	696,5±19,6
Xanthan	235,8±14,1	Contrôle	218,5±7,9	Contrôle	75,3±3,7	Contrôle	552,5±18,8



a. **b.** **c.**

Figure 55. Exemples de courbes d'étalement obtenues à une vitesse de 3 mm/s avec un dépôt en bandes sur 6 cm (a et b) et sur 12 cm (c)

3.3.2. Test d'étalement au TriboTouch

Le laboratoire LaMCoS (Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures) de Lyon a développé, dans le cadre de la thèse réalisée par Ramona Fagiani (Fagiani, 2011), un nouveau dispositif expérimental, baptisé TriboTouch, permettant de reproduire le balayage d'une surface par un doigt. Une collaboration a été mise en place avec notre laboratoire, afin que je puisse aller dans leur laboratoire effectuer des tests d'étalement de nos 9 émulsions avec leur outil TriboTouch. L'objectif était de collecter pour chaque crème un coefficient de frottement dynamique relatif à l'étalement de chaque crème sur une surface bien définie, et d'analyser sa corrélation avec l'évaluation sensorielle du descripteur *Difficulté d'Etalement*. La partie suivante présente le dispositif expérimental ainsi que les différents tests mis en place et les résultats obtenus. Cette étude originale, sortant du cadre du laboratoire, a été réalisée sur 2,5 jours et présente donc des résultats préliminaires qui restent à approfondir.

3.3.2.1. Description du dispositif expérimental

Le TriboTouch (Fagiani, 2011) permet de reproduire le balayage d'une surface par un doigt dans des conditions de contact réalistes (vitesse de balayage, charge normale, rugosité de surface, etc.) et surtout, en évitant la production de bruit. Les forces de contact sont mesurées au moyen de deux capteurs de forces triaxiaux, placés en dessous de la surface de l'échantillon. Le banc d'essai (Figure 56) a été conçu pour garantir la reproductibilité des mesures et pour effectuer des mesures en limitant le bruit parasite. En effet, le mouvement relatif entre le doigt et la surface est obtenu, sans aucune autre interface glissant grâce à un système à lames flexibles et un actionneur linéaire électromagnétique qui, à travers d'un contrôle de feed-back et d'un codeur TTL linéaire, permet d'imposer le déplacement désiré, évitant ainsi la présence d'interface de contact frottante autre que celle du doigt/surface. Le doigt, principal point de mesure, est fixe, (le balayage de la surface étant permis par la translation de l'échantillon); permettant un meilleur contrôle de la force appliquée et de la vitesse de balayage. Le doigt modèle est réalisé par moulage en silicone RTV (Room Temperature Vulcanizing), permettant ainsi de reproduire les empreintes digitales et la forme du doigt. Un levier en aluminium, qui représente l'os du doigt, permet de fixer le doigt sur la structure et ainsi de rigidifier le doigt.

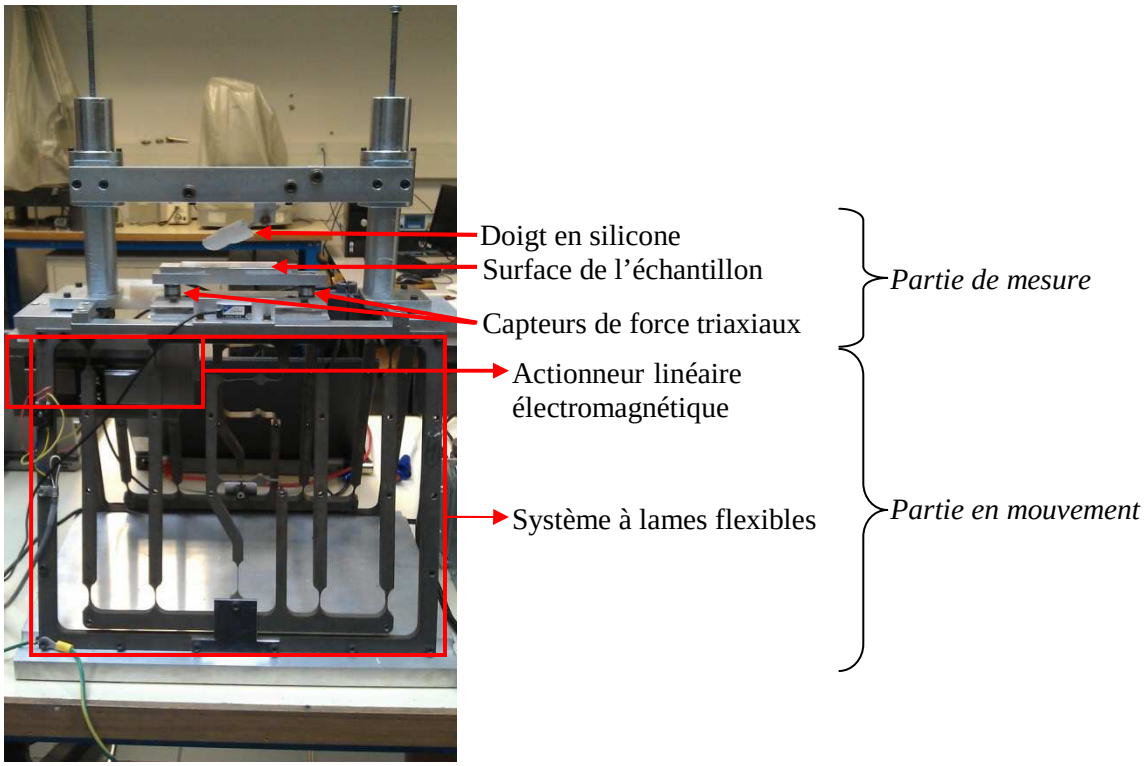


Figure 56. Vue de côté du dispositif expérimental TriboTouch

La surface que nous avons choisie pour effectuer les tests d'étalement est une plaque Helioplate™ HD2 (PMMA, rugosité 2 µm), identique à celle utilisée pour les tests d'étalement réalisés au texturomètre.

3.3.2.2. Test 1

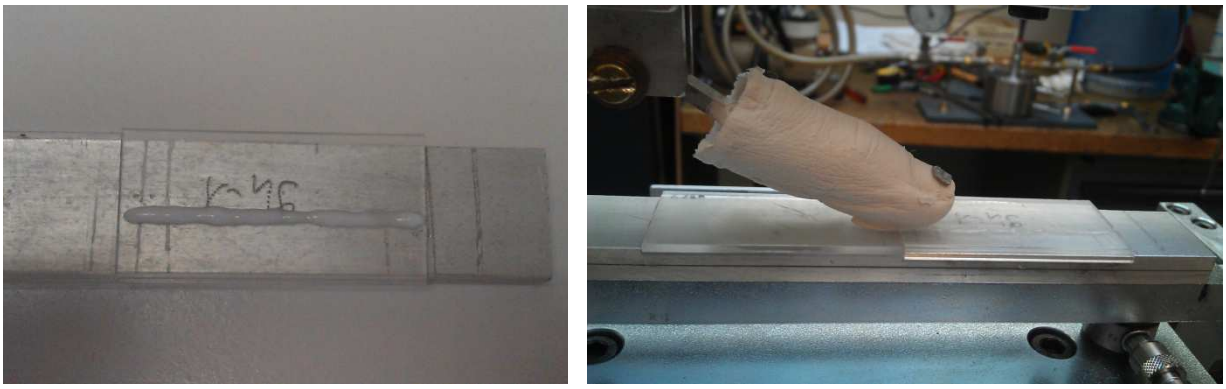
Le premier objectif a consisté à mettre en place un test d'étalement des 9 crèmes avec le doigt en silicone sur une plaque Helioplate™ HD2 afin de mesurer le coefficient de frottement dynamique correspondant. Différentes conditions expérimentales, telles que le mode de dépôt de la crème, la force normale à appliquer, la vitesse et la distance de déplacement de la plaque, ont été testées en effectuant des essais avec deux crèmes ayant été évaluées sensoriellement comme très différentes sur le descripteur *Difficulté* d'Etalement : les crèmes Contrôle et PAA.

Le protocole finalement retenu est le suivant :

- Distance de déplacement : 45 mm (afin d'effectuer le test sur une seule plaque de PMMA) ;
- Vitesse de déplacement de la plaque : 3 mm/s ;
- Dépôt de 50 µL de produit en trait le long de la plaque ;
- Force normale du doigt sur la plaque: 0,3 N.

Trois essais ont été réalisés pour chaque crème. En pratique, la crème est prélevée à l'aide d'une pipette MICROMAN et déposée en formant un trait le long de la plaque de PMMA (Figure 57a). Le doigt en silicone est alors placé sur la plaque en fixant une force normale de 0,3 N, au début du trait de produit. Puis, la plaque est déplacée longitudinalement de manière à déplacer le produit sous le doigt en silicone et le coefficient de frottement dynamique est alors mesuré.

Notons que ce test ne consiste par réellement en un test d'étalement, vu que le produit est déjà en partie étalé, le doigt ne fait que se déplacer sur le produit grâce au mouvement de la plaque. Un dépôt du produit en point sur le début de la plaque avait été testé, mais le déplacement de la plaque sous le doigt en silicone ne permettait pas d'étaler de manière optimale le produit sur la plaque, le produit étant dans ce cas simplement poussé. Nous avons donc préféré déposer le produit en trait, ce qui permettait lors du déplacement de la plaque d'avoir toujours du produit entre le doigt en silicone et la plaque de PMMA (Figure 57b), et de mesurer le coefficient de frottement dynamique correspondant.



a. **b.**

Figure 57. Vue de dessus du dépôt de crème sur la plaque de PMMA fixée sur une éprouvette en acier (a) et photo de l'étalement d'une crème avec le doigt en silicone sur la plaque de PMMA (b)

En effet, lorsque deux corps en contact se déplacent, il existe une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement F est défini comme le rapport de la force tangentielle T sur la force normale N supportée par le contact :

$$F = \frac{T}{N} \tag{30}$$

Le coefficient de frottement dynamique correspond à l'effort tangentiel nécessaire pour entretenir le mouvement. Les valeurs du coefficient de frottement dynamique F obtenues pour

les 9 crèmes sont présentées sur la Figure 58 et comparées aux notes obtenues par le panel lors de l'évaluation du descripteur *Difficulté d'Etalement*. Les données sont présentées du produit évalué sensoriellement comme le plus facile à étaler au produit évalué sensoriellement comme le plus dur à étaler.

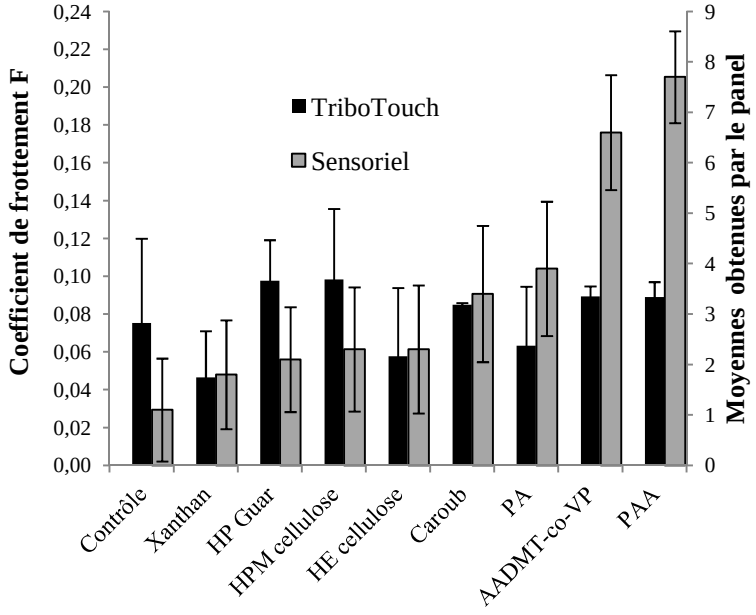


Figure 58. Comparaison des valeurs du coefficient de frottement mesuré lors du test d'étalement effectué avec le TriboTouch et des résultats de l'évaluation sensorielle de la *Difficulté d'Etalement* pour les 9 émulsions

Le coefficient de frottement varie entre 0,047 pour la crème Xanthan et 0,098 pour la crème HPM cellulose. Bien que les produits soient de consistances très différentes, il est intéressant de constater que la variabilité du coefficient de frottement est assez faible entre les crèmes. Le coefficient de corrélation de Pearson entre les deux jeux de données est égal à 0,28. Cette valeur très faible montre que le coefficient de frottement mesuré n'est pas relié à l'évaluation sensorielle.

Toutefois, les écart-types des mesures du coefficient de frottement sont relativement importants comparés aux valeurs mesurées. Les valeurs du coefficient de frottement pour chaque produit auraient sûrement pu être un peu affinées en effectuant un plus grand nombre de mesures par crème. D'autre part, le protocole du test pourrait sûrement être optimisé afin de mieux discriminer les crèmes. En effet, avec le protocole établi, les crèmes ne sont pas toutes très bien étalées, en particulier les crèmes consistantes (celles contenant un polymère synthétique) étant plus « poussées » que véritablement étalées par le doigt. Il est probable que si la plaque se déplaçait transversalement et non longitudinalement par rapport au doigt, les crèmes s'étaleraient mieux sur la plaque, car elles seraient moins poussées.

3.3.2.3. Test 2

N'ayant pas obtenu de résultat probant corrélant le coefficient de frottement à l'évaluation sensorielle de la *Difficulté d'étalement*, nous avons mis en place un autre test, imitatif du protocole sensoriel, afin d'obtenir une valeur numérique de la force nécessaire à l'étalement d'une crème. Notre objectif était de comparer la valeur de force instrumentale à la valeur de force évaluée sensoriellement. Pour cela deux tests ont été réalisés avec le doigt réel (en l'occurrence mon index) fixe ou mobile :

Protocole 1

- Doigt réel mobile : mon index gauche ;
- Plaque de PMMA fixe ;
- Dépôt de 50 µL en point à une extrémité de la plaque ;
- Le doigt est posé sur le point, perpendiculaire à la plaque ;
- Le doigt pousse lentement la crème en ajustant la force de manière à étaler la crème sur 6 cm (comme le protocole sensoriel).

Protocole 2

- Doigt réel fixe : mon index gauche ;
- Plaque de PMMA mobile ;
- Dépôt de 50 µL en point à une extrémité de la plaque ;
- Le doigt est posé sur le point, perpendiculaire à la plaque ;
- La plaque est mise en mouvement à une vitesse de 10 mm/s ;
- Le doigt fixe étale la crème sur 6 cm en ajustant la force de manière à étaler la crème de manière homogène sur toute la distance.

Contrairement au test 1 précédent, la force normale n'est plus fixe mais varie en fonction des crèmes.

Quel que soit le protocole effectué, la trace de la crème est homogène, le produit n'est pas poussé mais bien étalé sur la plaque. Lorsque le doigt est mis en mouvement sur la plaque (protocole 1), la vitesse de déplacement du doigt n'est pas contrôlée, elle est légèrement supérieure à 10 mm/s.

Les valeurs de forces normale N, tangentielle T et du coefficient de frottement F sont relevées pour chaque essai. 3 essais sont effectués par crème. Les résultats concernant les protocoles 1 et 2 sont présentés sur la Figure 59 ci-dessous et comparés à l'évaluation sensorielle. L'ordre des produits sur la Figure 59 correspond à l'ordre croissant des notes obtenues par le panel.

Les faibles écart-types sur les forces normales montrent que les essais sont bien répétables. Avec les deux protocoles, nous constatons que les forces normales et forces tangentielles suivent la même évolution que les notes sensorielles. Cependant on a un décrochement assez

fort pour les crèmes AADMT-co-VP et PAA. En effet, concernant les forces normales mesurées, les forces sont comprises entre 0,1 et 0,2 N de la crème Contrôle à la crème PA, tandis que pour les crèmes AADMT-co-VP et PAA les forces sont sensiblement supérieures, respectivement de 0,73 et 1,1 N pour le premier protocole et de 0,63 et 0,80 N pour le second protocole. On observe également la même évolution concernant les forces tangentielles, avec des valeurs très faibles (<0,04N) pour les crèmes s'étalant facilement (notes<4) et des valeurs beaucoup plus élevées pour les crèmes AADMT-co-VP et PAA (respectivement 0,25 et 0,45 N pour le protocole 1 et 0,17 et 0,27 N pour le protocole 2).

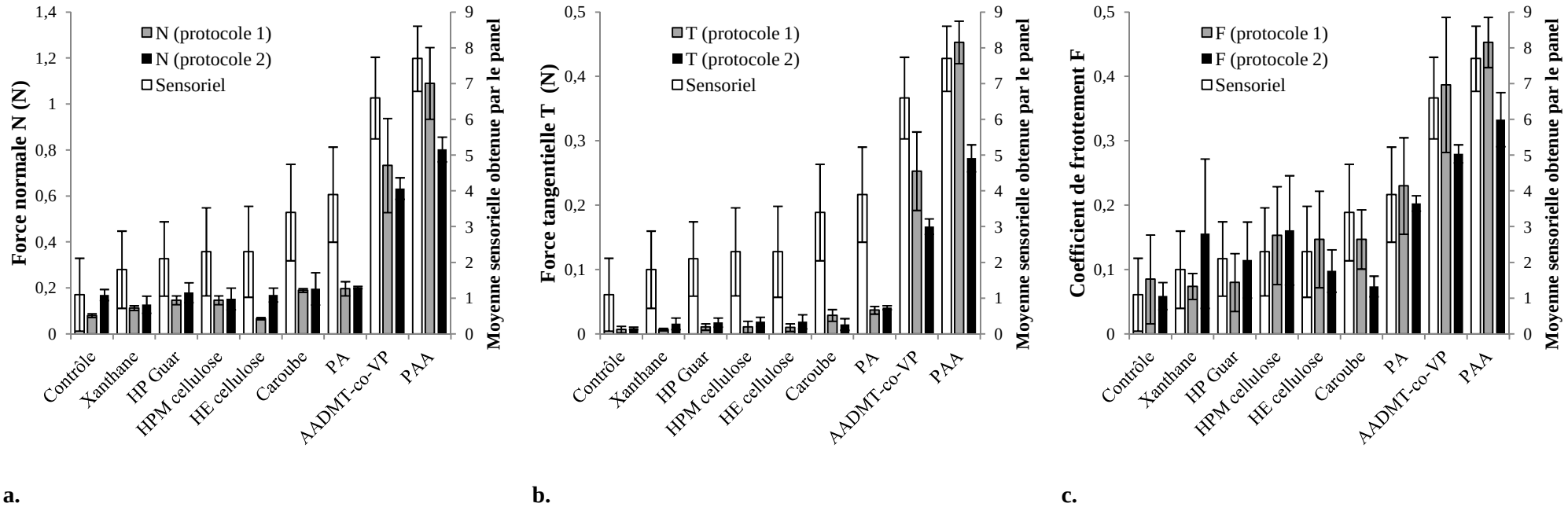
Les coefficients de corrélation de Pearson R_p, calculés entre les paramètres N, T et F obtenus avec chaque protocole et l'évaluation sensorielle de la *Difficulté d'Etalement* sont donnés dans le Tableau 35 :

Tableau 35. Valeurs des coefficients de Pearson R_p entre l'évaluation du descripteur *Difficulté d'Etalement* et les paramètres N, T et F issus des protocoles 1 et 2

Paramètre instrumental	**R_p**
N (protocole 1)	0,953
N (protocole 2)	0,949
T (protocole 1)	0,934
T (protocole 2)	0,941
F (protocole 1)	0,980
F (protocole 2)	0,896

Nous constatons que les valeurs de forces et de coefficient de frottement mesurées sont très bien corrélées (R_p>0,9) à l'évaluation sensorielle effectuée sur les 9 crèmes pour le descripteur *Difficulté d'Etalement*. Le protocole 1 correspond exactement au protocole sensoriel mis à part que le substrat n'est pas la peau mais une plaque de PMMA. Ces mesures nous permettent donc de vérifier que les valeurs de forces nécessaires à l'étalement des crèmes évaluées par le panel sont bien en accord avec les mesures instrumentales.

La corrélation la plus élevée est obtenue avec le coefficient de frottement obtenu avec le protocole 1, lorsque le doigt est mis en mouvement pour étaler le produit sur la plaque.



a. **b.** **c.**

Figure 59. Valeurs des forces normales N (a), forces tangentielles T (b) et coefficients de frottement F (c) obtenues avec les 2 protocoles pour les 9 crèmes, comparées aux évaluation sensorielles du descripteur *Difficulté d'Etalement*

3.3.2.4. Conclusion

Les essais d'étalement avec le TriboTouch avaient comme objectif principal de mettre en œuvre un test instrumental d'étalement des crèmes, assez proche du protocole sensoriel, avec un doigt artificiel en silicone. L'objectif était de voir si le coefficient de frottement mesuré pendant le test pouvait être corrélé à la propriété *Difficulté d'Etalement* évaluée sensoriellement.

Les essais effectués avec le doigt en silicone, à vitesse, force normale et distance de déplacement fixées ont montré que le coefficient de frottement ne semblait pas être directement relié à la propriété sensorielle *Difficulté d'Etalement*. Cependant, le protocole de manipulation nécessiterait d'être optimisé, de manière à assurer un meilleur étalement de la crème sur le support, en changeant par exemple le matériau du doigt, ou en ayant un support plus rugueux (plaque de PMMA de rugosité 6 µm au lieu de 2 µm), ou encore en ayant un déplacement du support transversal par rapport au doigt.

Nous avons également choisi de reproduire le protocole sensoriel permettant d'évaluer la *Difficulté d'Etalement*, à l'exception près que le produit n'est pas étalé sur la partie interne de l'avant-bras mais sur une plaque de PMMA, reliée à des capteurs de forces normale et tangentielle. Ces essais nous ont permis d'obtenir des valeurs chiffrées de forces normales, forces tangentielles et coefficient de frottement, corrélées positivement aux notes obtenues sensoriellement pour le descripteur *Difficulté d'Etalement*, montrant bien que les panélistes évaluaient la force nécessaire à l'étalement, en notant son intensité entre 0 et 9.

4. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation instrumentale des produits, par la mise en place de tests imitatifs ou non des différents protocoles d'analyse sensorielle. L'objectif était d'analyser et de comparer le comportement des crèmes entre elles, soumises à diverses sollicitations. Pour atteindre cet objectif, un grand nombre de protocoles d'analyse a été mis en œuvre, permettant ainsi de caractériser une large palette de propriétés des 9 émulsions de l'étude.

En ce qui concerne l'établissement de tests imitatifs, nous avons mis en place une mesure instrumentale de la brillance des crèmes, évaluée par réflexion dirigée sous un angle d'illumination de 60° sur des films de 200 µm d'épaisseur. Bien que différente de l'évaluation de la *Brillance* par les panélistes, effectuée visuellement à la surface des pots et non sur des films, cette mesure est à comparer à l'évaluation sensorielle. En effet, la mesure instrumentale par réflexion dirigée avait également été faite à la surface des pots, mais la surface des crèmes n'étant jamais totalement plane, la valeur mesurée a pu être légèrement biaisée et les résultats obtenus n'étaient de ce fait pas très répétables. Nous avons donc décidé d'effectuer cette mesure sur des films, l'épaisseur de 200 µm se révélant suffisante pour être comparée à une mesure en pot.

Tous les autres tests imitatifs ont été réalisés à l'aide du texturomètre muni de différents dispositifs et accessoires de mesure.

Nous avons mis en œuvre un test imitatif du protocole d'évaluation du descripteur *Force de Pénétration*, en réalisant un test de pénétration au texturomètre dans le même pot que celui utilisé pour l'analyse sensorielle, et rempli de la même manière. La sonde utilisée était une sonde cylindrique de diamètre similaire à celui d'un index, et la vitesse de 5 mm/s correspondant approximativement à la vitesse utilisée par les panélistes. Les paramètres de texture issus de ce test seront évidemment comparés à l'évaluation sensorielle de la *Force de Pénétration* des 9 crèmes. Nous avons également mis en œuvre d'autres tests de pénétration dans des pots non spécifiques à l'analyse sensorielle et dans des conditions expérimentales plus standards. En effet, un test standard de pénétration est généralement réalisé dans des conditions moins sévères que celles citées ci-avant, notamment en ayant un rapport de diamètres pot/sonde assez élevé afin de ne pas avoir d'effet secondaire de compression du produit contre les parois du pot, mais également en effectuant le test à une distance de pénétration assez éloignée du fond du pot, pour ne pas comprimer le produit entre la sonde et

le fond du pot, comme cela était le cas pour l'évaluation sensorielle et le test instrumental purement imitatif. L'objectif de ces tests standardisés était de n'avoir que l'effet simple de pénétration de la sonde dans le produit. Nous avons donc examiné l'influence de la vitesse, du diamètre du pot et de la sonde sur les paramètres de texture collectés pour chaque crème. Il s'est avéré que les paramètres de texture collectés (aires et forces) n'étaient pas affectés de la même manière pour chacune des crèmes. Par exemple, l'augmentation de la vitesse de test a eu l'effet le plus important sur les paramètres de la crème Caroub, et le moins important sur les paramètres des crèmes contenant un polymère synthétique, mais également sur ceux de la crème Xanthan concernant les crèmes « naturelles » ou « semi-synthétiques ».

Ensuite, un test imitatif du protocole d'évaluation de la *Force de Compression* a été également réalisé avec le texturomètre. Dans ce cas, une plus grande quantité de crème que pour le protocole sensoriel et une sonde de diamètre bien plus élevé que celui d'un index ont été employées, ceci afin de mesurer des forces plus élevées et également moins bruitées. Là encore, les valeurs des paramètres de texture collectés sont affectées par une augmentation de la vitesse du test et ce différemment en fonction du polymère texturant.

Des tests d'extrusion en retour ont été mis en œuvre, en faisant varier le diamètre de la sonde et la vitesse de test. Ce type de test n'est pas complètement imitatif d'un protocole d'évaluation sensoriel, mais il allie deux sollicitations : pénétration et compression du produit. Le test réalisé avec la plus grande sonde (A/BE d45) et à 5 mm/s a permis de mieux discriminer les produits. Les résultats obtenus, les inversions constatées en fonction des polymères avec une augmentation de la taille de la sonde ou de la vitesse du test, sont similaires à ceux obtenus dans les essais de pénétration et/ou compression.

Un test de compression/tension du produit, imitatif du protocole d'évaluation du *Filant*, a également été mis en place avec le texturomètre. Une vitesse de test de 40 mm/s en laissant une distance finale de 0,8 mm entre la sonde et la base du texturomètre lors de la phase de compression a permis de caractériser les propriétés d'extensibilité des produits, de manière répétable et reproductible, en mesurant une longueur maximale de fil avant rupture. Ce paramètre est corrélé très significativement au *Filant* sensoriel, montrant d'ores et déjà une bonne prédiction de cette propriété pour les 9 produits de l'étude.

En plus des mesures de filant réalisées sur les émulsions, le même protocole instrumental a également été effectué sur les solutions aqueuses de polymère seul, à 1 % massique, permettant de mettre en évidence les propriétés d'extensibilité des polymères seuls. Ce protocole pourrait sûrement par la suite être adapté et appliqué à d'autres types de produits,

comme des gels pour cheveux par exemple, pour caractériser également leurs propriétés d'extensibilité ; la seule limitation actuelle du dispositif étant la vitesse de test, ne pouvant être supérieure à 40 mm/s.

Nous avons également mis en œuvre, toujours à l'aide du texturomètre, un test imitatif du protocole d'évaluation de la *Difficulté d'Etalement*, en utilisant le module de friction A/FR (ASTM-D 1894-90). Différents modes de dépôt des crèmes, vitesses et distances de test ont été testés, et finalement une distance de test de 12 cm a été retenue car permettant d'étaler totalement les 200 µL de crème déposés sur la plaque de PMMA (cela contrairement au test réalisé sur 6 cm). De plus, une vitesse de 3 mm/s semble plus adaptée qu'une vitesse de 10 mm/s, car les produits sont mieux discriminés à faible vitesse, et le mobile est moins dévié de sa trajectoire. Nous avons choisi de relever l'aire sous la courbe force=f(temps), correspondant au travail nécessaire pour étaler la crème. Le test pourrait être sûrement amélioré, de manière à avoir des courbes plus reproductibles, et une plus forte adhésion des crèmes sur le support d'étalement. En effet, la crème Contrôle n'a pas bien adhéré à la feuille de polypropylène, impliquant une déviation assez importante du mobile de sa trajectoire lors de l'étalement.

Concernant les mesures rhéologiques, toutes effectuées à 25 °C, elles ont permis de mettre en évidence des différences de comportements des crèmes en fonction du gradient ou de la déformation de cisaillement appliquée. Les produits étudiés sont tous rhéofluidifiants, et les trois crèmes contenant un polymère synthétique présentent une contrainte seuil. Les émulsions contenant un polysaccharide et l'émulsion Contrôle présentent des profils d'écoulement similaires, bien que des différences aient été révélées en fonction de la gamme de cisaillement. La crème Xanthan s'est révélée comme la plus rhéofluidifiante et les crèmes HE cellulose et Caroub les moins rhéofluidifiantes sur la gamme de cisaillement étudiée (0,01-1000 s^{-1}). De plus, l'émulsion HPM cellulose, ayant des valeurs de viscosité et de contraintes faibles et similaires à celles de l'émulsion Contrôle pour un cisaillement inférieur à 1 s^{-1}, présente un comportement rhéofluidifiant beaucoup moins marqué pour des cisaillement supérieur à 1 s^{-1}, engendrant des valeurs de viscosité proches des émulsions Caroub et HE cellulose à 1000 s^{-1}.

Les produits contenant un polymère synthétique ont obtenu également des valeurs de modules élastique et visqueux bien supérieures et de tan δ bien inférieures aux crèmes contenant un polysaccharide et à la crème Contrôle, caractéristiques d'un comportement élastique très marqué et d'une structure du polymère en réseau. Les autres émulsions se sont distinguées les

unes des autres par des valeurs de tan δ et de déformation au point de croisement des courbes G' et G'', $\gamma_{G'=G''}$ très différentes les unes des autres. Les crèmes Caroub et HE cellulose ont obtenu des valeurs de tan δ assez élevées et proches de 1 (0,87 et 0,78), montrant un caractère élastique assez peu marqué comparé au caractère visqueux, mais également des valeurs assez faibles de $\gamma_{G'=G''}$ (de l'ordre de 10 %), tandis que les émulsions HP guar, HPM cellulose et Contrôle ont obtenu des valeurs intermédiaires sur ces paramètres. Enfin, la crème Xanthan s'est clairement distinguée de toutes les autres avec un caractère élastique très marqué (tan δ=0,28) et une valeur remarquable de $\gamma_{G'=G''}$ égale à 123,8%, montrant une transition de comportement de dominante élastique à dominante visqueuse à beaucoup plus forte déformation comparé l'ensemble des autres émulsions.

Enfin, le test de fluage-relaxation a permis également de mettre en évidence les différences de comportements entre l'ensemble des émulsions. Les 5 crèmes PAA, AADMT-co-VP, PA, Xanthan et Contrôle ont obtenu une recouvrance instantanée élevée après suppression de la contrainte, et ont montré également une part importante élastique ($\%J_e=100 - \%J_\infty$), leur complaisance résiduelle à la fin de l'étape de relaxation ne représentant qu'environ 10% de la valeur J_{max} obtenue à la fin du fluage. A l'inverse, les autres crèmes ont montré une faible part d'élasticité instantanée et une déformation résiduelle assez importante (de l'ordre de 20 à 30 %), conformes aux observations faites en oscillations en déformation.

Ainsi, les différents tests mis en place ont permis de caractériser de manière exhaustive le comportement des crèmes sous diverses sollicitations. L'ensemble des protocoles réalisés au texturomètre a permis d'obtenir une caractérisation mécanique des propriétés de texture des produits, tandis que l'analyse rhéologique a permis de caractériser de manière plus fine le comportement au niveau microscopique des émulsions. Ces deux types d'analyses peuvent ainsi être envisagés de manière complémentaire pour décrire et comprendre les différentes propriétés de texture des produits. Par exemple, les tests de pénétration ont pu être reliés à différents gradients de cisaillement, en fonction des conditions expérimentales utilisées (différentes sondes, pots et vitesses), permettant de corréler chaque paramètre de texture F_{max} à une valeur de viscosité obtenue lors du test d'écoulement à un gradient de cisaillement donné. Les publications, relatives d'une part aux résultats rhéologiques et texturométriques (tests de pénétration et de compression) et d'autre part à la mise en place d'un test original analysant les propriétés d'extension des émulsions, attestent clairement de l'intérêt de mener de telles analyses dans le domaine des crèmes cosmétiques. Finalement, plusieurs approches analytiques complémentaires ont été envisagées, telles la difficulté d'étalement ou encore

l'utilisation de l'expérience « Tribo Touch » ; les résultats bien que préliminaires ont d'ores et déjà permis de montrer leur intérêt, ouvrant ainsi des perspectives nouvelles au projet.

Chapitre 3: Prédiction des propriétés sensorielles de texture de crèmes cosmétiques par des mesures instrumentales simples

Ce dernier chapitre a été consacré à l'établissement de modèles de prédiction de la perception sensorielle par des mesures instrumentales simples, en suivant une méthodologie d'analyse des données précise.

Après avoir présenté dans le chapitre précédent les résultats des différentes mesures instrumentales de manière exhaustive, nous avons, dans un premier temps, étudié les corrélations simples existant entre variables instrumentales, mais également entre variables instrumentales et descripteurs sensoriels ; l'objectif étant de réduire le nombre de variables instrumentales, tout en sélectionnant les plus fortement reliées aux descripteurs sensoriels en vue de la mise en place des modèles prédictifs.

Dans un second temps, nous avons appliqué aux données sélectionnées des outils statistiques de modélisation : régression linéaire simple, régression linéaire multiple pas à pas et régression PLS. De très bons modèles de régression ont pu être établis pour 6 des 8 propriétés sensorielles étudiées. Par manque de temps, nous avons choisi d'effectuer une étape de validation des modèles établis pour 3 propriétés seulement : *Intégrité de la Forme, Force de Pénétration* et *Filant*. Pour cela, nous avons sélectionné 5 nouveaux produits commerciaux, de nature, de composition et de texture variées. Ceux-ci sont détaillés dans la Partie 2, Chapitre 4 (Tableau 12). Ces produits ont été évalués sensoriellement par le panel sur les 3 descripteurs sensoriels sélectionnés, et instrumentalement sur les tests impliqués dans les modèles de prédiction établis. Une validation croisée à 5 segments, détaillée préalablement dans la Partie 2, Chapitre 4 a donc été effectuée pour les différents modèles obtenus de chaque descripteur, afin de tester leur robustesse et leur précision de prédiction. Un modèle pour chacune des 3 propriétés a pu été validé comme excellent dans la prédiction de la perception sensorielle, et les coefficients du modèle final ont été recalculés en tenant compte des 14 produits.

Ce chapitre est donc divisé en 3 parties. La sélection des données instrumentales est détaillée dans un premier temps. Est ensuite présentée dans une seconde partie la façon dont les modèles sont établis et sélectionnés. Enfin, la dernière partie du chapitre correspond à la

publication 4, publiée dans le journal « Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems ». Cet article présente la méthodologie de corrélation, prédiction et validation mise en œuvre et discute les modèles de prédiction établis pour chaque propriété sensorielle.

1. Sélection du nombre de variables instrumentales

Les mesures instrumentales présentées dans le chapitre précédent nous ont permis d'obtenir pour chaque produit un total de 27 données rhéologiques, 56 paramètres de texture et 1 paramètre de brillance. Avant de mettre en place les modèles de prédiction des propriétés sensorielles, nous avons cherché à réduire le nombre de variables instrumentales afin d'enlever les variables très corrélées entre elles, et celles insuffisamment corrélées avec les descripteurs sensoriels.

Pour cela, une ACP a été réalisée sur l'ensemble des données instrumentales. L'analyse de la dimensionnalité de l'ACP sur les 84 données montre que la totalité de la variance peut être expliquée par 8 composantes (Figure 60). Cependant, les deux premières composantes permettent d'expliquer plus de 90 % de l'information totale. Cette analyse montre clairement que la grande majorité des données sont corrélées entre elles.

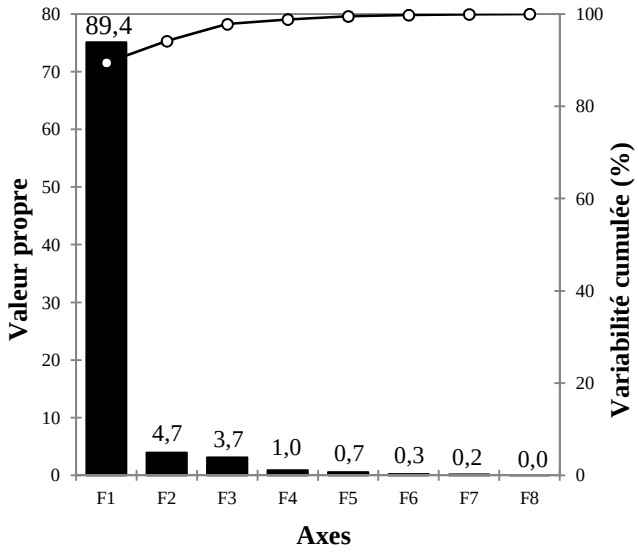


Figure 60. Pourcentage d'information porté par les différents axes de l'ACP sur les données instrumentales des 9 émulsions

De plus, la première dimension apporte plus de 89% de l'information. Ceci est dû au nombre important de variables instrumentales reliées à une force, une contrainte, un module rhéologique ou une viscosité. En effet, la projection des variables sur les axes 1 et 2 de l'ACP (Figure 61) montre que l'ensemble des paramètres de texture obtenus au texturomètre

(excepté la mesure de filant) est projeté sur l'axe 1. Il en est de même pour les valeurs de viscosité et de contraintes obtenues avec le test d'écoulement, et les valeurs de modules et de contraintes obtenues avec le test d'oscillation en déformation. Ces fortes corrélations entre les variables instrumentales sont essentiellement dues à la grande différence de consistance entre les crèmes contenant un polymère synthétique d'un côté et les crèmes contenant un polymère naturel, semi-synthétique ou pas de polymère de l'autre. Les premières obtiennent ainsi de fortes valeurs quelque soit le paramètre instrumental (relié à une force ou viscosité), tandis que les secondes obtiennent des valeurs bien plus faibles.

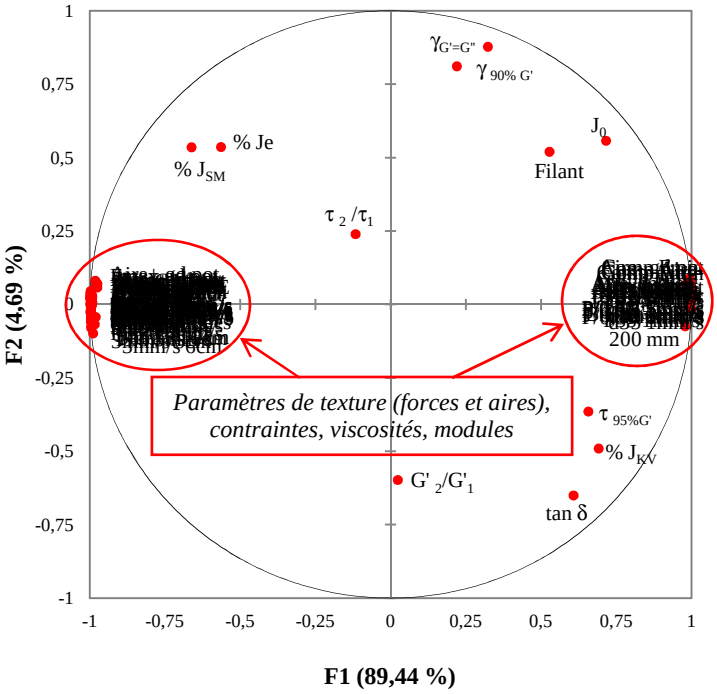


Figure 61. Projection de l'ensemble des variables instrumentales sur les axes 1 et 2 de l'ACP

Nous pourrions donc penser qu'il suffirait de garder un seul de ces paramètres très corrélés à l'axe 1 pour la suite de l'étude. Cependant, les forts coefficients de Pearson obtenus entre ces variables, dus essentiellement aux crèmes contenant un polymère synthétique, masquent les différences de classement obtenus sur ces paramètres pour les autres crèmes en fonction des tests et des conditions expérimentales.

Nous avons donc choisi de garder des paramètres issus de chaque test rhéologique et de chaque type de test mécanique (pénétration, compression, extrusion, frottement), bien que de nombreux paramètres soient corrélés entre eux. Pour éliminer les variables très redondantes ou non corrélées aux descripteurs sensoriels, nous nous sommes basés sur la matrice de corrélation donnant tous les coefficients de Pearson entre tous les paramètres instrumentaux et

la matrice de corrélation entre variables sensorielles et instrumentales, données en Annexes 1 et 2.

Pour le test d'écoulement, toutes les variables relevées (viscosités et contraintes) sont fortement corrélées entre elles. Comme nous avons vu des différences de comportements des crèmes en fonction du gradient de cisaillement, nous avons décidé de conserver les valeurs de contrainte et de viscosité à faible et fort gradient de cisaillement, soient les valeurs à 1 et 1000 s^{-1}, valeurs de gradients de cisaillement pouvant correspondant aux actions de prélèvement des produits et de leur étalement sur la peau (Barnes, 2004), et donc pouvant peut-être être reliées aux propriétés *Intégrité de la Forme* et *Difficulté d'Etalement*. Nous avons également choisi de conserver les valeurs de viscosité et contrainte à 0,1 s^{-1}, pouvant être quasiment assimilées aux valeurs des crèmes au repos.

Concernant le test d'oscillations en déformation, parmi les 9 variables relevées, répertoriées dans le Tableau 16 (Partie 2, Chapitre 3), nous avons choisi de conserver les valeurs des modules élastique et visqueux dans le DLVE, caractéristiques des propriétés viscoélastiques des produits au repos. La valeur de contrainte choisie pour effectuer le test de fluage a également été conservée. Ensuite, les valeurs critiques de contrainte et de déformation de fin du DLVE, étant très corrélées aux valeurs de contrainte et de déformation correspondant au croisement des courbes G' et G'', nous avons décidé de garder seulement ces dernières ($\gamma_{G'=G''}$ et $\sigma_{G'=G''}$), représentant un écoulement total du produit. Nous avons également conservé la valeur de croisement des courbes G' et G''. Le paramètre tan δ, constitué du rapport de G'' sur G' n'a pas été conservé, n'étant que très peu corrélé aux différentes propriétés sensorielles, comparés aux paramètres cités précédemment.

Pour le test combinant deux balayages en temps à 0,5% de déformation et 1 rad/s entrecoupé d'un test d'écoulement, nous avons conservé le temps de relaxation issu du premier balayage en temps $\tau_{95\%G'1}$, correspondant à un temps de relaxation, *i.e.* au temps que met le matériau à reformer ses liaisons altérées ou cassées après positionnement de la géométrie. Et plutôt que de conserver les valeurs des modules G'_1 et G'_2, étant les valeurs des modules stabilisées à la fin des deux *times sweeps*, nous avons choisi de conserver le rapport G'_2/G'_1, permettant de mesurer l'effet du cisaillement sur la structure des émulsions.

Concernant le test de fluage, la complaisance instantanée J_0 étant un paramètre peu corrélé aux autres paramètres de fluage et représenté distinctement sur l'ACP des variables instrumentales (Figure 61), nous avons choisi de le conserver, contrairement à la viscosité

résiduelle η_0 (correspondant à la viscosité de l'amortisseur de Maxwell), étant notamment très fortement corrélée aux valeurs de viscosités issues du test d'écoulement, que nous avons préalablement conservées. Les paramètres $\%J_e$, $\%J_{SM}$ et $\%J_{KV}$ étant également tous corrélés entre eux, nous avons décidé de garder uniquement le paramètre $\%J_e$ (100- $\%J_\infty$) représentant la part d'élasticité totale du matériau, mesurée après la suppression de la contrainte de fluage, lorsque le produit a atteint un état d'équilibre.

Les tests de pénétration ont permis de collecter un total de 27 paramètres, composés de forces maximales F_{max}, d'aires positives et négatives sous la courbe A_+ et A_- obtenues avec diverses conditions expérimentales. Etant tous très significativement corrélés entre eux (Annexe 1), nous avons choisi de garder uniquement les forces maximales et aires positives obtenues à 5 mm/s, du test effectué dans le pot de 5 mL avec la sonde P/0,5R, et du test effectué dans le pot de 500 mL avec la sonde P/35. Nous avons choisi de conserver les aires et forces positives car les aires négatives caractérisent l'étape de retrait de la sonde du produit. Or, la *Force de Pénétration* est évaluée lorsque le doigt pénètre dans le produit, et non lorsqu'il se retire du produit. De plus, la vitesse de 5 mm/s est plus proche de la vitesse à laquelle les panélistes plongent leur doigt dans le récipient pendant le protocole sensoriel. Enfin, nous avons choisi de conserver deux tests : celui le plus imitatif du protocole d'évaluation du descripteur, et un test standard sans effets de compression du produit sur les bords ou le fond du pot. De plus, concernant le test standard, c'est le test réalisé avec la sonde P/35 qui a été choisi plutôt que celui fait avec la sonde P/0,5R, car la sonde P/35 de plus important diamètre a permis d'obtenir des valeurs de forces plus importantes, plus précises, et de mieux différencier les produits.

Concernant les tests de compression, nous avons choisi de conserver uniquement les aires positives A_+ à 1 et 5 mm/s, représentant le travail de compression de la sonde sur le produit; en effet, lors du test sensoriel mesurant la *Force de Compression*, cette dernière est évaluée pendant toute la durée de la compression du produit entre le pouce et l'index, ce qui est donc plus relatif à un travail de compression. De plus, nous avons choisi de conserver les deux vitesses 1 et 5 mm/s étant donné qu'elles permettaient de mettre en évidence des différences de classement entre les émulsions. D'autre part, la vitesse de 0,5 mm/s nous semblait vraiment plus faible que la vitesse employée lors de la procédure d'évaluation sensorielle, c'est pourquoi nous n'avons pas conservé cette vitesse.

Pour les tests d'extrusion en retour, nous avons choisi de garder uniquement les paramètres d'aires positives A_+ à 1 et 5 mm/s obtenus avec la sonde d45, de plus grande taille, car cette

dernière permettait de mieux discriminer les produits. Nous avons choisi de conserver comme pour les tests de compression deux vitesses, sachant que l'influence de la vitesse sur les paramètres de texture relevés était différente en fonction des émulsions.

Pour les tests d'étalement réalisés au texturomètre, nous avons sélectionné l'aire positive A_+ obtenue à 3 mm/s sur une distance d'étalement de 12 cm avec un dépôt de 200 µL de produit en bandes, car le test a permis d'étaler la totalité des produits sur la feuille de polypropylène.

Enfin, nous avons conservé la mesure instrumentale de filant obtenue à 40 mm/s avec un gap de 0,8 mm et la mesure de brillance obtenue avec le brillancemètre.

En conclusion, tous les paramètres instrumentaux sélectionnés pour construire les modèles de prédiction de la perception sensorielle de la texture sont résumés dans le Tableau 36 et sont au nombre de 16 paramètres rhéologiques, 10 paramètres de texture et 1 paramètre de brillance.

Tableau 36. Liste des paramètres instrumentaux sélectionnés pour l'établissement des modèles de prédiction

Ecoulement	$\eta(0.1\ s^{-1})$	Viscosité à 0.1 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(1\ s^{-1})$	Viscosité à 1 s^{-1} (Pa.s)
	$\eta(1000\ s^{-1})$	Viscosité à 1000 s^{-1} (Pa.s)
	$\sigma(0.1\ s^{-1})$	Contrainte à 0.1 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(1\ s^{-1})$	Contrainte à 1 s^{-1} (Pa)
	$\sigma(1000\ s^{-1})$	Contrainte à 1000 s^{-1} (Pa)
Balayage en déformation	G'	Module élastique dans le domaine linéaire (Pa)
	G''	Module visqueux dans le domaine linéaire (Pa)
	G'=G''	Module de croisement de G' et G'' (Pa)
	$\gamma_{G'=G''}$	Déformation de croisement de G' et G'' (%)
	$\sigma_{G'=G''}$	Contrainte de croisement de G' et G'' (Pa)
	σ_{fluage}	Contrainte pour laquelle $\gamma = \gamma_{90\%\ G'}/2$, utilisée pour le fluage
Fluage/ relaxation	J_0	Complaisance élastique instantanée (Pa^{-1})
	$\%\ J_E$	Complaisance élastique recouvrée (Pa^{-1})
Oscillations/ Ecoulement/ Oscillations	$\tau_{95\ \%\ G'1}$	Temps de relaxation nécessaire pour que G' atteigne 95% de sa valeur finale à la fin du premier balayage en temps
	$G'_2/\ G'_1$	Rapport des valeurs de G' à la fin du second balayage en temps sur la valeur de G' à la fin du premier balayage en temps

Pénétration	F_{max} (pot 500 mL, P/35, 5 mm/s)	Force maximale obtenue lors du test effectué dans le pot de 500 mL avec la sonde P/35 à 5 mm/s
	A_+ (pot 500 mL, P/35, 5 mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue lors du test effectué dans le pot de 500 mL avec la sonde P/35 à 5 mm/s
	F_{max} (pot 5 mL, P/0,5R, 5 mm/s)	Force maximale obtenue lors du test effectué dans le pot de 5 mL avec la sonde P/0,5R à 5 mm/s
	A_+ (pot 5 mL, P/0,5R, 5 mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue lors du test effectué dans le pot de 5 mL avec la sonde P/0,5R à 5 mm/s
Compression	A_+ (P/35, 1mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue avec la sonde P/35 à 1 mm/s
	A_+ (P/35, 5mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue avec la sonde P/35 à 5 mm/s
Extrusion	A_+ (d45, 1mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue avec la sonde A/BE d45 à 1 mm/s
	A_+ (d45, 5mm/s)	Aire positive sous la courbe obtenue avec la sonde A/BE d45 à 5 mm/s
Frottement	A_+ (4 bandes, 3 mm/S, 12 cm)	Aire positive sous la courbe obtenue avec un dépôt de la crème en 4 bandes à une vitesse de 3 mm/s sur une distance de 12 cm
Extension	Filant	Longeur maximale de fil obtenu à 40 mm/s en effectuant un cycle de compression/tension avec un gap de 0,8 mm
Brillance	Brillance	Indice de brillance mesuré par réflexion

2. Méthodologie d'établissement des modèles de prédiction

En premier lieu, le logarithme des 27 paramètres instrumentaux conservés et des 8 descripteurs sensoriels a été calculé. En effet, comme nous l'avons déjà vu, la relation existant entre une grandeur sensorielle et une grandeur instrumentale n'est pas forcément linéaire.

Fechner (1860) a montré que cette relation pouvait être de type semi-logarithmique, tandis que Stevens (1957) a prouvé qu'elle pouvait être de type logarithmique.

2.1. Régressions linéaires simples

Des matrices de corrélations, donnant les coefficients de corrélations de Pearson, ont été calculées entre les propriétés sensorielles et les variables instrumentales transformées logarithmiquement ou non. La matrice "linéaire-linéaire" est présentée en annexe 1.

On peut remarquer que le descripteur *Brillance* est corrélé significativement à de nombreux paramètres rhéologiques et mécaniques, bien qu'il n'y ait pas réellement de lien entre une propriété liée à la réflexion de la lumière à la surface du produit et des propriétés liées au comportement du produit sous différentes sollicitations. En effet, ces fortes corrélations sont dues au fait que les crèmes contenant les polymères synthétiques PAA et AADMT-co-VP ont été évaluées comme très peu brillantes et se distinguent donc de toutes les autres crèmes évaluées comme très brillantes. Or, d'un point de vue rhéologique, ces deux crèmes se distinguent également des autres crèmes, car elles ont obtenu les valeurs de contraintes, viscosités, modules et paramètres de texture les plus élevées, dues à leur importante consistance. Ainsi, ces corrélations sont spécifiquement dues à notre espace produit, et n'ont pas lieu d'être dans l'absolu.

Les descripteurs *Intégrité de la Forme, Force de Pénétration, Force de Compression* et *Difficulté d'Etalement* sont corrélés à de nombreux paramètres rhéologiques et mécaniques, tandis que le descripteur *Filant* est uniquement significativement corrélé au paramètre instrumental filant issu du test imitatif réalisé au texturomètre (cf. Partie 2, Chapitre 3).

Concernant le descripteur *Absorption*, celui-ci est significativement corrélé négativement à de nombreux paramètres rhéologiques et mécaniques, reliés notamment à la consistance des produits. En effet, les crèmes PAA et AADMT-co-VP ont été évaluées comme s'absorbant le plus rapidement, tandis que la crème Contrôle a été évaluée comme la plus longue à s'absorber. Or, le temps d'absorption d'une crème par la peau est lié à l'interaction existant entre les produits et le support d'application « peau ». Ce descripteur, difficile à évaluer lors du test sensoriel, n'est pas non plus parfaitement représenté dans les différentes analyses instrumentales choisies dans notre étude. En effet, les différents paramètres instrumentaux mesurés ne tiennent pas compte des propriétés de surface de la peau, ni de l'impact des produits sur ces propriétés. Comme pour la *Brillance*, les fortes corrélations sont dues à notre espace produit mais n'ont pas nécessairement lieu d'être dans l'absolu.

Enfin, le descripteur *Collant* n'a été relié à aucun paramètre instrumental. D'une part, le panel a eu une certaine difficulté à atteindre un consensus et les produits ont été perçus comme assez peu différents sur cette propriété. D'autre part, la perception sensorielle du caractère *Collant* est lié aux propriétés filmogènes des produits et les mesures instrumentales réalisées n'ont pas été adaptées à l'étude de ces propriétés.

Il aurait été notamment intéressant de mettre en place des techniques de caractérisation des propriétés de surface de la peau ou de modèles de surface présentant des propriétés pouvant être assimilées à celles de la peau, afin de tenter de les corréler aux propriétés *Absorption* et *Collant.* De plus, des mesures du coefficient de frottement de la peau après application de nos produits pourraient être réalisées afin de les relier à l'évaluation sensorielle du *Collant*. En effet, certains auteurs se sont déjà intéressés à la corrélation entre le coefficient de frottement de la peau après application de produits et les propriétés filmogènes perçues après application comme le caractère *Gras, Hydraté* ou *Collant* (El-Shimi, 1977; Nacht et al., 1981; Loden et al., 1992; Sivamani et al., 2005).

Ainsi, ces deux descripteurs *Absorption* et *Collant* n'ont pas été considérés dans la suite de l'étude pour l'établissement de modèles de prédiction.

Pour chacun des 6 autres descripteurs, une régression linéaire simple a été effectuée avec la grandeur instrumentale pour laquelle le coefficient de Pearson était le plus élevé, toutes matrices confondues (linéaire, linéaire-logarithme, logarithme-logarithme). La publication 4 présentée dans la partie 3 de ce chapitre détaille les meilleures régressions linéaires simples obtenues.

Des régressions linéaires multiples pas à pas et PLS, détaillées ci-après, ont également été réalisées pour chaque descripteur, exceptées pour la *Brillance.*

2.2. Régressions linéaires multiples

Une régression linéaire multiple pas à pas a été appliquée pour chacun des 5 descripteurs *Intégrité de la Forme, Force de Pénétration, Force de Compression, Filant* et *Difficulté d'Etalement*, sur l'ensemble des données instrumentales. Les critères de choix du modèle étaient d'avoir un $R^2_{ajusté}>0,9$ (P. Williams, 2003) et un maximum de 4 tests instrumentaux différents intervenant dans la régression. Trois modèles ont été calculés pour chaque descripteur selon une relation de type linéaire, Fechner ou Stevens. La publication 4 dans la partie suivante présente le meilleur modèle obtenu pour chaque descripteur.

2.3. Régressions PLS

La régression PLS utilise l'ensemble des paramètres sélectionnés pour construire son modèle. Nous avons donc effectué plusieurs modélisations pour chaque descripteur, en variant les paramètres instrumentaux choisis pour construire le modèle de prédiction.

Le choix des paramètres s'est fait de plusieurs façons. Nous avons tout d'abord effectué une régression PLS en utilisant les paramètres instrumentaux qui sont ressortis de la modélisation par la régression multiple pas à pas. Une deuxième régression PLS a été réalisée en sélectionnant les 27 paramètres instrumentaux conservés. Cette modélisation n'avait que pour unique objectif d'analyser l'importance de chaque variable dans la projection (VIP=Variable Importance in Projection). Ces valeurs VIP indiquent la pertinence de chaque variable instrumentale pour la prédiction des valeurs du descripteur à travers les x facteurs retenus (Tenenhaus, 1998). La VIP nous permet de hiérarchiser les variables selon leur pouvoir explicatif sur les variables cibles. Plus la valeur est grande, plus la variable est intéressante. Nous avons choisi de considérer seulement les variables pour lesquelles VIP ≥ 1. Différentes régressions PLS ont ensuite été effectuées en choisissant les variables ayant les VIP les plus importants, l'objectif étant de maximiser le coefficient de détermination R^2 et minimiser l'erreur RMSE, tout en gardant un maximum de 4 variables dans la prédiction. Les meilleurs modèles obtenus pour chaque descripteur sont détaillés dans la publication 4 ci-après.

3. Prédiction des propriétés sensorielles de texture par des mesures instrumentales : Publication 4

Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 124 (2013) 21–31

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemolab

Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements

Laura Gilbert, Géraldine Savary *, Michel Grisel, Céline Picard

Université du Havre, URCOM, EA 3221, FR CNRS 3038, 25, rue Philippe Lebon B.P. 540, 76058 Le Havre cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 19 July 2012
Received in revised form 4 March 2013
Accepted 6 March 2013
Available online 15 March 2013

Keywords:
Rheology
Texture analysis
Creams
Texturing agents
Prediction
Sensory

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate how instrumental measurements could predict the sensory texture of cosmetic emulsions. Eight oil-in-water emulsions, only varying by their polymeric constituent and one "control" emulsion without any polymer were formulated for this purpose. Six texture attributes were selected and precisely defined, with accurate sensory evaluation procedures and notation scales, using the Spectrum™ Descriptive Analysis method; these were *Gloss*, *Integrity of Shape*, *Penetration Force*, *Compression Force*, *Stringiness* and *Difficulty of Spreading*. Besides, an extensive rheological characterization of the creams was carried out, including flow, creep and oscillation tests. In addition, an instrumental textural characterization of the emulsions was performed using a texture analyzer, with different tests of penetration, compression, extrusion, stretching and spreadability. The gloss was also measured on emulsion films using a gloss meter. Predictive models were developed using linear simple, linear multiple and Partial Least Square (PLS) regressions. Univariate analysis showed that *Gloss*, *Compression Force* and *Difficulty of Spreading* were very well predicted by imitative instrumental measurements ($R^2 = 0.994$, 0.961 and 0.968, respectively). Several good calibration models were built for each of the three other attributes ($R^2_{adjusted} > 0.914$). Five commercial cosmetic emulsions were then instrumentally and sensory assessed to test the robustness of each calibration model and cross-validation was used to evaluate their predictability. *Stringiness* was finally very well predicted by the breaking length of filament, resulting from the imitative test of the sensory protocol (Ratio of Performance to Deviation (RPD) = 3.25); whereas *Integrity of Shape* and *Penetration Force* were very well predicted by a combination of rheological and textural parameters (RPD = 3.62 and 2.90, respectively).

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the objectives of the research in cosmetic are obviously to create products always more innovative and more successful, and above all to perfectly come up to the sensory expectations of consumers. Indeed, consumers generally choose a cosmetic cream for its functions, or its promise of efficiency, but are mostly seduced by the pleasure it brings to them, especially in terms of texture. As a consequence, over the last few decades, the sensory analysis has extensively been developed and used to describe and quantify texture characteristics of cosmetic products [1–4]. Two sensory evaluation methods, namely the Quantitative Descriptive Analysis [5] and the Spectrum™ Descriptive Analysis (SDA) method [6], were successfully proved to be valid and reliable tools for descriptive studies of skin feel properties. However, these methods need trained panel and are therefore time-consuming and consequently expensive. Thus, relating sensory evaluations to instrumental measurements represent a huge challenge, not only as it would enable a considerable gain of time and money, but also as it would make the work of formulators much easier. Surprisingly, the number of studies devoted to finding a correlation between instrumental and sensory properties of cosmetic products still remains limited and most of the reported ones only highlight a basic proportionality between sensory and instrumental parameters. This proportionality is usually not clearly expressed by a predictive model and no validation step is performed, thus leading to a limited reliability for the prediction of skin feel properties.

Among the different methods available, the rheology of cosmetic emulsions has been widely studied [7–9] because of the precious information given when studying the products flow behavior, and also as many textural properties can be linked to rheological characteristics.

Over the last thirty years, different studies were reported, trying to find specific relationships between various skin feel attributes and rheology. Brummer and Godersky [10,11] divided the skin feeling in two distinct parts: a primary skin feeling, correlated with the yield stress and the dynamic viscosity, and a secondary skin feeling, correlated with the stationary viscosity for the rate of shear at the end of application onto the skin (approximately 500 s^{-1} for creams and 5000 s^{-1} for lotions).

Wang et al. [12] studied, in 1999, 12 prototype moisturizing creams, only varying by their polymeric constituent and their concentration. 14 sensory attributes, corresponding to the pick-up, rub-out

* Corresponding author. Tel.: +33 232 744399; fax: +33 232 744391.
E-mail address: geraldine.savary@univ-lehavre.fr (G. Savary).

0169-7439/$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.03.002

and after-feel evaluation phases, were scored and rheological properties (i.e. elastic and viscous moduli) at different frequencies were measured for each of the 12 creams. After analyzing the results by Stevens' equation [13] (power law linking the intensity of a sensory attribute to a physical property), the authors did however not evidence a link between the product's viscoelastic properties and the sensory scores of the cream.

Dimuzio et al. [14] and Wortel et al. [15] used the same methodology to describe and predict skin sensory attributes by using rheological measurements. They used various rheological techniques (flow, creep and oscillatory tests) and the SDA method to assess the emulsion sensory properties. Wortel et al. used multivariate methods and determined that cohesiveness could be well described by the combination of yield stress and dynamic viscosity. The validation of the model gave an error similar to the one corresponding to the calibration model, implying a good reliability of the prediction model. In addition, Dimuzio et al. were able to highlight a number of interesting correlations, heretofore unreported in the literature, by using univariate and multivariate techniques for correlation and regression analyses. Three of the five correlations involved multiple variables, each of these three incorporating data derived from the creep analysis (relaxation time, equilibrium compliance and minimum recovery strain).

Lastly, Stern et al. [16–18] investigated the relations between rheological and sensory characteristics of distinct cosmetic emulsions, namely creams [16] and lotions [17], representing W/O as well as O/W emulsion types. A high number of significant correlations ($P = 0.05$) were found between both, but they were actually not sufficient to allow a good sensory perception prediction. However, Moravkova and Stern [18] studied in 2011 a larger set of cosmetic emulsions combining both lotions and creams (O/W and W/O type). 46% of the relationships between rheological and sensory characteristics were statistically significant ($P = 0.05$), and a high correlation coefficient ($r = 0.91$) was obtained between the apparent viscosity at low shear rate ($10\ s^{-1}$) and the sensory attribute "how difficult is to pour the lotion from a bottle", thus signifying that the relationship was reliable enough to predict the sensory attribute by the rheological measurement. The other correlations were significant but insufficient to predict sensory properties correctly.

However, few studies tried to investigate other instrumental techniques to correlate with specific skin feel attributes. Wiechers [19] and Parente et al. [20] were interested in emollients, ingredients particularly involved in the skin moisturization. Wiechers compared instrumental measurements of skin moisturization after application of emollients and emulsifiers on the skin, using both a corneometer and sensory evaluation. Surprisingly, he observed a lack of correlation between hydration levels measured for the skin and the sensory assessment. Parente et al. studied physicochemical and sensory properties of eight emollients. The authors showed that Partial Least Square regression (PLS) reliably allowed predicting sensory perception by instrumental measurements, but unfortunately no predictive equation was given in the article.

Other studies investigated friction changes induced by hydration after emollient application, by using a portable friction meter, in order to establish correlation with perceived skin feel [21,22]. These works showed that friction instrumental measurements may be related to the evaluation of the sensory after feel as described with attributes such as greasiness, slipperiness, or amount of residue.

Some conclusions can be drawn from this overview of the data available in the literature: i) very few of the studies reported lead to simple and efficient correlations between instrumental and sensory characteristics; ii) it appears that the best correlations, allowing good predictions, were reported by using multivariate analyses [14,15,20]; and iii) the whole conclusions clearly indicate that rheological analyses may not be sufficient to fully predict sensory texture perceptions in the cosmetic domain [12,16].

Based on these limitations when only considering the field of cosmetics, it is obvious that new correlation strategies may be inspired from other industrial fields such as the food science. In this last domain, relationships between sensory and instrumental properties were investigated through numerous studies, and in particular through the physical characterization, especially by using instrumental texture analysis. As for instance, Meullenet et al. [23] used an imitative texture test (the Bi-cyclical Instrument for Texture Evaluation attached to an Instron Universal Testing Machine) to predict sensory cohesiveness and chewiness of various food products. They were successful to develop an imitative test to simulate the chewing motion and to extract different parameters that give satisfactory univariate and multivariate nonlinear models to predict four sensory attributes. Some authors used instrumental texture analysis as a complement to rheological techniques to underline correlations between sensory and instrumental properties, like Aime et al. [24], who studied vanilla ice cream products, or Brighenti et al. [25], who studied US cheese creams.

The aim of the present work was therefore to characterize the texture of cosmetic emulsions (O/W), so as to study the correlations between sensory and instrumental properties in order to set up a precise and valid predictive tool of several sensory texture attributes. The study was focused on O/W emulsions, specially developed at the laboratory scale, each owing identical overall formulae but differing only by the texturing agent incorporated. Additionally to sensory evaluation, emulsions were characterized by various rheological tests and also by a broad range of instrumental texture measurements. The results were statistically analyzed in a methodological way. Univariate and multivariate correlations and different types of regressions were applied to build good predictive models. The calibration models were then tested using the k-fold cross-validation method with commercial products, to make sure of their reliability and their accuracy in the prediction of textural sensory properties. The present work allowed developing a series of models correlating instrumental and sensory properties; these models give efficient prediction for a range of sensory attributes on the basis of emulsion physical properties.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Eight O/W emulsions, as typical cosmetic creams, were prepared (composition given in Table 1), each only varying by the texturing agent added. The hydrophilic polymers used, each one incorporated

Table 1
List of ingredients used for the oil-in-water emulsion formulations.

	Ingredients (INCI name)	Suppliers	Content (%, w/w)
Aqueous phase	Distilled water		79.5
	Butylene glycol	Acros Organics	4
	Polymer	(See Table 2)	1
Oil phase	Dimethicone	Dow Corning	1
	Steareth 2	Croda	3
	Steareth 21	Croda	2
	Isohexadecane	IMCD	7
	Paraffin	Baerlocher France	1.5
	Stearic acid	Croda	0.5
Preservative	Phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben	Jan Dekker International	0.5

at a concentration of 1% w/w in the emulsion, are listed in Table 2. In order to clarify the discussion, polymers are identified by a code given in the same table. In addition, an O/W emulsion without any texturing agent was prepared and used as a reference in order to assess the contribution of each polymer on the final texture properties of the emulsions. The emulsions were prepared by the following process steps. The ingredients of the oil phase (given in Table 1) were mixed at 75 °C under mechanical stirring. In the same time, except for the carob and the carbomer ones, the polymer was predispersed in butylene glycol at room temperature under manual stirring using spatula, in order to separate each polymer grain from the other one to ensure its complete hydration once added to the emulsion. The carob needed to be primarily hydrated in water at 80 °C during 2 h, while the carbomer was directly added in the water prior to emulsification and before swelling by pH adjustment. The oil phase was then added to the distilled water at 75 °C under mechanical stirring (Turbotest VMI®, 400 rpm) for 1 min. The emulsion was then homogenized at 11,000 rpm during one additional minute using a T25 Digital Ultra-Turrax IKA® equipped with the dispersing element S25N-25F (rotor-stator turbine). Finally, each emulsion was continuously stirred using a Turbotest apparatus, until it cooled down to 30 °C. The polymer, when it was predispersed in butylene glycol, was incorporated in the emulsion still under stirring, whereas the base triethanolamine (TEA) was added to the emulsion containing the carbomer to reach a final TEA/carbomer ratio of 1:1 in the preparation. Finally, preservative and water loss were added and the emulsions were kept under stirring during 15 additional minutes at room temperature.

Emulsions were then stored at 4 °C. Their stability over time was checked by microbiological and rheological measurements (results not shown) prior to sensory analysis. Samples were placed at room temperature (22 °C ± 1 °C) 2 h before evaluation.

5 commercial products, either O/W or W/O emulsions, were used for the cross-validation of established predictive models. Their commercial name, application and code used in the study are presented in Table 3.

Table 3
Names, codes and applications for the commercial products used.

Commercial name	Code	Application
Dove nourishing hand cream with shea butter	Dove	Hand cream O/W emulsion
Le Petit Marseillais nourishing hand cream	LPM	Hand cream O/W emulsion
La Roche-Posay Toleriane	LRP	Make-up remover O/W emulsion
Lysaskin Atolys	Lysaskin	Moisturizing W/O emulsion for atopic skins
Nuxe Bio Beaute high nutrition body lotion with natural cold cream	Nuxe	Body lotion O/W emulsion

2.2. Methods

2.2.1. Sensory analysis

As said in the Introduction, two main different techniques are used to perform describing testing. On the one hand, the Quantitative Descriptive Analysis (QDA), developed by Stone et al. [5], is based on the ability of panelists to verbalize their perceptions in a reliable manner, by performing an intensive training; on the other hand, the Spectrum™ Descriptive Analysis (SDA) method [6,26], provides an accurate sensory description of products by rating each attribute on absolute or universal scales. This last method allows the comparison of relative intensities obtained for each attribute within a product or among products. Besides, this method consists of using a qualitative and quantitative frame of physical references, thus sharply reducing the panel variability [27]. The SDA method differs from the QDA in that it yields a more technical profile [26]. Indeed, the terminology is developed and described by a panel that has been exposed to the underlying technical principles of each modality to be described. The panel needs for example to understand what are the tactile effects of rheology and mechanical characteristics. Given the objective of the study being to develop a predictive tool of sensory texture properties using instrumental measurements, the Spectrum™ Descriptive Analysis method was selected for the present work as being more appropriate to develop the terminology and provide the sensory profile of the products.

Based on the literature [1–3,28], the different skin feel attributes were selected to properly discriminate the creams on three distinct stages of evaluation: appearance, pick-up, and rub out. These attributes were *Gloss*, *Integrity of Shape*, *Penetration Force*, *Compression Force*, *Stringiness*, and *Difficulty of Spreading*. Strict definitions and evaluation procedures were defined by taking into account both the inherent physical principles and the selected protocols for the instrumental characterization. Except for the evaluation of the *Stringiness* being a length measurement in mm, a 0–9 scale was used and a list of commercial finished products was carefully chosen to define at least three scale points for each of the other attributes, thus permitting to reach data with a low variability. More details of the terminology development are available in Gilbert et al. [29]. Definition and evaluation procedure for each attribute are summed up in Table 4.

Sixteen female panelists (ages 25–50) were selected among volunteers from Le Havre University's employees, for their motivation, and their ability to describe and rate selected skin feel properties. The evaluation was performed one attribute after another, in a sensory laboratory composed of sixteen individual booths. Each sample was assigned a random three-digit code and presented in a 5 mL jar. The order of presentation of the samples was changed every session to avoid a bias in rating scores. Each attribute's evaluation was preceded by one or two training sessions. References were at panelist's disposal at each session. The training period was not carried out in a single time, but attribute after attribute. For each attribute, once all the panelists were well-trained, each of them evaluated the nine products two times before focusing on another attribute. Following this procedure greatly reduced the training time necessary for the whole study. Besides, each session lasted around 30 min and only four to six products could be measured in one day, except the *Gloss*, for which the nine creams were evaluated in one session. Thus, training and data collection, including two replicates, corresponded to a total of 26 sessions, spread out four months, at a frequency of two sessions a week.

Table 2
INCI names, codes and suppliers for the list of polymers used.

INCI name	Code	Supplier
Ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer	AADMT-co-VP	Clariant
Ceratonia siliqua gum	Carob	Degussa
Hydroxyethyl cellulose	HE cellulose	Hercules
Hydroxypropyl guar	HP guar	Rhodia
Hydroxypropyl methyl cellulose	HPM cellulose	Dow Chemical
Laureth-7, C13-14 isoparaffin, polyacrylamide	PA	Seppic
Carbomer	PAA	Lubrizol
Xanthan gum	Xanthan	Rhodia

2.2.2. Instrumental analyses

2.2.2.1. Gloss measurement. A glossmeter microgloss 60° from BYK® was used to measure the specular reflection of emulsions at a 60°

Table 4
Definitions and protocols used for the evaluation of the six attributes.

Phase	Attribute	Definition	Protocol
Appearance	Gloss	Amount of reflected light from product	Turn on light of the box; hold the 5 mL jar full of cream 30 cm from light source; tilt it to catch reflection and evaluate gloss
	Integrity of Shape	Degree to which product holds the given shape	Using Microman® M250 GILSON, dispense 200 μL of product in a gentle spiral shape in a black 7 mL weighing dish. During deposit and up to 10 s after, examine product shape evolution. Then, evaluate integrity of shape
Pick-up	Penetration Force	Force required to penetrate forefinger into product	Place forefinger above the 5 mL container full of cream. Closing eyes plunge forefinger slowly into the cream, up to touch the bottom. Evaluate penetration force
	Compression Force	Force required to fully compress product between thumb and forefinger	Using Microman® M250 GILSON deliver 100 μL of product on tip of thumb. Compress product slowly between thumb and forefinger one time. Evaluate compression force
	Stringiness	Degree to which product strings	Using Microman® M250 GILSON deliver 100 μL of product on tip of thumb. Place thumb horizontally at eye level, with a ruler placed vertically behind the thumb, the graduation 0 at cream level. Compress and spread fingers 10 times at a rate of two compressions per second (use a metronome set to mark time). Measure the maximum length of filament obtained in millimeters; this is the stringiness evaluation
Rub-out	Difficulty of Spreading	Force required to move product over skin	Use a skin pen to make 2 lines on inner surface of forearm at 6 and 12 cm of crook of elbow. Using Microman® M250 GILSON deliver 50 μL of product on the line nearest the crook of elbow. Using forefinger tipped push product from first to second line, by adapting force for product to reach second line. Evaluate difficulty of spreading

angle. The measurement results were related to the amount of reflected light from a black glass standard with a defined refractive index. The measurement value for this defined standard was equal to 100 gloss units (calibration). Films of a 200 μm cream's thickness were made using a film applicator. Three measurements on each film and three different films were measured for each cream. Data were averaged on the nine values for each cream.

2.2.2.2. Rheological analysis. All rheological tests were performed with an AR 2000 rheometer (TA Instruments) at 25 °C. Measurements were made in triplicate and a fresh sample was loaded for each run. A solvent trap was used to prevent solvent evaporation during measurements. Samples were allowed to relax and acclimatize at least 2 min after loading, before measurement.

Flow tests were carried out using a cone-plate PMMA device (0°59′ cone angle, 40 mm diameter, 27 μm gap). The flow properties were obtained by recording shear stress and viscosity values when shearing the samples at increasing shear rates ranging from 0.01 to 1000 s^{-1} for 150 s. Characteristic parameters, especially values of viscosity and shear stress at low, medium and high shear rates were collected.

Oscillations strain sweep tests were carried out at a frequency of 1 $rad.s^{-1}$ from 0.01 to 100% of strain, using a 4° cone-plate PMMA device (40 mm diameter, 130 μm gap). Parameters including elastic and viscous moduli (G′ and G″, respectively), and tan δ on the linear viscoelastic domain (LVD), critical strain and stress, corresponding to the cross-over point of G′ and G″ were collected from the oscillation curves for each cream.

Creep-recovery measurements were performed by recording the time-dependent strain as the creep curve. For each cream, a shear stress chosen as corresponding to the half of the strain limit of the LVD as evidenced by oscillatory strain sweep, was applied during 2 min. The strain recovery upon cancellation of shear stress was recorded for 15 min.

Furthermore, an additional protocol mixing oscillatory and flow test was carried out in three steps: a first time sweep of 10 min was performed at 0.5% strain and 1 $rad.s^{-1}$ in order to remain within the linearity limits of viscoelasticity, followed by a shear rate sweep from 0.01 to 100 s^{-1} during 2 min. A second time sweep was then run at 0.5% strain and 1 $rad.s^{-1}$ for 10 min. Different relaxation times were recorded.

A total of 27 rheological parameters were finally collected, characterizing each emulsion at rest and under different shear solicitations.

2.2.2.3. Texture analysis. An extensive texture analysis was performed on creams using a Texture Analyzer TA.XTplus, by applying conventional tests of penetration, compression, and extrusion, and also by setting up additional tests, specifically designed to be well-adapted to the developed sensory protocols. All measurements were run at room temperature with a load cell of 5 kg, and in triplicate.

A penetration test was carried out with the cylindrical probe P/35 (35 mm diameter, aluminum). Creams were loaded in polypropylene pots (500 mL, diameter 90 mm) on a 25 mm height. The probe penetrated the product at a constant speed of 5 mm/s to a distance of 15 mm, and then returned to its start position. Different texture parameters were collected from the curve force = f(time), as notably the maximum and minimum recorded forces, and the positive and negative areas under the curve. The maximum force was the point at which the probe was at its maximum penetration depth, whereas the positive area (under the curve) corresponded to the total work of penetration.

A compression test was carried out with the same cylindrical probe P/35. An amount of 1 mL of product was delivered on the base using a Microman® M250 GILSON. The probe compressed the product at a constant speed of 1 mm/s, up to a 0.5 mm gap between the probe and the base, and then returned to its start position. Different compression parameters were collected from the curves, as the maximum compression force and the positive area corresponding to the total work of compression.

An extrusion test was carried out with a compression disc of 45 mm diameter in a 180 mL container (50 mm diameter) filled of cream on 45 mm height. The probe compressed and extruded the product up and around the edge of the disc at a constant speed test of 1 mm/s to a distance of 30 mm, and then returned to its start position. Different extrusion parameters were collected, as characteristic forces and areas.

In addition, a compression/stretching test was carried out with the cylindrical probe P/0.5R (1/2 in. diameter, Radius Edge BS: 757 and ISO: 9665 Gelatine Bloom Cylinder probe, Delrin). 100 μL of product was delivered on the base using a Microman® M250 GILSON. The probe compressed the product up to a gap of 0.8 mm between the probe and the base (such that the fluid shape was a short circular cylinder in total contact with the down surface of the probe), then stretched it at a constant speed of 40 mm/s. The filament stretching was monitored with a camera to identify the break point of the filament in order to measure its breaking length.

Furthermore, a spreadability test using a friction rig was performed in order to characterize spreading properties for the different emulsions. A propylene sheet recovered a plate and 200 μL

of product was delivered on a PMMA plate (Helioplate® HD2, 50 mm × 50 mm). The plate surmounted by a sled (207.9 g, 62 mm length) was then pulled across the polypropylene sheet at a constant speed of 3 mm/s to a distance of 120 mm and the force measured. The product was delivered on the PMMA plate by making four parallel lines, of 50 μL each one, centered on the plate in a square of 2 cm length, in the direction of the pulling movement. The area under the curve corresponding to the work of PMMA plate displacement was collected for each cream.

Finally, a total of 16 texture parameters were gathered for each emulsion.

2.2.3. Statistical analysis

The statistical analyses of collected data for the nine O/W prepared emulsions were performed using XLSTAT software from Addinsoft (version 2012.1.01). A two-way analysis of variance (ANOVA) with interaction was applied to the sensory data to determine the discriminating attributes and to investigate the performance of the panel. The two cross factors were products and assessors. When significant differences were revealed between products ($P < 0.05$), mean intensities were compared using the Tukey multiple comparison test to form different groups of products.

Principal Component Analysis (PCA) was used on instrumental data, before developing the predictive models, to show which instrumental parameter contained unique information and which properties were related, in order to reduce the number of instrumental parameters.

A logarithmic transformation of all instrumental and sensory data was made to highlight significant correlations between both types.

Pearson's correlation coefficients were calculated between sensory and instrumental data, logarithmically transformed or not, to highlight significant correlations ($P = 0.05$) between both types of data. Linear, stepwise multilinear and Partial Least Square [30] regressions were performed on averaged data, logarithmically transformed or not, to build predictive models. Linear models were directly based on the best Pearson's correlation coefficients, whereas stepwise multilinear and PLS regressions were performed by maximizing the adjusted coefficient of determination $R^2_{adjusted}$ and minimizing the Root Mean Square Error of the model (RMSE). PLS analyses were performed for each sensory attribute separately. All instrumental and sensory data, measured on different scales, were standardized to have the same variance.

A 5-fold cross-validation was then carried out to validate the predictive models. The instrumental and sensory evaluations of the 5 commercial products (description in Table 3) were included in the calibration and validation sets. The data set of the 14 products was therefore randomly divided into 5 segments, each one including 2 or 3 samples. One subsample was retained as the validation set for testing the model, and the remaining 4 subsamples were used as the calibration set to develop the predictive model. The cross-validation process was then repeated 5 times, with each of the 5 subsamples used exactly once as the validation data set. The adjusted coefficient of determination of the calibration ($R^2_{adjusted}$), the Root Mean Square Error of calibration ($RMSE_{cal}$), the Root Mean Square Error of validation (RMSECV) and the Ratio of Prediction to Deviation (RPD, standard deviation/RMSECV) were used to evaluate the calibrations. The RPD describes the accuracy of the developed predictive model. RPD below 1.5 corresponds to unreliable results, while between 1.5 and 2.0, the model can only distinguish products having high and low values. Between 2.0 and 2.5, the model is useful to give crude quantitative predictions and from 2.5 to 3.0, the quantitative prediction ability is good. Above 3.0, the prediction error is reduced by a factor of more than three and the prediction model is excellent [31–33].

3. Results and discussion

3.1. Sensory analysis

A sensory characterization of the texture was carried out on the 9 O/W emulsions prepared with different polymers. Six attributes were selected to well discriminate their texture. First, a product × assessor ANOVA with interaction was conducted on each attribute to assess the performance of the panel. The analyses showed that the effects of the repetition and the interaction product × assessor were not significant at a 10% level ($0.17 < P < 0.89$), proving that a consensus among panelists was reached for each attribute; panelists were reproducible in their judgment and the panel was repeatable. In addition, the products were highly significantly discriminated for all sensory attributes ($P < 0.0001$). In order to develop reliable predictive models of the sensory texture perception, selecting the attributes, allowing to well differentiate the products, was of primary importance. The highly significant product effect ($P < 0.0001$) obtained for each sensory attribute confirms the choice of the 6 attributes for the texture profile development and the specific contribution of each polymer to the texture of the emulsion. More details about the ANOVA results are available in Gilbert et al. [29]. Table 5 summarizes the mean intensity scores (averaged over the panelists and the repetitions), associated with their standard deviations (SD) and Tukey's groups for the nine O/W emulsions. Even if the product effect is highly significant for each attribute, major differences can be observed depending on the attribute. As an example for the attribute *Gloss*, there is only one cream (PAA) very little shiny, one another having a medium intensity (AADMT-co-VP) and the seven other ones being very glossy. For the five other attributes, creams exhibit quite well differentiated behaviors. For instance, seven distinct groups were distinguished based on the Tukey's test for the attribute *Stringiness*, thus showing a great diversity of products for this attribute with lengths of filament ranging from 5.3 mm for the PAA and AADMT-co-VP emulsions to 41.3 mm for the Xanthan one. Then, the attributes *Integrity of Shape*, *Penetration Force* and *Compression Force* showed about the same rating of products, with PAA, AADMT-co-VP and PA creams having the highest intensities, HPM cellulose and control ones the lowest, all the other emulsions having intermediate intensities.

As a result, the sensory analysis made possible to obtain the accurate properties of the 9 prepared emulsions according to 6 texture attributes. These collected data were then related to instrumental measurements.

3.2. Setting of the predictive models

The instrumental analyses allowed obtaining 27 rheological and 16 textural parameters characterizing the behaviors of each emulsion, under different solicitations. A PCA was then performed on all instrumental parameters to visualize similarities and differences between instrumental parameters. It enabled to see which data contained unique information and which properties were related in order to reduce the number of instrumental characteristics and to get a better overview. The first two principal components accounted for 88.5% of the total variance (78.8% and 9.7% for PC1 and PC2, respectively). The loading plot of the variables presented in Fig. 1 showed that most of the vectors of the variables are well represented, close to the correlation circle. For clarity, rheological parameters were numbered R1,…,Rn and textural parameters T1,…,Tm, except some which will be implied in the different predictive models, as this will be shown thereafter. Those particular ones are described in Table 6. As can be seen in Fig. 1, the first principal component PC1 is related to all textural parameters, except Stretch-length, and to all rheological parameters related to a viscosity or a force. These high correlations are due to the big difference of viscosity and consistency between the products. PC1 could thus be assimilated to a new

Table 5
Average score (±standard deviation) of the panelists on each attribute for the 14 emulsions (formulated and commercial products).

Product	Gloss	Integrity of Shape	Penetration Force	Compression Force	Stringiness	Difficulty of Spreading
	Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD	Mean ± SD
AADMT-co-VP	4.3 ± 1.21^{c}	8.1 ± 0.33^{ab}	8.0 ± 0.42^{a}	7.7 ± 0.44^{a}	5.3 ± 1.46^{g}	6.7 ± 1.08^{b}
PAA	1.8 ± 0.80^{d}	8.6 ± 0.35^{a}	8.3 ± 0.38^{a}	8.3 ± 0.48^{a}	5.3 ± 2.48^{g}	7.8 ± 0.86^{a}
Carob	7.7 ± 0.92^{ab}	3.3 ± 1.23^{d}	5.4 ± 1.03^{c}	4.7 ± 1.09^{c}	15.5 ± 5.48^{e}	3.3 ± 1.18^{c}
Control	7.7 ± 0.63^{ab}	2.6 ± 1.14^{d}	2.4 ± 0.86^{e}	1.8 ± 0.77^{f}	12.0 ± 2.44^{f}	1.0 ± 0.89^{e}
HP guar	7.4 ± 0.93^{ab}	2.6 ± 1.06^{d}	3.7 ± 0.99^{d}	3.4 ± 1.55^{e}	36.3 ± 4.33^{b}	2.0 ± 0.89^{d}
HPM cellulose	7.4 ± 1.11^{ab}	1.4 ± 0.45^{e}	2.8 ± 0.96^{e}	2.5 ± 1.29^{f}	20.3 ± 3.53^{d}	2.4 ± 1.17^{d}
HE cellulose	7.7 ± 0.84^{a}	3.1 ± 1.27^{d}	3.9 ± 1.07^{d}	4.5 ± 1.43^{cd}	31.7 ± 4.51^{c}	2.1 ± 0.80^{d}
Xanthan	7.6 ± 0.81^{ab}	4.1 ± 1.25^{c}	3.7 ± 1.08^{d}	3.8 ± 1.49^{de}	41.3 ± 5.65^{a}	1.7 ± 1.00^{de}
PA	7.0 ± 1.09^{b}	7.5 ± 0.59^{b}	6.6 ± 0.55^{b}	5.6 ± 1.52^{b}	6.9 ± 2.10^{g}	3.9 ± 1.09^{c}
Dove		5.3 ± 0.64	7.0 ± 0.67		25.5 ± 5.79	
LPM		7.4 ± 0.51	7.5 ± 0.43		11.4 ± 3.45	
LRP		1.8 ± 0.68	3.6 ± 0.60		3.2 ± 1.59	
Lysaskin		5.9 ± 1.11	5.6 ± 0.67		13.2 ± 4.50	
Nuxe		5.2 ± 1.14	6.3 ± 0.68		6.3 ± 3.17	

$^{a-g}$Means with the same letter in one column indicate that the corresponding products are not significantly different for the considered attribute ($P < 0.05$).

axis representing firmness or consistency. For the instrumental parameters highly correlated to PC1, it has been decided to keep only one or two parameters for each type of test. As an example, for the compression test performed using the texture analyzer, the different parameters gathered from the curves were all correlated (positive and negative areas under the curve, maximum and minimum forces…). We decided to keep only, the positive area as this parameter could be considered approaching the sensory procedure to evaluate the *Compression Force*.

The reduced set of instrumental data was then compared to each sensory attribute to establish the predictive models. Table 6 presents the most relevant instrumental parameters which were implied in the prediction of the six sensory attributes (regression results hereafter), with their mean and range summed up in Table 7.

First, the Pearson's correlation coefficients (R_p) were calculated between both data to establish if one instrumental parameter could well predict one sensory attribute. In addition, we may expect that the relationship between in vivo sensory perception of texture and the rheological or textural parameters is not necessary linear. In fact, psychophysics is the science investigating the relationship between physical stimuli and the sensations and perceptions they affect. Three models, describing the relationship between a sensory perception (S) and a physical stimulus (I) have been established and used by different authors; they are either linear, or semi-logarithmic or logarithmic. The linear one is the following:

$$S = a_0 + a_1 \times I.$$

Fechner [34], a German psycho-physicist, proposed in 1860 a logarithmic model linking a sensory perception to a physical stimulus, expressed as follows:

$$S = a_0 + a_1 \times \log(I).$$

Whereas Stevens [13], an American psycho-physicist, advocated in 1957 the use of another model: a linear relationship between the

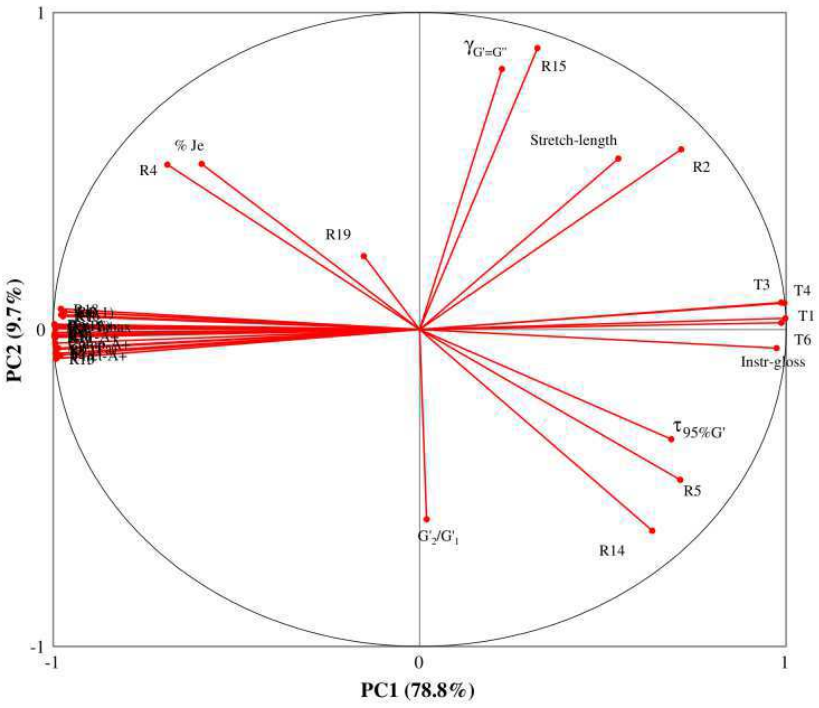


Fig. 1. PCA loading plot of the instrumental variables.

Table 6
Selected parameters with the instrumental measurements in which they were obtained.

Type of measurement	Selected parameter	Description
Gloss	Instr-gloss	Gloss measured by specular reflection
Flow	$\eta(0.1\ s^{-1})$	Viscosity at $0.1\ s^{-1}$
	$\sigma(1\ s^{-1})$	Shear stress at $1\ s^{-1}$
Oscillation strain sweep	G'	Elastic modulus in the LVD
	G''	Viscous modulus in the LVD
	$\gamma_{G'=G''}$	Strain at cross-over point of G' and G''
	σ_{creep}	Stress for which strain is half of the strain limit of the LVD
Creep-recovery	$\%\ J_E$	Elastic compliance in %
Oscillation time sweep/flow/oscillation time sweep	$\tau_{95\%G'}$	Relaxation time obtained during the first time sweep (time for which G' reaches 95% of its final value at the end of the time sweep)
	G_2'/G_1'	Ratio of the final values of G' of the second to the first time sweeps at equilibrium
Penetration	Pen-F_{max}	Maximum force at the end of the penetration into product
	Pen-A_+	Area under the curve force = f(time) corresponding to the work of penetration
Compression	Comp-A_+	Area under the curve force = f(time) corresponding to the work of compression
Extrusion	Extr-A_+	Area under the curve force = f(time) corresponding to the work of extrusion
Stretching	Stretch-length	Breaking length of the filament
Spreadability	Frict-A_+	Area under the curve force = f(time) corresponding to the work of friction

logarithms of both the sensory perception and the physical stimulus, expressed as the following power law:

$$S = a_0 \times (I)^n.$$

These different models were widely used with effectiveness in the field of olfaction [35] and for the evaluation of food texture during mastication [36]. Concerning the texture of cosmetics during application, the literature does not present the features of the relationship existing between in vivo sensory perception and instrumental characterization.

Therefore, a logarithmic transformation of all instrumental and sensory data was made.

3.2.1. Predicting sensory attributes using univariate correlation

Four correlation matrices (lin/lin, lin/log, log/log and log/lin correlations) computing the Pearson's correlation coefficients between all transformed and nontransformed mean sensory textural ratings and instrumental parameters were calculated. Table 8 summarizes for each sensory attribute its best correlation with an instrumental parameter, based on the highest values of Pearson's correlation coefficients obtained. It appeared that the use of data transformation (i.e. Fechner or Stevens type) showed improved correlations over those reported for untransformed data. In fact, all best correlations were obtained between sensory data and the logarithms of instrumental data (i.e. the Fechner model), except for the attribute *Gloss*, for which the correlation between the logarithm of both sensory and instrumental *Gloss* showed an improvement over the semi-logarithmic or the simple linear correlation. The R_p of 0.998 showed a quasi-perfect prediction of the sensory attribute *Gloss* by measuring the specular reflection in a fixed direction of the nine O/W prepared emulsions. Besides, the attributes *Penetration Force*, *Compression Force*, *Stringiness* and *Difficulty of Spreading* were also each one highly significantly ($P < 0.0001$) correlated to a texture parameter resulting from an imitative test of each sensory protocol, performed with the texture analyzer TA.XTplus. This is in agreement with the assumption of Szczesniak [37] about food texture characterization, which already indicated in 1968 that imitative tests should have the most consistent correlations with sensory evaluation. In addition, *Integrity of Shape* was highly significantly correlated to a rheological parameter ($R_p = 0.974$), resulting from a strain sweep test: the stress for which strain is half of the strain limit of the LVD. This correlation is coherent, since this stress corresponds to a force not affecting the structure of a product; so the higher this stress is, the more the product holds its shape.

Linear simple regressions were performed on each sensory attribute, based on the best Pearson's correlation coefficients. However one of the limitations for the use of the simple linear regression is that it does not take into account the possible covariance between the rest of the variables. Multivariate methods, widely used in the food industry and well described [30], can be much more powerful and were thus also performed on our data.

3.2.2. Predicting sensory attributes using multivariate correlation

Stepwise linear and PLS regressions were carried out, with two criterions to respect: having a $R^2_{adjusted}$ superior to 0.90, and a number of instrumental parameters for the regression inferior or equal to 4. Indeed, all linear simple regressions presented in Table 8 had highly significant Pearson's correlation coefficients; it has therefore been decided to keep multivariate models showing at least the same or even better prediction accuracy than univariate models. In addition, predictive models having a value of R^2 above 0.91 are considered to be excellent [38]. That is why this value was fixed for the R^2, so that selected multivariate regressions might rival with established univariate models. Besides, the maximum

Table 7
Summary statistics of the instrumental parameters assessed for the 9 O/W formulated emulsions.

Parameter	Mean	Range
Instr-gloss	47.6	6.3–61.1
σ_{creep} (Pa)	3.7	0.3–19.0
$\%\ J_E$	79.9	70.1–88.1
$\eta(0.1\ s^{-1})$ (Pa.s)	198.3	42.4–748.2
$\sigma(1\ s^{-1})$ (Pa)	47.3	9.8–166.4
G' (Pa)	459.4	46.6–1841.0
G'' (Pa)	106.5	17.6–335.8
$\gamma_{G'=G''}$ (%)	31.3	6.7–123.8
$\tau_{95\%G'}$ (s)	171.9	37.0–296.5
G_2'/G_1'	0.7	0.5–1.0
Pen-F_{max} (g.s)	132.9	32.0–523.1
Pen-A_+ (g.s)	241.3	53.5–925.0
Comp-A_+ (g.s)	329.0	57.1–1178.2
Extr-A_+ (g.s)	10,758.3	2111.0–41,319.1
Frict-A_+ (g.s)	913.4	552.5–1643.4
Stretch-length (mm)	19.1	10.2–40.9

Table 8
Best Pearson's correlation coefficient (R_p) obtained with an instrumental parameter for each attribute for the nine O/W prepared emulsions.

Attribute	Data transformation	Instrumental parameter	(R_p)
Gloss	Logarithmic	Instr-gloss	0.998***
Integrity of Shape	Semi-logarithmic	σ_{creep}	0.974***
Penetration Force	Semi-logarithmic	Extr-A_+	0.978***
Compression Force	Semi-logarithmic	Comp-A_+	0.983***
Stringiness	Semi-logarithmic	Stretch-length	0.974***
Difficulty of Spreading	Linear	Frict-A_+	0.986***

*** indicates significance at $P < 0.0001$.

number of instrumental parameters to include in the regression models was arbitrary fixed to 4 to require a maximum of 4 different instrumental tests to predict one sensory attribute. Indeed, the aim of the study was to build predictive models for the sensory properties as simple as possible in order to save time and money. Concerning the PLS models, selection of which parameters to inject in the regression was done in different ways. A first PLS regression was performed by using the instrumental parameters obtained with the linear multiple regression. Then, a second PLS model was calculated by selecting all 27 instrumental parameters. The unique objective of this modeling was to analyze the importance of each instrumental parameter in the projection by using the VIP (Variable Importance in Projection) criterion. VIP values indicate the reliability of each variable for the prediction [39]. They allowed to rank the instrumental variables according to their explanatory power on the sensory predictable variable. The highest the VIP value, the most efficient the variable is in the prediction. It was thus decided to consider only variables for which VIP values are greater than 1. Different PLS regressions were then performed by selecting a combination of instrumental variables having VIP values greater than 1, with the constraints of maximizing the R^2, minimizing the RMSE and keeping a maximum of 4 variables in the prediction. Table 9 presents the best calibration models established for the nine O/W emulsions, fulfilling these criterions. It appears that only univariate models meet these requirements for the attributes *Gloss*, *Compression Force* and *Difficulty of Spreading*. This result is not surprising, especially concerning the attribute *Gloss*, as a consequence of its evaluation procedure consisting to visually assess the light reflection at the surface of the cream. It appears evident that this sensory attribute cannot be related to rheological or texture instrumental parameters. In addition, the attribute *Compression Force* was correlated to a texture parameter, resulting from an imitative test of the sensory evaluation protocol. This is the area under the curve force = f(time) from the beginning of the product compression to the maximum compression applied during the test (gap = 0.5 mm). However, one can wonder why the maximal force of compression measured by the texture analyzer was not the most correlated parameter with the sensory attribute *Compression Force*. In fact, the sensory assessment takes into account the total product compression and, consequently, is more related to an instrumental work of compression, than to the measurement of a maximal force. Furthermore, the *Difficulty of Spreading* corresponds to the force required to spread a product on a fixed distance; it is therefore related to friction properties. This attribute was thus satisfactory predicted for the nine O/W prepared emulsions by measuring the positive area under the curve force = f(time) corresponding to a test of spreadability, imitative of the sensory protocol, performed with the texture analyzer. Contrary to these previous attributes, multivariate predictive models involving a maximum of 4 regression instrumental parameters, with a $R^2_{adjusted}$ above 0.9 and a low RMSE were built for the attributes *Integrity of Shape*, *Penetration Force* and *Stringiness*.

3.2.2.1. Integrity of Shape. The attribute *Integrity of Shape* was satisfactory predicted for the nine O/W prepared emulsions by the measurement of a stress of the LVD obtained from the oscillatory rheological test. The addition of the elastic modulus (G′) also obtained from the linear viscoelastic region with the PLS regression did not improve the model, but nevertheless reduced a little bit the RMSE, the indicator of the average prediction error expressed in original sensory units. These two parameters were obtained at small oscillating deformation as applied in the initial part of the dynamic strain sweep measurement and therefore allow characterizing the product at rest; this is strongly coherent with the sensory evaluation of this attribute, as it is related to the solid behavior of the fluid. The stepwise linear regression proposed a predictive model based on three instrumental parameters: the loss modulus (G″) obtained from the LVD, a relaxation time ($\tau_{95\%G'}$) and the work of extrusion obtained from the extrusion test performed with the texture analyzer. The relaxation time $\tau_{95\%G'}$ is defined as the time necessary for the product to reach a stable state, after sample positioning once the geometry's gap is reached. This is therefore not surprising that this parameter may play a role in the prediction of the *Integrity of Shape*. It appeared that the combination of the three parameters cited previously led to the best prediction of the *Integrity of Shape* for the nine O/W emulsions, combining the highest $R^2_{adjusted}$ and the lowest RMSE.

3.2.2.2. Penetration Force. Three satisfactory predictive models were also found for the attribute *Penetration Force*. It was predicted well by the work of extrusion (Extr-A_+) only, obtained from the test of extrusion, consisting of a compression/extrusion of the product up and around the edge of the disc probe. This extrusion test gets close to the sensory test, because the penetration of the forefinger in the jar was in fact combined with a compression of the product against the edges of the jar, the diameter of the forefinger being very close to the jar one. The *Penetration Force* was thus well predicted by a combination of the extrusion work and the compression work, given by the PLS regression. Furthermore, the contribution of the work of extrusion, the maximal force of penetration and the elastic compliance (% J_E) gave the best predictive model, by performing a stepwise linear regression, combining the highest $R^2_{adjusted}$ and the lowest RMSE for the nine O/W emulsions.

3.2.2.3. Stringiness. Four satisfactory predictive models were obtained for the attribute *Stringiness*. This property was predicted well by the breaking length of filament obtained by performing the test of compression/stretching with the texture analyzer. This test is an

Table 9
Calibration models established for the nine O/W emulsions.

Attribute	Regression type	Correlation type	Instrumental parameter	$R^2_{adjusted}$	RMSE
Gloss	Linear simple	Logarithmic	Instr-gloss	0.994	0.016
Integrity of Shape	Linear simple	Semi-logarithmic	σ_{creep}	0.941	0.661
	Stepwise linear	Semi-logarithmic	G″; $\tau_{95\%G'}$; Extr-A_+	0.992	0.242
	PLS	Semi-logarithmic	σ_{creep}; G′	0.939	0.546
Penetration Force	Linear simple	Semi-logarithmic	Extr-A_+	0.950	0.493
	Stepwise linear	Semi-logarithmic	% J_E; Pen-F_{max}; Extr-A_+	0.986	0.265
	PLS	Semi-logarithmic	Comp-A_+; Extr-A_+	0.941	0.434
Compression Force	Linear simple	Semi-logarithmic	Comp-A_+	0.961	0.434
Stringiness	Linear simple	Semi-logarithmic	Stretch-length	0.941	3.38
	Stepwise linear	Logarithmic	$\sigma(1\ s^{-1})$; $\gamma_{G'=G''}$; Pen-A_+	0.988	0.039
	PLS	Semi-logarithmic	$\eta(0.1\ s^{-1})$; $\gamma_{G'=G''}$; G_2'/G_1'; Stretch-length	0.952	2.71
	PLS	Logarithmic	$\eta(0.1\ s^{-1})$; G″; $\tau_{95\%G'}$; Stretch-length	0.914	0.069
Difficulty of Spreading	Linear simple	Semi-logarithmic	Frict-A_+	0.968	0.419

Table 10
Calibration and cross-validation statistics for the 14 emulsions (prepared and commercial products) for the attributes Integrity of Shape, Penetration Force and Stringiness. Best models are indicated in bold for each attribute.

Attribute	Regression type	Calibration set		Validation set	
		$R^2_{adjusted}$	$RMSE_{cal}$	RMSECV	RPD
Integrity of Shape	Linear simple	0.815	1.03	0.964	2.52
	Stepwise linear	**0.928**	**0.560**	**0.671**	**3.62**
	PLS	0.839	0.907	0.852	2.85
Penetration Force	Linear simple	0.882	0.681	0.707	2.81
	Stepwise linear	**0.909**	**0.526**	**0.687**	**2.90**
	PLS	0.810	0.998	1.31	1.52
Stringiness	**Linear simple**	**0.923**	**3.29**	**3.81**	**3.25**
	Stepwise linear	0.102	0.327	0.330	1.06
	PLS (semi-log)	0.868	3.41	5.68	2.18
	PLS (log)	0.739	0.140	0.243	1.44

imitative test of the sensory evaluation protocol. Besides, PLS regressions underlined two other satisfactory models, following a Fechner or Stevens model and involving four instrumental parameters resulting from four different tests. Two parameters were in common in these two models: the breaking length of filament (Stretch-length) and the viscosity at 0.1 s^{-1} ($\eta(0.1)$), which is close to the product's viscosity at rest. For the semi-logarithmic PLS regression, the predictive model includes both the strain at cross-over point ($\gamma_{G'=G''}$) and the viscoelastic moduli obtained from time sweep experiments (G_2'/G_1'), these time sweeps being performed before (G_1') and after (G_2') a shear sweep ranging from 0.01 to 100 s^{-1}. G_1' (G_2' respectively) corresponds to the value of the elastic modulus at the end of the first (second respectively) time sweep when the product reaches a stable state. $\gamma_{G'=G''}$ characterizes the strain for which there is a total flow of the product and a loss of the viscoelastic properties, whereas the ratio G_2'/G_1' reflects the product ability to recover its cohesion and/or structure during a high solicitation. In fact, the closer to 1 the ratio is, the less the product is affected by the shear rate sweep. The model resulting from PLS regression therefore combines a textural parameter (actually very close to the sensory assessed one) with three rheological parameters reflecting the product at rest or its ability to resist to flow. As for the logarithmic PLS model, it includes the viscous modulus (G″) on the LVD, the relaxation time $\tau_{95\%G'}$ on top of the Stretch-length and the $\eta(0.1)$ data. The corresponding $R^2_{adjusted}$ value was below either the linear simple model or the semi-logarithmic PLS regression but its RMSE was reduced ($10^{0.069} = 1.17$). Finally, the best predictive model for the *Stringiness* was obtained by a logarithmic stepwise linear regression involving one textural and two rheological parameters. The textural parameter was surprisingly not the breaking length, resulting from the imitative test of the sensory evaluation procedure, but the work of penetration from the penetration test, combined with the strain at cross-over point of G′ and G″ and the shear stress at 1 s^{-1}. *Stringiness* was successfully predicted with this model for the nine O/W prepared emulsions, with a $R^2_{adjusted}$ very close to 1 (0.988) and the lowest RMSE ($10^{0.039} = 1.09$).

As a first conclusion, highly satisfactory regression models were established for the nine O/W prepared emulsions for every sensory attributes. These models implied nonlinear univariate and multivariate correlations, mainly resulting from imitative instrumental textural and rheological tests. However, *Integrity of Shape*, *Penetration Force* and *Stringiness*, were highly satisfactory predicted by univariate as well as by multivariate models. As a result, five new commercial products, from different types and brands (see Table 3) were sensory and instrumentally assessed to test the robustness of each model and to finally define the best accurate predictive model for each of these three attributes. The results of the sensory evaluations are indicated in Table 5. The commercial products were selected for their broad ranges of texture, application (hands creams, body lotions, make-up remover) and structure (O/W and W/O emulsions). They were used for the validation step as described below.

3.2.3. Validation and selection of the model for Integrity of Shape, Penetration Force and Stringiness

A 5-fold cross-validation was performed on each model obtained for each one of the 3 attributes. Corresponding results in terms of statistics for the calibrations and cross-validations are presented in Table 10.

3.2.3.1. Integrity of Shape. For the attribute *Integrity of Shape*, the calibrations using the linear simple and the PLS regressions revealed good prediction, since the values for $R^2_{adjusted}$ were 0.815 and 0.839, respectively, whereas the stepwise linear calibration regression revealed excellent prediction with a value for $R^2_{adjusted}$ equal to 0.928 [38]. Besides, RMSECV values for the three calibration models were low and similar to the values of $RMSE_{cal}$. Furthermore, values for RPD were between 2.5 and 3.0 for both the linear simple and the PLS regressions, thus showing a good predictability of the *Integrity of Shape* and above 3.0 for the stepwise linear regression, showing excellent prediction ability of the model for this attribute. The three models were therefore validated as satisfactory predictive models for the *Integrity of Shape*, but the stepwise linear model showed the best accuracy in the prediction with the highest RPD and $R^2_{adjusted}$ and the lowest RMSECV. As a first conclusion, the combination of three parameters, viscous modulus G″, relaxation time $\tau_{95\%G'}$ and work of extrusion Extr-A_+ respectively, in a Fechner model gives excellent quantitative predictions for the property *Integrity of Shape*.

3.2.3.2. Penetration Force. Concerning the attribute *Penetration Force*, the values for $R^2_{adjusted}$ were very good for the three calibrations. However, having a value for RPD of 1.52, the PLS model does not lead to a satisfactory prediction of the *Penetration Force*; it only allows discrimination between high and low values. On the contrary, the low values of RMSECV and values for RPD close to 3.0 indicate good predictions for the two other models. Finally, the multivariate model, combining the elastic compliance (% J_E), the maximum force of penetration Pen-F_{max} and the work of extrusion (Extr-A_+) leads to a slight better prediction of *Penetration Force*, when compared to the work of extrusion taken alone.

3.2.3.3. Stringiness. For the attribute *Stringiness*, the $R^2_{adjusted}$ value for the stepwise linear calibration was very low, thus indicating a very bad prediction of this attribute (only 10% of the variance in Y is accounted for by variance in X). In addition, the RPD value below

Table 11
Statistics of the final predictive model established for each sensory attribute (S).

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

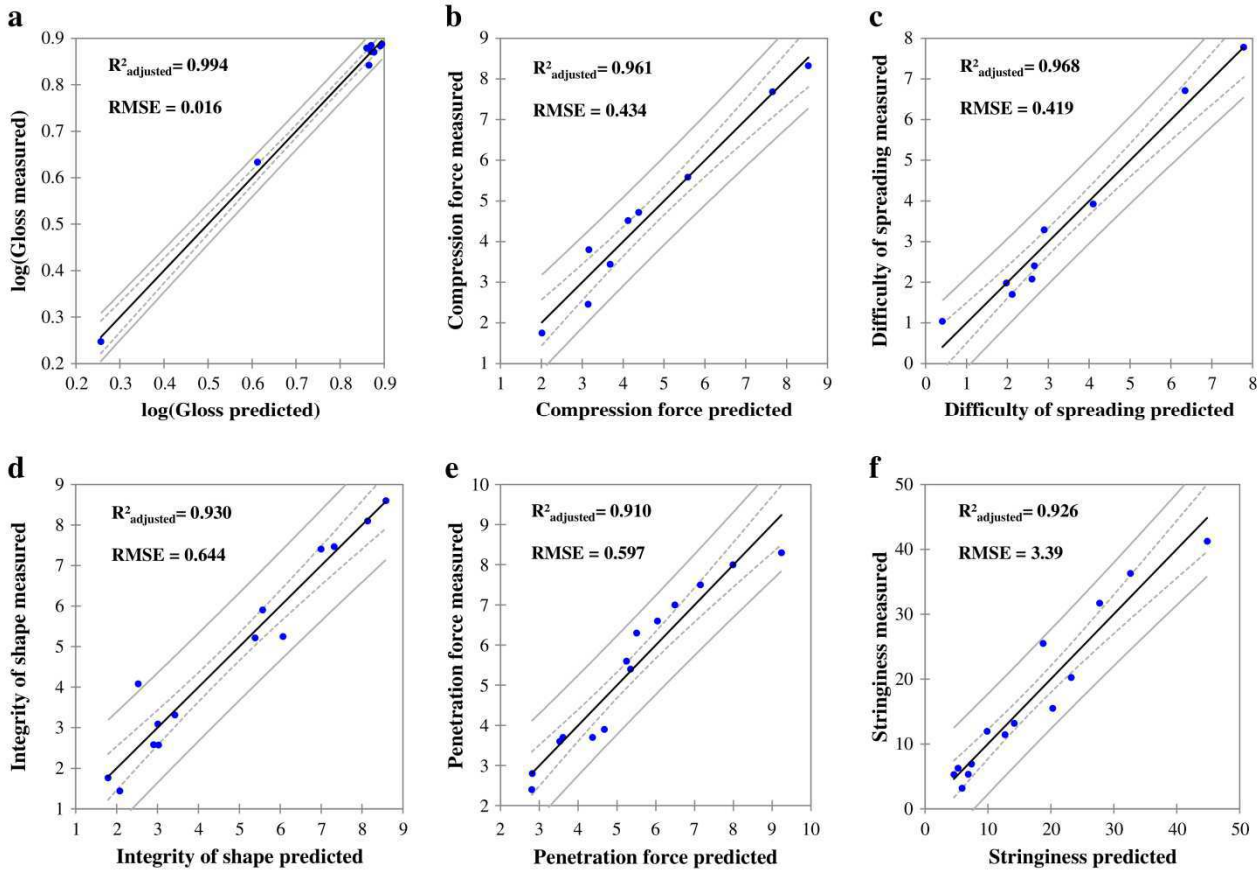


Fig. 2. Measured versus predicted sensory variables. See Table 6 for details of instrumental parameters.

1.5 indicates that the calibration cannot lead to any reliable results. The corresponding model was overfitted to the O/W prepared emulsions, as the PLS regression using the Stevens model (RPD = 1.44). The calibration for the PLS regression using the Fechner model had a $R^2_{adjusted}$ of 0.868, revealing a good prediction of *Stringiness* but the RPD value of 2.18 indicates that only approximate quantitative predictions were possible if using this model. Otherwise, the linear simple calibration indicated an excellent prediction of the *Stringiness* ($R^2_{adjusted}$ = 0.923). The low value of RMSECV, and the value for RPD being above 3.0, classified the prediction model as excellent. Finally, only the univariate Fechner model was validated; as it allowed a good *Stringiness* prediction by considering the breaking length of filament, namely Stretch-length, resulting from the imitative test of the sensory protocol.

To sum-up the results of the 5-fold cross-validations performed for the three attributes, namely *Integrity of Shape*, *Penetration Force* and *Stringiness*, each linear simple model showed good prediction of the attribute, thus revealing its high robustness to be used with a wide range of products. Moreover, the attributes *Gloss*, *Compression Force*, and *Difficulty of Spreading* could also undoubtedly be predicted well for a wide range of products using the linear simple regression as described in Table 11. However, the multivariate models established with the stepwise linear regression were more accurate than linear simple regressions for the prediction of the attributes *Integrity of Shape* and *Penetration Force*. For this reason, Table 11 only reports the best predictive model established for each of these attributes, and also the corresponding equation and its $R^2_{adjusted}$ and RMSE parameters. The equations of the regressions have been calculated with the data of the 9 O/W initially prepared emulsions for the attributes *Gloss*, *Compression Force* and *Difficulty of Spreading*, and with the data of the 14 products (including lab-prepared and commercial emulsions) for the attributes *Integrity of Shape*, *Penetration Force* and *Stringiness*. All the values for $R^2_{adjusted}$ being above 0.91, the predictive models of the six attributes are excellent. Fig. 2 displays the plots of each measured versus predicted sensory attribute. The 95% confidence intervals are indicated on mean (dotted line) and on single values (plain line). Moreover a statistical *t* test was performed to check for each attribute that the slope of the regression was not significantly different from 1 at a 10% level and that the intercept was not significantly different from 0. All these results illustrate the high accuracy for all models developed in the present work.

4. Conclusions

Texture of nine O/W cosmetic emulsions was analyzed by sensory and instrumental characterization (gloss measurement, rheology and texture analysis). The purpose of the study was to correlate and predict the sensory attributes of cosmetic emulsions with instrumental texture properties, to avoid time- and money-consuming sensory descriptive analysis. The methodological approach followed was borrowed from the food domain. Four of the six sensory attributes were well predicted by univariate regressions, implying instrumental parameters resulting from imitative tests of the sensory evaluation procedures. The two other attributes, *Integrity of Shape* and *Penetration Force* were very well predicted by a combination of rheological and textural parameters. Rheology and texture analysis showed to be excellent tools to evaluate sensory texture attributes of cosmetic emulsions. Therefore, these instrumental techniques will be used in future studies to assess more different cosmetic emulsions to make the established models even more robust and to investigate the predictability of other sensory texture attributes.

Acknowledgments

The authors would like to thank the assessors for their contribution to the sensory characterization and the Haute–Normandie region for its financial support.

References

[1] G.V. Civille, C.A. Dus, Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique, Cosmetics and Toiletries 106 (1991) 83–88.
[2] V.A.L. Wortel, J.W. Wiechers, Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products, Food Quality and Preference 11 (2000) 121–127.
[3] I.-S. Lee, H.-M. Yang, J.-W. Kim, Y.-J. Maeng, C.-W. Lee, Y.-S. Kang, M.-J. Rang, H.-Y. Kim, Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream, Journal of Sensory Studies 20 (2005) 421–433.
[4] L.M. Dooley, K. Adhikari, E. Chambers IV, A general lexicon for sensory analysis of texture and appearance of lip products, Journal of Sensory Studies 24 (2009) 581–600.
[5] H. Stone, J. Sidel, S. Oliver, A. Woolsey, R.C. Singleton, Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis, Food Technology 28 (1974) 24–34.
[6] A.M. Muñoz, G.V. Civille, The spectrum descriptive analysis method, in: R.C. Hootman (Ed.), Manual on Descriptive Analysis Testing for Sensory Evaluation, ASTM Press, PA, 1992.
[7] P.E. Miner, Emulsion rheology: creams and lotions, in: D. Laba (Ed.), Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries, 1993, pp. 313–370.
[8] H.A. Barnes, Rheology of emulsions — a review, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 91 (1994) 89–95.
[9] T.F. Tadros, Fundamental principles of emulsion rheology and their applications, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 91 (1994) 39–55.
[10] R. Brummer, S. Godersky, Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 152 (1999) 89–94.
[11] K.-P. Wittern, R. Brummer, S. Godersky, Rheology studies to investigate sensorial aspects of emulsions, Studies in Surface Science and Catalysis 132 (2001) 1031–1036.
[12] S. Wang, M.S. Kislalioglu, M. Breuer, The effect of rheological properties of experimental moisturizing creams/lotions on their efficacy and perceptual attributes, International Journal of Cosmetic Science 21 (1999) 167–188.
[13] S.S. Stevens, On psychophysical law, Psychological Review 64 (1957) 153–181.
[14] A.M. Dimuzio, E.S. Abrutyn, M.Y. Cantwell, Correlating sensory perception to the rheological parameters of emulsions: a predictive model for future product development? Journal of Cosmetic Science 56 (2005) 356–358.
[15] V.A.L. Wortel, C. Verboom, J.W. Wiechers, M.-C. Taelman, S. Leonard, T.F. Tadros, Linking sensory and rheology characteristics, Cosmetics and Toiletries 120 (2005) 57–66.
[16] P. Stern, H. Valentova, J. Pokorny, Relations between rheological and sensory characteristics of cosmetic emulsions, SÖFW Journal 123 (1997) 445–448.
[17] P. Stern, H. Valentova, J. Pokorny, Rheological and textural characteristics of skin lotions, SÖFW Journal 128 (2002) 34–37.
[18] T. Moravkova, P. Stern, Rheological and textural properties of cosmetic emulsions, Applied Rheology 21 (2011) 35200.
[19] J.W. Wiechers, Comparing instrumental and sensory measurements of skin moisturization, Cosmetics and Toiletries 114 (1999) 29–34.
[20] M.E. Parente, A. Gambaro, G. Solana, Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties, Journal of Cosmetic Science 56 (2005) 175–182.
[21] S. Nacht, J.-A. Close, D. Yeung, E.H. Gans, Skin friction coefficient: changes induced by skin hydration and emollient application and correlation with perceived skin feel, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 32 (1981) 55–65.
[22] M. Loden, H. Olsson, L. Skare, T. Axell, Instrumental and sensory evaluation of the frictional response of the skin following a single application of five moisturizing creams, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 43 (1992) 13–20.
[23] J.-F.C. Meullenet, J.A. Carpenter, B.G. Lyon, C.E. Lyon, Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and its relationship to sensory evaluation of texture, Journal of Texture Studies 28 (1997) 101–118.
[24] D.B. Aime, S.D. Arntfield, L.J. Malcolmson, D. Ryland, Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products, Food Research International 34 (2001) 237–246.
[25] M. Brighenti, S. Govindasamy-Lucey, K. Lim, K. Nelson, J.A. Lucey, Characterization of the rheological, textural, and sensory properties of samples of commercial US cream cheese with different fat contents, Journal of Dairy Science 91 (2008) 4501–4517.
[26] M. Meilgaard, G.V. Civille, B.T. Carr, The Spectrum Descriptive Analysis method, Sensory Evaluation Techniques, 4th edition, CRC Press, Boca Raton, 2006, pp. 189–253.
[27] A.M. Muñoz, G.V. Civille, Universal, product and attribute specific scaling and the development of common lexicons in descriptive analysis, Journal of Sensory Studies 13 (1998) 57–75.
[28] N.O. Schwartz, Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products, Journal of Texture Studies 6 (1975) 33–42.
[29] L. Gilbert, C. Picard, G. Savary, M. Grisel, Impact of polymers on texture properties of cosmetic emulsions: a methodological approach, Journal of Sensory Studies 27 (2012) 392–402.
[30] H. Martens, T. Næs, Multivariate Calibration, John Wiley, Chichester, UK, 1989.
[31] D. Cozzolino, H.E. Smyth, K.A. Lattey, W. Cynkar, L. Janik, R.G. Dambergs, I.L. Francis, M. Gishen, Relationship between sensory analysis and near infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines, Analytica Chimica Acta 539 (2005) 341–348.
[32] I.M. François, H. Wins, S. Buysens, C. Godts, E. Van Pee, B. Nicolaï, M. De Proft, Predicting sensory attributes of different chicory hybrids using physico-chemical measurements and visible/near infrared spectroscopy, Postharvest Biology and Technology 49 (2008) 366–373.
[33] L. Han, X. Liu, R. Zhu, Z. Yang, Quantification of MBM adulteration in compound fertilizers and composts by NIRS, Biotechnology, Agronomy, Society and Environment 13 (2009) 15–19.
[34] G.T. Fechner, Elements of Psychophysics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1860.
[35] W.S. Cain, J.E. Cometto-Muniz, R.A. De Wijk, Techniques in the quantitative study of human olfaction, in: M.J. Serby, K.L. Chobor (Eds.), Science of Olfaction, Springer-Verlag, New York, 1992, pp. 279–308.
[36] A.S. Szczesniak, Correlating sensory with instrumental texture measurements — an overview of recent developments, Journal of Texture Studies 18 (1987) 1–15.
[37] A.S. Szczesniak, Correlations between objective and sensory texture measurements, Food Technology 22 (1968) 981–985.
[38] P. Williams, Near-infrared Technology: Getting the Best Out of Light, PDK Grain, Nanaimo, 2003.
[39] M. Tenenhaus, La régression PLS: Théorie et pratique, Editions TECHNIP, 1998. 139.

4. Conclusion du chapitre

Trois propriétés sensorielles, *Intégrité de la Forme, Force de Pénétration* et *Filant* ont pu être prédites de façon très satisfaisante par différents paramètres instrumentaux. La validation des trois modèles établis sur nos 9 produits et 5 produits du commerce, montrent la robustesse et la précision des modèles, permettant ainsi de prédire la perception sensorielle de produits de nature très variée. Il est intéressant de constater que 2 des 3 modèles validés utilisent une régression multiparamétrique, mettant en jeu des paramètres issus à la fois des tests rhéologiques et des tests mécaniques effectués avec le texturomètre.

L'*Intégrité de la Forme* est prédite par la mesure du module visqueux dans le DLVE, du temps de relaxation $\tau_{95\%\ G'1}$ et de l'aire positive issue du test d'extrusion en retour effectué avec la sonde A/BE d45 à 5 mm/s. Trois mesures différentes simples sont donc nécessaires à la prédiction de ce descripteur.

La *Force de Pénétration* est prédite par 3 paramètres instrumentaux obtenus à partir de 4 tests (le test de fluage nécessitant d'effectuer un test préalable d'oscillations en déformations afin de déterminer la contrainte à appliquer aux émulsions), étant la part d'élasticité totale $\%J_E$ issue du test de fluage-relaxation, le paramètre F_{max} issu du test de pénétration effectué avec la sonde P/35 à 5 mm/s dans le pot de 500 mL, et l'aire positive issue du test d'extrusion en retour effectué avec la sonde A/BE d45 à 5 mm/s. Nous pouvons remarquer que le paramètre F_{max} issu du test imitatif du protocole sensoriel effectué dans le petit pot de 5 mL avec la sonde P/0,5R n'a pas été retenu dans le modèle de prédiction. Cependant, le paramètre issu du test d'extrusion implique une certaine compression du produit, non présente dans le test de pénétration effectué dans le grand pot.

Enfin, le *Filant* a été prédit par une seule mesure instrumentale simple et rapide à mettre en œuvre, obtenue en effectuant un test de compression/extension du produit au texturomètre, imitatif du protocole sensoriel.

La perception sensorielle des trois autres descripteurs, *Brillance*, *Force de Compression* et *Difficulté d'Etalement* a pu être très bien prédite sur nos 9 produits par des modèles univariés. La validation de ces modèles reste à être effectuée, afin de vérifier si les modèles établis ne sont pas surajustés à nos produits et s'ils permettent la prédiction de ces propriétés pour des crèmes variées. Toutefois, la prédiction de la *Brillance,* par une mesure instrumentale par réflexion dirigée est quasi parfaite sur nos 9 produits ($R^2_{ajusté}$=0,994). Mais 7 de nos 9 produits présentaient une *Brillance* très importante (intensité≥7). Il suffirait donc de tester quelques

autres produits présentant une *Brillance* faible ou moyenne afin de valider totalement la prédiction de ce descripteur. Enfin, la prédiction des *Force de Compression* et *Difficulté d'Etalement* a été très bonne pour nos 9 produits par une mesure imitative réalisée au texturomètre. Une validation croisée à 5 segments comme effectuée précédemment en incluant les mêmes 5 produits commerciaux pourra être réalisée pour finaliser la prédiction de ces descripteurs.

Conclusion générale et perspectives

La problématique de ce travail de thèse était double. Le premier objectif était de mettre en évidence la contribution d'un ingrédient particulier, à savoir l'agent texturant, sur les propriétés de texture de crèmes cosmétiques. Le second objectif était de mettre en place un outil de prédiction de la perception sensorielle de ce type de produits par des mesures instrumentales simples à mettre en œuvre.

Afin de répondre à ces objectifs, nous avons choisi d'étudier des émulsions cosmétiques H/E de type crème ou lait cosmétique, variant uniquement par l'agent de texture incorporé. Le choix de formuler nos produits plutôt que d'utiliser des produits commerciaux nous a permis de pouvoir maîtriser la composition globale des produits, le protocole de formulation ainsi que la structure finale des émulsions. Le protocole de formulation a été optimisé de manière à répondre à trois critères :

- Avoir un protocole quasi indépendant de la nature du polymère incorporé ;
- Obtenir des émulsions stables sur plusieurs mois ;
- Développer une formulation permettant de mettre en évidence les propriétés sensorielles particulières de chaque polymère.

8 polymères hydrophiles, d'origine naturelle (ceratonia siliqua gum, xanthane), semi-synthétique (hydroxypropyl guar, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl methyl cellulose) et synthétique (ammonium acryloyldimethyltaurate / VP copolymer, carbomer, polyacrylamide (and) C13-14 isoparaffin (and) laureth-7) ont été incorporés chacun à hauteur de 1% massique dans une formulation. Une crème, dite « Contrôle », de même composition que les autres émulsions mais ne comportant pas d'agent texturant, a servi de référence afin de mettre en évidence l'influence de chaque polymère sur les propriétés de texture conférées aux différentes crèmes.

Afin de caractériser les propriétés de texture des crèmes d'un point de vue sensoriel, nous avons développé une terminologie d'analyse sensorielle descriptive de la texture des crèmes, adaptée de la méthode SDA. Nous avons pour cela sélectionné 8 descripteurs permettant de bien discriminer les propriétés de texture des crèmes, perçues pendant les différentes phases d'évaluation, nommément *Brillance, Intégrité de la Forme, Force de Pénétration, Force de Compression, Filant, Difficulté d'Etalement, Absorption* et *Collant.* Ces descripteurs ont été accompagnés de définitions et protocoles précis d'évaluation, l'objectif étant de développer une terminologie basée sur des notions physiques, mesurables instrumentalement. Pour cela, les descripteurs ont été essentiellement évalués en termes de forces, de longueurs, de temps ;

les quantités précises de produit prélevées, les vitesses d'application et de mesure ainsi que les conditions expérimentales ont été finement contrôlées, tout ceci afin de limiter tant que possible la variabilité dans l'utilisation des protocoles en fonction des panélistes. Le panel a été performant sur la quasi-totalité des descripteurs. Nous avons décidé d'enlever certains juges *a posteriori* de l'analyse de certains descripteurs afin de réduire la variabilité au sein du groupe et ainsi augmenter la significativité des différences entre produits. Les produits ont pu être classés en groupes, en fonction des propriétés de texture apportées par chaque polymère. Les crèmes contenant un polymère synthétique ont été évaluées comme très consistantes et non filantes. Les crèmes PAA et AADMT-co-VP ont été en particulier perçues comme peu brillantes, difficiles à étaler et s'absorbant rapidement. Quant aux crèmes contenant un polymère naturel ou semi-synthétique, elles ont été perçues comme très brillantes et assez peu consistantes ; les crèmes ont pu cependant être également différenciées dans ce groupe de produits. La crème HPM cellulose a obtenu les plus faibles notes et la crème Caroub les plus fortes sur les descripteurs *Intégrité de la Forme, Force de Pénétration* et *Force de Compression*. D'autre part, les crèmes Xanthan, HP guar, HE et HPM celluloses sont les plus filantes, et également les plus collantes. Enfin, la crème Contrôle a été perçue comme très brillante, peu filante, la moins consistante et la moins collante et comme s'absorbant difficilement dans la peau. Ainsi, la terminologie sensorielle que nous avons mise en place a permis de bien discriminer l'ensemble des produits testés en termes de texture, et d'analyser de manière qualitative et quantitative les propriétés de texture apportées par chaque polymère.

Cependant, les deux descripteurs *Absorption* et *Collant* ont été les plus difficiles à évaluer par le panel, impliquant une importante variabilité au sein du groupe pour ces deux propriétés. On pourrait penser que les agents texturants incorporés, ayant principalement une fonction d'agent de contrôle de la viscosité, n'influencent pas ou très peu les propriétés filmogènes des produits perçues pendant ou après leur application sur la peau. Or, bien que l'effet produit ait été le plus faible pour ces deux descripteurs, nous avons tout de même pu mettre en évidence des différences significatives entre la crème Contrôle et les crèmes contenant un polymère, pour ces deux propriétés. En effet, la crème Contrôle a été perçue comme la plus longue à pénétrer dans la peau (avec la crème HP guar), mais également la moins collante (intensité moyenne de 3,8). A l'inverse, les crèmes contenant un polymère synthétique ont été évaluées comme mettant 30 à 40 tours de moins que la crème Contrôle à s'absorber dans la peau et ont obtenu une intensité moyenne de *Collant* entre 5 et 5,4, et les crèmes contenant un polysaccharide ont mis entre 10 et 20 tours de moins en moyenne avec un *Collant* compris

entre 5 et 6,8. Afin d'améliorer la discrimination des produits, il serait peut-être nécessaire de revoir le protocole d'évaluation de ces deux descripteurs ou du moins d'effectuer un entraînement du panel plus important. En effet, concernant *l'Absorption,* un effet juge très significatif a été obtenu, mettant en évidence des différences importantes de temps de pénétration des produits en fonction des panélistes, même si les produits ont été globalement notés dans le même ordre entre les panélistes. Un entraînement plus important du panel et l'utilisation de produits de référence permettraient sûrement d'obtenir un meilleur consensus du panel pour l'évaluation du descripteur *Absorption.* Enfin, concernant le *Collant,* l'évaluation avait lieu directement après avoir effectué le protocole de l'*Absorption*. Or, la sensation de pénétration totale du produit dans la peau n'ayant probablement pas été perçue de la même manière par tous les panélistes, il se peut que la quantité de produit restant sur leur peau après l'évaluation de *l'Absorption* n'ait donc pas été la même en fonction des sujets, influençant ainsi l'évaluation du *Collant*. Un entraînement plus important du panel pour ces deux descripteurs et l'utilisation de plus de référents permettront sûrement d'améliorer les résultats obtenus.

Toujours pour répondre à notre premier objectif de caractérisation des propriétés de texture des crèmes, nous avons mis en œuvre un certain nombre de mesures instrumentales afin d'analyser de manière large les propriétés rhéologiques et mécaniques de nos produits. Celles-ci ont été développées en ayant également en vue de prédire par la suite les propriétés sensorielles de texture détaillées ci-avant. Une caractérisation rhéologique classique des produits a été effectuée, par des tests d'écoulement, de fluage-relaxation et d'oscillations en déformations et en temps. Cela nous a permis d'obtenir les propriétés d'écoulement des crèmes et leurs propriétés viscoélastiques en conditions statiques et dynamiques. Toutes les crèmes ont présenté un comportement rhéofluidifiant, les trois crèmes contenant un polymère synthétique étant caractérisées par une contrainte seuil. Les crèmes contenant un polysaccharide ont montré des différences de comportement en fonction du gradient de cisaillement. De plus, les produits ont tous montré un caractère élastique (G') plus important que le caractère visqueux (G'') dans le domaine linéaire viscoélastique, le caractère élastique étant plus ou moins marqué selon les produits. Enfin, le test de fluage-relaxation a mis notamment en évidence des différences de recouvrance de déformation, illustrant ainsi les propriétés viscoélastiques bien distinctes des émulsions. L'analyse rhéologique des produits, soumis à diverses sollicitations, a ainsi permis de caractériser complètement et de manière fine le comportement des crèmes à l'échelle microscopique.

D'autre part, une caractérisation très large des propriétés mécaniques des produits a été réalisée au texturomètre, en mettant en place divers tests imitatifs des protocoles d'évaluation sensorielle. Ainsi, des tests relativement communs de pénétration, compression, et extrusion en retour ont été effectués en faisant varier les nombreuses conditions expérimentales (sondes, contenants, vitesses), l'objectif étant de mettre en évidence l'effet de chaque condition sur les propriétés de texture des produits. Les trois crèmes contenant un polymère synthétique ont obtenu les paramètres de texture les plus élevés quelque soient les conditions expérimentales et tests mis en œuvre. Cependant, des inversions de classement entre les crèmes contenant un polysaccharide ont été mises en évidence en fonction des conditions expérimentales utilisées, montrant des différences de comportement en fonction des sollicitations pour ces produits. De plus, des tests originaux d'extensibilité et d'étalement ont également été développés, afin d'obtenir des paramètres de texture pouvant être corrélés aux perceptions sensorielles de *Filant* et *Difficulté d'Etalement*. Ces différents tests mécaniques ont permis de bien discriminer les propriétés de texture des émulsions. Par ailleurs, en considérant uniquement les crèmes contenant un polysaccharide et la crème Contrôle, nous avons pu montrer l'existence de corrélations fortes entre paramètres rhéologiques et mécaniques, notamment entre les paramètres de force maximale (F_{max}) issus des différents tests de pénétration et compression et les valeurs de viscosité obtenues à différents gradients de cisaillement, issues du test rhéologique d'écoulement. Les paramètres de texture issus des tests de pénétration et compression peuvent ainsi être interprétés rhéologiquement en termes de gradients de cisaillement effectués.

La seconde problématique de notre travail a consisté à étudier les corrélations entre propriétés sensorielles et paramètres instrumentaux afin de mettre en place des modèles de prédiction de la perception sensorielle par des mesures instrumentales simples. De très bons modèles de prédiction pour les 9 produits testés ont été obtenus pour six des huit propriétés sensorielles étudiées en utilisant des outils de régressions uni et multivariés. De plus, trois modèles établis ont pu été validés par une méthode de validation croisée. Pour cela, cinq produits commerciaux, de nature (laits pour le corps, crèmes pour les mains, lait démaquillant) et de type (émulsions H/E et E/H) variés, évalués en parallèle sensoriellement et instrumentalement, ont été inclus dans le jeu de données. Cette étape a permis de vérifier la robustesse et l'efficacité de prédiction des modèles mis en place pour les trois propriétés *Intégrité de la Forme*, *Force de Pénétration* et *Filant*. La variable instrumentale L_{max}, correspondant à la longueur maximale de fil obtenue avant cassure, avec le test d'extension

réalisé au texturomètre, permet à elle seule de prédire le *Filant.* En revanche, pour les descripteurs *Intégrité de la Forme* et *Force de Pénétration*, la combinaison de plusieurs paramètres issus à la fois de tests rhéologiques et mécaniques permet de prédire ces deux propriétés.

Au bilan, ce travail de thèse a donc permis de développer une caractérisation sensorielle et instrumentale approfondie de la texture de crèmes cosmétiques, mettant en évidence les différentes propriétés de texture apportées par les polymères et décrivant le comportement des émulsions sous diverses sollicitations. De très bons modèles de prédiction ont été obtenus pour six propriétés sensorielles, dont trois ont été validés, ces derniers pouvant ainsi être utilisés pour prédire les propriétés de texture de produits cosmétiques variés.

Les perspectives de ce travail peuvent être placées sur plusieurs plans. Tout d'abord, les modèles de prédiction établis pour la *Brillance,* la *Force de Compression,* et la *Difficulté d'Etalement* doivent encore être validés afin de s'assurer qu'ils ne sont pas surajustés à nos 9 produits en particulier, et qu'ils peuvent être utilisés par la suite pour prédire les propriétés sensorielles de produits variés. Ensuite, d'autres caractérisations instrumentales pourraient être envisagées. Par exemple, un test d'écoulement aller-retour, consistant à appliquer un gradient de cisaillement croissant puis décroissant, permettrait de mettre en évidence le caractère thixotrope ou non des produits étudiés. La mesure de l'aire d'hystérèse, proportionnelle à l'ampleur de cette propriété, pourrait peut-être être corrélée à la propriété *Difficulté d'Etalement.* En effet, la propriété de thixotropie donne une fluidité plus importante des formules à l'étalement (Barnes, 1997). De plus, la température à la surface de la peau étant d'environ 32°C (Siewert et al., 2003) il pourrait être intéressant d'effectuer les mesures rhéologiques à cette température. D'autre part, une analyse des propriétés de surface de la peau et de l'impact de l'application des produits sur ces propriétés pourrait être réalisée. Des mesures d'angle de contact (Mavon et al., 1998; Mavon, 2000), de coefficient de friction (El-Shimi, 1977; Sivamani et al., 2005) pourraient peut-être être reliées aux propriétés filmogènes, comme la propriété *Collant,* perçues sensoriellement après application des produits sur la peau. Enfin, dans ce travail de thèse, nous avons fait le choix d'incorporer différents polymères dans une émulsion à une concentration fixée égale à 1 %, afin d'étudier la contribution de chaque polymère sur les propriétés de texture conférées aux crèmes. Or, les polymères synthétiques choisis, étant des agents gélifiants, ont apporté une consistance très forte aux crèmes, ceci contrairement aux polysaccharides. Ainsi, les crèmes comportant un

polymère synthétique ont obtenu les plus fortes valeurs de paramètres instrumentaux liés à une force, une contrainte, ou une viscosité. Du fait de cette grande différence de consistance entre les crèmes, certaines corrélations jugées « fortes » ont pu être obtenues entre tous les différents paramètres instrumentaux quelles que soient les conditions expérimentales, masquant probablement certaines différences de comportement des polysaccharides dépendant des conditions de test utilisées. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier les propriétés de texture d'émulsions ayant des consistances intermédiaires à celles de notre espace produits. Une première possibilité serait de faire varier le pourcentage des polymères synthétiques incorporé dans l'émulsion, de 0,1 à 1 % par exemple, afin d'obtenir une gamme de consistances intermédiaires à celles obtenues avec nos polysaccharides et nos polymères synthétiques. Une autre possibilité serait d'incorporer des mélanges de polymères, les associations xanthane/galactomannane (xanthane/guar ou xanthane/caroube) étant bien connues pour leurs propriétés synergiques (Dea et al., 1977; Copetti et al., 1997). L'ajout de produits ayant des textures intermédiaires à celles de notre étude permettrait ainsi d'analyser plus en profondeur les corrélations existantes entre mesures rhéologiques et mesures texturométriques, et certainement d'affiner encore les modèles de prédiction déjà établis.

Références bibliographiques

AFNOR (2007). *Analyse sensorielle*. 7ème édition.

———— (2012). *Analyse sensorielle - Guide d'application des normes de l'analyse sensorielle aux produits cosmétiques*. GA V09-027.

AIME, D. B., ARNTFIELD, S. D., MALCOLMSON, L. J. & RYLAND, D. (2001). Textural analysis of fat reduced vanilla ice cream products. *Food Research International* **34**, 237–246.

ASTM STANDARD E1490 (1992). *Standard Practice for Descriptive Skinfeel Analysis of Creams and Lotions*. ASTM International. PA: West Conshohocken.

ASTM STANDARD E1490-03 (2003). *Standard Practice for Descriptive Skinfeel Analysis of Creams and Lotions*. ASTM International. PA: West Conshohocken.

BAIS, D., TREVISAN, A., LAPASIN, R., PARTAL, P. & GALLEGOS, C. (2005). Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions. *Journal of colloid and interface science* **290**, 546–556.

BARNES, H. A. (1994). Rheology of emulsions - a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **91**, 89–95.

———— (1997). Thixotropy–a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **70**, 1–33.

———— (2000). *A handbook of elementary rheology*. Aberystwyth: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.

———— (2004). The rheology of emulsions. In *Emulsions: structure stability and interactions*vol. 4, *Interface Science and Technology*, pp. 721–759. D. N. Petsev.

BARNES, H. A., HUTTON, J. F. & WALTERS, K. (1989). *Introduction to Rheology*. Amsterdam: Elsevier.

BARRY, B. W. & GRACE, A. J. (1972). Sensory testing of spreadability: investigation of rheological conditions operative during application of topical preparation. *Journal of pharmaceutical sciences* **61**, 335–341.

BARRY, B. W. & MEYER, M. C. (1973). Sensory assessment of spreadability of hydrophilic topical preparations. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **62**, 1349–1354.

BOURBON, A. I., PINHEIRO, A. C., RIBEIRO, C., MIRANDA, C., MAIA, J. M., TEIXEIRA, J. A. & VICENTE, A. A. (2010). Characterization of galactomannans extracted from seeds of Gleditsia triacanthos and Sophora japonica through shear and extensional rheology: Comparison with guar gum and locust bean gum. *Food Hydrocolloids* **24**, 184–192.

BOURNE, M. C. (1978). Texture profile analysis. *Food Technology* **32**, 66–72.

BRANDT, M. A., SKINNER, E. Z. & COLEMAN, J. A. (1963). Texture Profile Method. *Journal of Food Science* **28**, 404–409.

BREENE, W. M. (1975). Application of texture profile analysis to instrumental food texture evaluation. *Journal of Texture Studies* **6**, 53–82.

BRIGAND, G. (1972). Structure et propriétés de quelques hydrocolloïdes naturels. *Parfums Cosmétiques Savons France* **2**, 414–424.

BRIGHENTI, M., GOVINDASAMY-LUCEY, S., LIM, K., NELSON, K. & LUCEY, J. A. (2008). Characterization of the Rheological, Textural, and Sensory Properties of Samples of Commercial US Cream Cheese with Different Fat Contents. *Journal of dairy science* **91**, 4501–4517.

BRUMMER, R. & GODERSKY, S. (1999). Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **152**, 89–94.

CAIN, W. S., COMETTO-MUNIZ, J. E. & DE WIJK, R. A. (1992). Techniques in the quantitative study of human olfaction. In *Science of Olfaction*, pp. 279–308. Serby, M.J. and Chobor, K.L.

CHAN, P. S.-K., CHEN, J., ETTELAIE, R., ALEVISOPOULOS, S., DAY, E. & SMITH, S. (2009). Filament stretchability of biopolymer fluids and controlling factors. *Food Hydrocolloids* **23**, 1602–1609.

CHAN, P. S.-K., CHEN, J., ETTELAIE, R., LAW, Z., ALEVISOPOULOS, S., DAY, E. & SMITH, S. (2007). Study of the shear and extensional rheology of casein, waxy maize starch and their mixtures. *Food hydrocolloids* **21**, 716–725.

CHANGEUX, J.-P. (1983). *L'homme neuronal*. Paris: Hachette.

CHAPPAT, M. (1994). Some applications of emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **91**, 57–77.

CHASTRETTE, M., THOMAS-DANGUIN, T. & RALLET, E. (1998). Modelling the human olfactory stimulus-response function. *Chemical senses* **23**, 181–196.

CIVILLE, G. V. & DUS, C. A. (1990). Development of terminology to describe the handfeel properties of paper and fabrics. *Journal of Sensory Studies* **5**, 19–32.

———— (1991). Evaluating tactile properties of skincare products: a descriptive analysis technique. *Cosmetics and Toiletries* **106**, 83–88.

———— (2005). How sensory evaluation can provide development direction: an approach. *Cosmetics and Toiletries* **120**, 49–56.

CIVILLE, G. V. & LISKA, I. H. (1975). Modifications and applications to foods of the general foods sensory texture profile technique. *Journal of Texture Studies* **6**, 19–31.

CIVILLE, G. V. & SZCZESNIAK, A. S. (1973). Guidelines to training a texture profile panel. *Journal of Texture Studies* **4**, 204–223.

CLARKE, M. T. (1993). Rheological additives. In *Rheological properties of cosmetics and toiletries*vol. 13, *Cosmetic science and technology series*, pp. 9–33. New York: D. Laba.

CLOSE, J.-A. (1994). Men's skin care. *Cosmetics and Toiletries* **109**, 61–65.

COGNARD, J. (2003). *Science et technologie du collage*. 2ème édition. PPUR presses polytechniques.

COMITE DE LIAISON DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE (COLIPA) (2007). *Method for the in vitro determination of UVA protection provided by sunscreen products*. COLIPA guideline.

COPETTI, G., GRASSI, M., LAPASIN, R. & PRICL, S. (1997). Synergistic gelation of xanthan gum with locust bean gum: a rheological investigation. *Glycoconjugate journal* **14**, 951–961.

COURONNE, T. (1997). A study of assessors' performance using graphical methods. *Food quality and preference* **8**, 359–365.

COZZOLINO, D., SMYTH, H. E., LATTEY, K. A., CYNKAR, W., JANIK, L., DAMBERGS, R. G., FRANCIS, I. L. & GISHEN, M. (2005). Relationship between sensory analysis and near infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines. *Analytica Chimica Acta* **539**, 341–348.

CROSS, M. M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science* **20**, 417–437.

DAGNELIE, P. (2011). *Statistique théorique et appliquée Tome 2: inférence statistique à une et deux dimensions*. 3e édition. Bruxelles: De Boeck.

DANZART, M. (2009a). Comparaison de produits. In *Evaluation sensorielle: Manuel méthodologique*, pp. 411–416. Paris: Tec & Doc Lavoisier.

———— (2009b). Statistique descriptive. In *Evaluation sensorielle: Manuel méthodologique*, p. 369. Paris: Tec & Doc Lavoisier.

DARTNELL, N., TRANCHANT, J.-F., GAYOT, A. & TRAISNEL, M. (1991). Rhéologie et analyse sensorielle en formulation cosmétique. *Nouvelles Dermatologiques* **10**, 639–641.

DAS, S. & GHOSH, A. (2006). Study of creep, stress relaxation, and inverse relaxation in mulberry (Bombyx mori) and tasar (Antheraea mylitta) silk. *Journal of Applied Polymer Science* **99**, 3077–3084.

DEA, I. C. M., MORRIS, E. R., REES, D. A., WELSH, E. J., BARNES, H. A. & PRICE, J. (1977). Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. *Carbohydrate Research* **57**, 249–272.

DEPLEDT, F. (2007). *Evaluation sensorielle: Manuel méthodologique*. 3ème édition. Paris: Tec & Doc Lavoisier.

DIJKSTERHUIS, G. (1995). Assessing panel consonance. *Food Quality and Preference* **6**, 7–14.

DIMUZIO, A. M., ABRUTYN, E. S. & CANTWELL, M. Y. (2005). Correlating sensory perception to the rheological parameters of emulsions: a predictive model for future product development? *Journal of cosmetic science* **56**, 356–358.

DOLZ, M., HERNÁNDEZ, M. J. & DELEGIDO, J. (2008). Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. *Food Hydrocolloids* **22**, 421–427.

DRAKE, M. A., GERARD, P. D., TRUONG, V. D. & DAUBERT, C. R. (1999). Relationship between instrumental and sensory measurements of cheese texture. *Journal of Texture Studies* **30**, 451–476.

DUPUIS, D. (2008). Mesure de la viscosité Viscosimètres et rhéomètres. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*.

EL-SHIMI, A. F. (1977). In vivo skin friction measurements. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **28**, 37–51.

FAGIANI, R. (2011). 'Activation tribologique des perceptions tactiles par vibrations induites sur la surface de contact du doigt'. INSA de Lyon.

FECHNER, G. T. (1860). *Elements of psychophysics*. Holt, Rinehart and Winston. New York.

FISZMAN, S. M. & DAMASIO, M. H. (2000). Instrumental measurement of adhesiveness in solid and semi-solid foods. A survey. *Journal of Texture Studies* **31**, 69–91.

FRANÇOIS, I. M., WINS, H., BUYSENS, S., GODTS, C., VAN PEE, E., NICOLAÏ, B. & DE PROFT, M. (2008). Predicting sensory attributes of different chicory hybrids using physico-chemical measurements and visible/near infrared spectroscopy. *Postharvest biology and technology* **49**, 366–373.

FRIEDMAN, H. H., WHITNEY, J. E. & SZCZESNIAK, A. S. (1963). The Texturometer—A New Instrument for Objective Texture Measurement. *Journal of Food Science* **28**, 390–396.

GUILLEMIN, J.-P. (2008). 'Rhéologie de suspensions concentrées de matériaux énergétiques recyclables – Modélisation du temps de coulée'. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

HAN, L., LIU, X., ZHU, R. & YANG, Z. (2009). Quantification of MBM adulteration in compound fertilizers and composts by NIRS. *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* **13**, 15–19.

HOUGH, G., CALIFANO, A. N., BERTOLA, N. C., BEVILACQUA, A. E., MARTINEZ, E., VEGA, M. J. & ZARITZKY, N. E. (1996). Partial least squares correlations between sensory and instrumental measurements of flavor and texture for Reggianito grating cheese. *Food Quality and Preference* **7**, 47–53.

ISSANCHOU, S., MAINGONNAT, F., GUICHARD, E. & ETIEVANT P. (1991). Oral consistency and simple rheological measurement of strawberry jams. *Science des Aliments* **11**, 85–98.

JACHOWICZ, J. (2004). *Cosmetic Raw Material Analysis and Quality: Analysis of Polymers for Cosmetics*. Augsburg: Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH.

JACHOWICZ, J. & SMEWING, J. (2008). Texture analysis to quantify skin care product efficacy. *Cosmetics and Toiletries* **123**, 69–72.

JONES, D. S., LAWLOR, M. S. & WOOLFSON, A. D. (2002). Examination of the flow rheological and textural properties of polymer gels composed of poly(methylvinylether-co-maleic anhydride) and poly(vinylpyrrolidone): Rheological and mathematical interpretation of textural parameters. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **91**, 2090–2101.

JONES, D. S., WOOLFSON, A. D. & DJOKIC, J. (1996). Texture profile analysis of bioadhesive polymeric semisolids: Mechanical characterization and investigation of interactions between formulation components. *Journal of Applied Polymer Science* **61**, 2229–2234.

KEALY, T. (2006). Application of liquid and solid rheological technologies to the textural characterisation of semi-solid foods. *Food Research International* **39**, 265–276.

KEANE, P. (1992). The flavor profile. In *Descriptive analysis testing for sensory evaluation, ASTM manual 13*, pp. 5–14. Philadelphia: ASTM International.

KETTLER, E., MÜLLER, C. B., KLEMP, R., HLOUCHA, M., DÖRING, T., RYBINSKI, W. & RICHTERING, W. (2008). Polymer-Stabilized Emulsions: Influence of Emulsion Components on Rheological Properties and Droplet Size Auernhammer, G., Butt, H.-J. & Vollmer, D. (Eds.). *Progress in Colloid and Polymer Science* **134**, 90–100.

KORHONEN, M., LEHTONEN, J., HELLEN, L., HIRVONEN, J. & YLIRUUSI, J. (2002). Rheological properties of three component creams containing sorbitan monoesters as surfactants. *International Journal of Pharmaceutics* **247**, 103–114.

KRÜSS. KRÜSS: Solids - Selected literature values for surface free energy of solids. http://www.kruss.de/en/theory/substance-properties/solids.html (Accessed October 1, 2012).

LEE, I.-S., YANG, H.-M., KIM, J.-W., MAENG, Y.-J., LEE, C.-W., KANG, Y.-S., RANG, M.-J. & KIM, H.-Y. (2005). Terminology development and panel training for sensory evaluation of skin care products including aqua cream. *Journal of Sensory Studies* **20**, 421–433.

LEE, S.-Y., LUNA-GUZMÁN, I., CHANG, S., BARRETT, D. M. & GUINARD, J.-X. (1999). Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes. *Food Quality and Preference* **10**, 447–455.

LEMAITRE-AGHAZARIAN, V., PICCERELLE, P., REYNIER, J. P., JOACHIM, J., PHAN-TAN-LUU, R. & SERGENT, M. (2004). Texture optimization of water-in-oil emulsions. *Pharmaceutical development and technology* **9**, 125–134.

LOCHHEAD, R. Y. (2007). The role of polymers in cosmetics: recent trends. In *Cosmetic Nanotechnology, ACS Symposium Series*vol. 961, pp. 3–56.

LODEN, M., OLSSON, H., SKARE, L. & AXELL, T. (1992). Instrumental and sensory evaluation of the frictional response of the skin following a single application of five moisturizing creams. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **43**, 13–20.

LORENZO, G., ZARITZKY, N. & CALIFANO, A. (2012). Rheological Analysis Of Emulsion-Filled Gels Based On High Acyl Gellan Gum. *Food Hydrocolloids*.

LU, R., CHEN, Y.-R., SOLOMON, M. B. & BERRY, B. W. (1998). Tensile properties and Warner-Bratzler tenderness measurement of raw and cooked beef (English). *Transactions of the ASAE* **41**, 1431–1439.

LUKIC, M., JAKSIC, I., KRSTONOSIC, V., CEKIC, N. & SAVIC, S. (2012). A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance. *International Journal of Cosmetic Science* **34**, 140–149.

LUKIC, M., JAKSIC, I., KRSTONOSIC, V., DOKIC, L. & SAVIC, S. (2012). Effect of Small Change in Oil Phase Composition on Rheological and Textural Properties of w/o Emulsion. *Journal of Texture Studies*, DOI: 10.1111/j.1745-4603.2012.00363.x

MAC LEOD, P., SAUVAGEOT, F. & KÖSTER, E. P. (2007). Les caractéristiques d'une réponse sensorielle. In *Evaluation sensorielle: Manuel méthodologique*. Paris: Tec & Doc Lavoisier.

MARTENS, H. & NÆS, T. (1989). *Multivariate Calibration*. Chichester, UK.: John Wiley.

MAVON, A. (2000). La peau, physico-chimie d'une surface vivante. *Cahiers de formulation* **8**, 83–95.

MAVON, A., REDOULES, D., HUMBERT, P., AGACHE, P. & GALL, Y. (1998). Changes in sebum levels and skin surface free energy components following skin surface washing. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **10**, 243–250.

MEILGAARD, M., CIVILLE, G. V. & CARR, B. T. (2006a). *Sensory Evaluation Techniques*. 4ème édition. Boca Raton: CRC Press.

———— (2006b). The Spectrum Descriptive Analysis method. In *Sensory Evaluation Techniques*, pp. 189–253. Boca Raton: CRC Press.

MELISSOPOULOS, A. & LEVACHER, C. (1998). *La peau: structure et physiologie*. Paris: Tech&Doc Lavoisier.

MEULLENET, J.-F. C., CARPENTER, J. A., LYON, B. G. & LYON, C. E. (1997). Bi-cyclical instrument for assessing texture profile parameters and its relationship to sensory evaluation of texture. *Journal of Texture Studies* **28**, 101–118.

MINER, P. E. (1993). Emulsion rheology: Creams and lotions. In *Rheological properties of cosmetics and toiletries*, Cosmetic science and technology series, vol. 13, pp. 313–370. D. Laba.

DI MONACO, R., CAVELLA, S. & MASI, P. (2008). Predicting sensory cohesiveness, hardness and springiness of solid foods from instrumental measurements. *Journal of Texture Studies* **39**, 129–149.

MORAVKOVA, T. & STERN, P. (2011). Rheological and textural properties of cosmetic emulsions. *Applied rheology* **21**, 35200.

MUGUET, V. (2006). Agents de texture hydrophiles. In *Actifs et additifs en cosmétologie*, pp. 954–991. Paris: Tec & Doc Lavoisier.

MUÑOZ, A. M. & CIVILLE, G. V. (1992). The spectrum descriptive analysis method. In *Manual on descriptive analysis testing for sensory evaluation*. PA: ASTM press.

———— (1998). Universal, product and attribute specific scaling and the development of common lexicons in descriptive analysis. *Journal of Sensory Studies* **13**, 57–75.

NACHT, S., CLOSE, J.-A., YEUNG, D. & GANS, E. H. (1981). Skin friction coefficient: changes induced by skin hydration and emollient application and correlation with perceived skin feel. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **32**, 55–65.

NAÉ, H. N. (1993). Introduction to rheology. In *Rheological properties of cosmetics and toiletries*vol. 13, *Cosmetic science and technology series*, pp. 9–33. D. Laba.

NIEDZWIEDZ, K., BUGGISCH, H. & WILLENBACHER, N. (2010). Extensional rheology of concentrated emulsions as probed by capillary breakup elongational rheometry (CaBER). *Rheologica Acta* **49**, 1103–1116.

NORME NF ISO 5492 (1992). *Analyse sensorielle - Vocabulaire*. AFNOR.

NORWICH, K. H. (2001). Determination of saltiness from the laws of thermodynamics - Estimating the gas constant from psychophysical experiments. *Chemical senses* **26**, 1015–1022.

PAL, R. (1996). Viscoelastic properties of polymer-thickened oil-in-water emulsions. *Chemical Engineering Science* **51**, 3299–3305.

PARENTE, M. E., GAMBARO, A. & ARES, G. (2008). Sensory characterization of emollients. *Journal of Sensory Studies* **23**, 149–161.

PARENTE, M. E., GAMBARO, A. & SOLANA, G. (2005). Study of sensory properties of emollients used in cosmetics and their correlation with physicochemical properties. *Journal of Cosmetic Science* **56**, 175–182.

PINEAU, N. (2006). La performance en analyse sensorielle, une approche base de données. Thèse, Université de Bourgogne.

POTTS, R. O. (1986). Stratum corneum hydration: experimental techniques and interpretation results. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **37**, 9–33.

QUINTANA, J. M., CALIFANO, A. N., ZARITZKY, N. E., PARTAL, P. & FRANCO, J. M. (2002). Linear and nonlinear viscoelastic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with polysaccharides. *Journal of Texture Studies* **33**, 215–236.

RAINEY, B. A. (1986). Importance of reference standards in training panelists. *Journal of Sensory Studies* **1**, 149–154.

RAVI, R., ROOPA, B. S. & BHATTACHARYA, S. (2007). Texture evaluation by uniaxial compression of some snack foods. *Journal of Texture Studies* **38**, 135–152.

RAWLING, A. V. (2006). Ethnic skin types: are there differences in skin structure and function? *International journal of Cosmetic Science* **28**, 79–93.

REEVE, P. & AMIGONI, S. (2008). La rhéologie: un outil précieux pour la formulation cosmétique. *L'actualité chimique*, 89–98.

RIBEIRO, H.-M., MORAIS, J.-A. & ECCLESTON, G.-M. (2004). Structure and rheology of semisolid o/w creams containing cetyl alcohol/non-ionic surfactant mixed emulsifier and different polymers. *International journal of cosmetic science* **26**, 47–59.

RICHARD, D. & ORSAL, D. (2007). *Neurophysiologie: organisation et fonctionnement du système nerveux*. 3ème édition. Paris: Dunod.

RODD, A. B., DUNSTAN, D. E. & BOGER, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers* **42**, 159–174.

ROSO, A. & BRINET, R. (2004). Rheology and texture analysis used together to improve raw material choices. *Cosmetics and Toiletries* **119**, 53–60.

SAEYS, W., MOUAZEN, A. M. & RAMON, H. (2005). Potential for Onsite and Online Analysis of Pig Manure using Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Biosystems Engineering* **91**, 393–402.

SAVARY, G., GRISEL, M. & PICARD, C. (2013). Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **102**, 371-378

SCHWARTZ, N. O. (1975). Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products. *Journal of Texture Studies* **6**, 33–42.

SHERMAN, P. (1970). *Industrial rheology*. New York: Academic Press.

———— (1972). Problems associated with the assessment of the consistency of cosmetic and toilet preparations. *Soap, Perfumery & Cosmetics* **45**, 54–60.

SIDHVANANDA, J., GRITIYARANGSAN, P., RUNGRAIRATANAROIJ, P. & KULLAVANIJAYA, P. (1993). Hygroscopicity and water-holding capacity of moisturizing agents: a single application in vivo study. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **44**, 279–288.

SIEFFERMANN, J.-M. (2000). Le profil flash - un outil rapide et innovant d'évaluation sensorielle descriptive. In *AGORAL 2000, XIIèmes rencontres 'L'innovation: de l'idée au succès'*, pp. 335–340. Montpellier.

SIEWERT, M., DRESSMAN, J., BROWN, C. K. & SHAH, V. P. (2003). FIP/AAPS guidelines to dissolution/in vitro release testing of novel/special dosage forms. *AAPS PharmSciTech* **4**, 43–52.

SINESIO, F., MONETA, E. & SABA, A. (1991). Comparison of multivariate methods of analysis to evaluate panellists' performance. *Food Quality and Preference* **3**, 201–208.

SIVAMANI, R. K., WU, G., GITIS, N. V. & MAIBACH, H. I. (2005). Skin friction coefficient values. *Cosmetics and Toiletries* **120**, 48–52.

SMEWING, J. & JACHOWICZ, J. (2007). Texture analysis to select packaging and formulate hair care products. *Cosmetics and Toiletries* **122**, 107–112.

STEFFE, J. F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. East Lansing: Freeman Press.

STERN, P., VALENTOVA, H. & POKORNY, J. (1997). Relations between rheological and sensory characteristics of cosmetic emulsions. *SÖFW J.* **123**, 445–448.

———— (2002). Rheological and textural characteristics of skin lotions. *SÖFW-journal* **128**, 34–37.

STEVENS, S. S. (1957). On psychophysical law. *Psychological Review* **64**, 153–181.

STONE, H., SIDEL, J., OLIVER, S., WOOLSEY, A. & SINGLETON, R. C. (1974). Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technology* **28**, 24–34.

SUZUKI, K. & WATANABE., T. (1971). Relationship between sensory assessment and rheological properties of cosmetic creams.pdf. *Journal of Texture Studies* **2**, 431–440.

SZCZESNIAK, A. S. (1963). Classification of Textural Characteristics. *J. Food Science* **28**, 385–389.

———— (1968). Correlations between objective and sensory texture measurements. *Food Technology* **22**, 981–985.

———— (1987). Correlating sensory with instrumental texture measurements - An overview of recent developments. *Journal of Texture Studies* **18**, 1–15.

TADROS, T. F. (1994). Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **91**, 39–55.

———— (1996). Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Advances in Colloid and Interface Science* **68**, 97–200.

———— (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* **108-109**, 227–258.

TADROS, T. F., LÉONARD, S., VERBOOM, C., WORTEL, V., TAELMAN, M.-C. & ROSCHZTTARDTZ, F. (2008). Correlation of 'body butter' texture and structure of cosmetic emulsions with their rheological characteristics. In *Colloids in cosmetics and personal care*vol. 4, *Colloids and interface science*. Weinheim: Th. F. Tadros.

TAREA, S. (2005). Etude de la texture de suspensions de particules molles concentrées. Relations entre la structure, la rhéologie et la perception sensorielle. Application aux purées de pommes et poires et mise au point de milieux modèles. Thèse, Ecole Nationale des Industries Agricoles et Alimentaires.

TENENHAUS, M. (1998). *La régression PLS: Théorie et pratique*. Editions TECHNIP, p.139.

TRANCHANT, J.-F., POULIN, A. & GROSSIORD, J.-L. (2001). Des crèmes au vernis à ongles. In *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*. Les Ulis: EDP Sciences.

VIANNA-FILHO, R. P., PETKOWICZ, C. L. O. & SILVEIRA, J. L. M. (2012). Rheological characterization of O/W emulsions incorporated with neutral and charged polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, (article in press), http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.014.

WALTERS, K. (1975). *Rheometry*. Londres: Chapman and Hall.

WALTERS, K. A. & ROBERTS, M. S. (2002). The structure and function of skin. In *Dermatological and transdermal formulations*vol. 119. New-York: Marcel Dekker, Inc.

WANG, S., KISLALIOGLU, M. S. & BREUER, M. (1999). The effect of rheological properties of experimental moisturizing creams/lotions on their efficacy and perceptual attributes. *International journal of Cosmetic Science* **21**, 167–188.

WIECHERS, J. W. (1999). Comparing instrumental and sensory measurements of skin moisturization. *Cosmetics and Toiletries* **114**, 29–34.

DE WIJK, R. A., VAN GEMERT, L. J., TERPSTRA, M. E. J. & WILKINSON, C. L. (2003). Texture of semi-solids; sensory and instrumental measurements on vanilla custard desserts. *Food quality and preference* **14**, 305–317.

WILLIAMS, A. A. & LANGRON, S. P. (1984). The use of free-choice profiling for the evaluation of commercial ports. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **35**, 558–568.

WILLIAMS, P. (2003). *Near-infrared technology: getting the best out of light*. PDK Grain. Nanaimo.

WITTERN, K.-P., BRUMMER, R. & GODERSKY, S. (2001). Rheology studies to investigate sensorial aspects of emulsions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 1031–1036.

WOLD, S., RUHE, A., WOLD, H. & DUNN, W. J. (1984). The collinearity problem in linear regression, the partial least squares (PLS) approach to generalized inverses. *SIAM Journal of Scientific and Statistical Computations* **5**, 735–743.

WORTEL, V. A. L., VERBOOM, C., WIECHERS, J. W., TAELMAN, M.-C., LEONARD, S. & TADROS, T. F. (2005). Linking sensory and rheology characteristics. *Cosmetics and Toiletries* **120**, 57–66.

WORTEL, V. A. L. & WIECHERS, J. W. (2000). Skin sensory performance of individual personal care ingredients and marketed personal care products. *Food Quality and Preference* **11**, 121–127.

YILMAZ, M. T., KARAMAN, S., DOGAN, M., YETIM, H. & KAYACIER, A. (2012). Characterization of O/W model system meat emulsions using shear creep and creep recovery tests based on mechanical simulation models and their correlation with texture profile analysis (TPA) parameters. *Journal of Food Engineering* **108**, 327–336.

ZAHOUANI, H. (2005). Tribologie de la surface cutanée. *Cahiers de formulation* **12**, 165–175.

Annexes

Annexe 1: Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Annexe 1: matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Variables	σ_{fluage}	J_0	η_0	$\%J_e$	$\%J_{SM}$	$\%J_{KV}$	σ(0,1)	η(0,1)	η(1)	η(10)	η(100)	η(1000)	σ(1)	σ(10)	σ(100)	σ(1000)	G'	G''
σ_{fluage}	**1**	-0,623	**0,948**	0,508	0,603	-0,635	**0,990**	**0,990**	**0,977**	**0,986**	**0,978**	**0,972**	**0,979**	**0,983**	**0,978**	**0,972**	**0,958**	**0,929**
J_0	-0,623	**1**	**-0,699**	-0,202	-0,268	0,303	-0,610	-0,609	**-0,691**	**-0,688**	**-0,715**	**-0,753**	**-0,706**	**-0,695**	**-0,715**	**-0,755**	**-0,726**	**-0,791**
η_0	**0,948**	**-0,699**	**1**	0,614	**0,710**	**-0,733**	**0,956**	**0,954**	**0,989**	**0,982**	**0,984**	**0,982**	**0,987**	**0,985**	**0,984**	**0,982**	**0,991**	**0,982**
$\%J_e$	0,508	-0,202	0,614	**1**	**0,947**	**-0,821**	0,471	0,468	0,533	0,509	0,497	0,512	0,532	0,515	0,497	0,514	0,643	0,626
$\%J_{SM}$	0,603	-0,268	**0,710**	**0,947**	**1**	**-0,961**	0,583	0,582	0,640	0,613	0,597	0,597	0,636	0,619	0,596	0,597	**0,724**	**0,708**
$\%J_{KV}$	-0,635	0,303	**-0,733**	**-0,821**	**-0,961**	**1**	-0,631	-0,631	**-0,679**	-0,651	-0,632	-0,620	**-0,672**	-0,656	-0,632	-0,619	**-0,732**	**-0,720**
σ(0,1)	**0,990**	-0,610	**0,956**	0,471	0,583	-0,631	**1**	**1,000**	**0,986**	**0,991**	**0,984**	**0,972**	**0,985**	**0,988**	**0,984**	**0,971**	**0,950**	**0,920**
η(0,1)	**0,990**	-0,609	**0,954**	0,468	0,582	-0,631	**1,000**	**1**	**0,986**	**0,990**	**0,983**	**0,971**	**0,985**	**0,988**	**0,983**	**0,970**	**0,949**	**0,919**
η(1)	**0,977**	**-0,691**	**0,989**	0,533	0,640	**-0,679**	**0,986**	**0,986**	**1**	**0,998**	**0,996**	**0,991**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,990**	**0,983**	**0,967**
η(10)	**0,986**	**-0,688**	**0,982**	0,509	0,613	-0,651	**0,991**	**0,990**	**0,998**	**1**	**0,998**	**0,993**	**0,998**	**1,000**	**0,998**	**0,993**	**0,978**	**0,960**
η(100)	**0,978**	**-0,715**	**0,984**	0,497	0,597	-0,632	**0,984**	**0,983**	**0,996**	**0,998**	**1**	**0,997**	**0,996**	**0,999**	**1,000**	**0,996**	**0,978**	**0,964**
η(1000)	**0,972**	**-0,753**	**0,982**	0,512	0,597	-0,620	**0,972**	**0,971**	**0,991**	**0,993**	**0,997**	**1**	**0,993**	**0,994**	**0,997**	**1,000**	**0,983**	**0,975**
σ(1)	**0,979**	**-0,706**	**0,987**	0,532	0,636	**-0,672**	**0,985**	**0,985**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,993**	**1**	**0,998**	**0,996**	**0,993**	**0,985**	**0,971**
σ(10)	**0,983**	**-0,695**	**0,985**	0,515	0,619	-0,656	**0,988**	**0,988**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,994**	**0,998**	**1**	**0,999**	**0,994**	**0,980**	**0,964**
σ(100)	**0,978**	**-0,715**	**0,984**	0,497	0,596	-0,632	**0,984**	**0,983**	**0,996**	**0,998**	**1,000**	**0,997**	**0,996**	**0,999**	**1**	**0,996**	**0,978**	**0,964**
σ(1000)	**0,972**	**-0,755**	**0,982**	0,514	0,597	-0,619	**0,971**	**0,970**	**0,990**	**0,993**	**0,996**	**1,000**	**0,993**	**0,994**	**0,996**	**1**	**0,984**	**0,976**
G'	**0,958**	**-0,726**	**0,991**	0,643	**0,724**	**-0,732**	**0,950**	**0,949**	**0,983**	**0,978**	**0,978**	**0,983**	**0,985**	**0,980**	**0,978**	**0,984**	**1**	**0,994**
G''	**0,929**	**-0,791**	**0,982**	0,626	**0,708**	**-0,720**	**0,920**	**0,919**	**0,967**	**0,960**	**0,964**	**0,975**	**0,971**	**0,964**	**0,964**	**0,976**	**0,994**	**1**
tan δ	-0,588	0,143	-0,642	**-0,966**	**-0,941**	**0,838**	-0,560	-0,558	-0,589	-0,567	-0,545	-0,548	-0,588	-0,569	-0,545	-0,550	**-0,673**	-0,638
$\gamma_{90\%\,G'}$	-0,153	0,631	-0,214	0,033	0,098	-0,148	-0,083	-0,083	-0,165	-0,188	-0,229	-0,275	-0,184	-0,197	-0,229	-0,277	-0,240	-0,306
$\sigma_{90\%\,G'}$	**0,999**	-0,622	**0,957**	0,517	0,616	-0,650	**0,992**	**0,992**	**0,982**	**0,990**	**0,983**	**0,975**	**0,984**	**0,988**	**0,983**	**0,975**	**0,962**	**0,933**
G'=G''	**0,965**	**-0,748**	**0,987**	0,608	**0,691**	**-0,706**	**0,955**	**0,954**	**0,985**	**0,982**	**0,983**	**0,989**	**0,988**	**0,984**	**0,983**	**0,990**	**0,998**	**0,993**
$\gamma_{G'=G''}$	-0,247	**0,769**	-0,308	0,090	0,107	-0,113	-0,195	-0,196	-0,279	-0,298	-0,339	-0,381	-0,297	-0,306	-0,339	-0,383	-0,330	-0,403
$\sigma_{G'=G''}$	**0,995**	-0,602	**0,965**	0,525	0,628	-0,664	**0,995**	**0,995**	**0,987**	**0,992**	**0,985**	**0,974**	**0,986**	**0,990**	**0,985**	**0,973**	**0,963**	**0,932**
$\tau_{95\%G'}$	-0,598	0,426	**-0,686**	**-0,918**	**-0,913**	**0,830**	-0,553	-0,552	-0,624	-0,599	-0,587	-0,606	-0,633	-0,605	-0,587	-0,610	**-0,738**	**-0,742**
$\tau_{95\%G'2}/\tau_{95\%G'1}$	0,124	-0,232	0,094	0,550	0,443	-0,314	0,023	0,024	0,066	0,061	0,045	0,098	0,092	0,061	0,046	0,105	0,216	0,242
G'_2/G'_1	-0,192	-0,486	0,022	-0,058	-0,038	0,018	-0,182	-0,182	-0,045	-0,075	-0,040	-0,013	-0,038	-0,059	-0,040	-0,011	0,015	0,109
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,981**	**-0,672**	**0,991**	0,568	0,666	**-0,694**	**0,985**	**0,984**	**0,998**	**0,997**	**0,995**	**0,990**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,990**	**0,987**	**0,969**
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,981**	**-0,683**	**0,991**	0,561	0,662	**-0,694**	**0,984**	**0,984**	**0,998**	**0,998**	**0,996**	**0,991**	**0,998**	**0,998**	**0,996**	**0,991**	**0,988**	**0,971**
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,966**	**-0,707**	**0,997**	0,579	**0,679**	**-0,708**	**0,972**	**0,972**	**0,997**	**0,992**	**0,993**	**0,991**	**0,996**	**0,994**	**0,993**	**0,990**	**0,992**	**0,981**
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	**0,987**	-0,663	**0,987**	0,561	0,661	**-0,691**	**0,988**	**0,987**	**0,997**	**0,998**	**0,994**	**0,989**	**0,997**	**0,998**	**0,994**	**0,988**	**0,985**	**0,964**
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	**0,990**	**-0,674**	**0,983**	0,543	0,644	**-0,676**	**0,989**	**0,989**	**0,996**	**0,999**	**0,995**	**0,991**	**0,997**	**0,998**	**0,996**	**0,990**	**0,983**	**0,964**
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,991**	**-0,673**	**0,979**	0,515	0,618	-0,655	**0,992**	**0,992**	**0,996**	**0,999**	**0,997**	**0,991**	**0,996**	**0,999**	**0,997**	**0,990**	**0,977**	**0,956**
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,989**	**-0,691**	**0,980**	0,513	0,616	-0,653	**0,990**	**0,989**	**0,996**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,993**	**0,979**	**0,961**
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,982**	**-0,692**	**0,990**	0,546	0,651	**-0,687**	**0,986**	**0,985**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**0,993**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,992**	**0,987**	**0,971**
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,990**	**-0,685**	**0,977**	0,503	0,610	-0,651	**0,992**	**0,992**	**0,996**	**1,000**	**0,997**	**0,991**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,991**	**0,976**	**0,957**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,981**	**-0,668**	**0,991**	0,572	**0,668**	**-0,695**	**0,984**	**0,984**	**0,997**	**0,997**	**0,995**	**0,990**	**0,997**	**0,997**	**0,995**	**0,989**	**0,987**	**0,968**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,982**	**-0,677**	**0,991**	0,563	0,664	**-0,695**	**0,985**	**0,984**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,990**	**0,987**	**0,970**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,970**	**-0,699**	**0,996**	0,578	**0,679**	**-0,708**	**0,975**	**0,975**	**0,998**	**0,994**	**0,993**	**0,991**	**0,997**	**0,995**	**0,993**	**0,990**	**0,992**	**0,979**
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	**0,980**	**-0,667**	**0,992**	0,574	**0,673**	**-0,701**	**0,984**	**0,983**	**0,997**	**0,996**	**0,994**	**0,989**	**0,997**	**0,997**	**0,994**	**0,988**	**0,987**	**0,969**
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	**0,985**	**-0,677**	**0,989**	0,560	0,661	**-0,692**	**0,986**	**0,985**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,990**	**0,987**	**0,969**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,988**	**-0,674**	**0,985**	0,537	0,640	**-0,674**	**0,990**	**0,989**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,991**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,991**	**0,982**	**0,963**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,981**	**-0,679**	**0,991**	0,565	**0,669**	**-0,701**	**0,985**	**0,984**	**0,998**	**0,997**	**0,995**	**0,990**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,990**	**0,988**	**0,971**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,983**	**-0,688**	**0,989**	0,551	0,655	**-0,689**	**0,986**	**0,985**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,992**	**0,999**	**0,999**	**0,996**	**0,992**	**0,987**	**0,971**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,992**	**-0,678**	**0,974**	0,500	0,606	-0,647	**0,993**	**0,993**	**0,994**	**0,999**	**0,995**	**0,990**	**0,995**	**0,998**	**0,995**	**0,989**	**0,974**	**0,953**
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,953**	**0,725**	**-0,999**	-0,591	**-0,687**	**0,711**	**-0,959**	**-0,958**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,988**	**-0,988**	**-0,992**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,988**	**-0,993**	**-0,986**
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,951**	**0,743**	**-0,997**	-0,576	**-0,674**	**0,702**	**-0,957**	**-0,956**	**-0,992**	**-0,985**	**-0,989**	**-0,990**	**-0,992**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,988**
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,941**	**0,763**	**-0,995**	-0,572	**-0,669**	**0,696**	**-0,948**	**-0,947**	**-0,987**	**-0,980**	**-0,985**	**-0,988**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,985**	**-0,988**	**-0,990**	**-0,990**
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	**-0,938**	**0,729**	**-0,998**	-0,622	**-0,713**	**0,732**	**-0,944**	**-0,943**	**-0,985**	**-0,975**	**-0,978**	**-0,980**	**-0,984**	**-0,979**	**-0,978**	**-0,980**	**-0,993**	**-0,989**
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	**-0,962**	**0,738**	**-0,996**	-0,577	**-0,673**	**0,699**	**-0,964**	**-0,963**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,995**	**-0,988**
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,949**	**0,727**	**-0,999**	-0,583	**-0,685**	**0,714**	**-0,958**	**-0,957**	**-0,992**	**-0,984**	**-0,987**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,988**	**-0,987**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,985**
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,963**	**0,731**	**-0,996**	-0,553	-0,657	**0,691**	**-0,969**	**-0,968**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,990**	**-0,982**
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,952**	**0,742**	**-0,997**	-0,574	**-0,674**	**0,704**	**-0,959**	**-0,958**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,993**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,988**
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,967**	**0,740**	**-0,992**	-0,537	-0,641	**0,677**	**-0,973**	**-0,972**	**-0,997**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,996**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,981**
Comp Fmax P35 0,5mm/s	**0,976**	**-0,742**	**0,984**	0,508	0,608	-0,644	**0,979**	**0,978**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**0,984**	**0,975**
Comp Fmax P35 1mm/s	**0,973**	**-0,747**	**0,985**	0,505	0,605	-0,640	**0,977**	**0,976**	**0,995**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,984**	**0,975**
Comp Fmax P35 5mm/s	**0,969**	**-0,765**	**0,983**	0,512	0,606	-0,637	**0,970**	**0,969**	**0,991**	**0,992**	**0,995**	**0,999**	**0,994**	**0,993**	**0,995**	**0,999**	**0,985**	**0,980**
Comp Fmin P35 0,5mm/s	**-0,971**	**0,754**	**-0,988**	-0,532	-0,629	0,659	**-0,971**	**-0,970**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,990**	**-0,983**
Comp Fmin P35 1mm/s	**-0,968**	**0,761**	**-0,988**	-0,529	-0,625	0,655	**-0,968**	**-0,967**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,995**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,998**	**-0,989**	**-0,984**
Comp Fmin P35 5mm/s	**-0,962**	**0,784**	**-0,983**	-0,530	-0,620	0,645	**-0,957**	**-0,957**	**-0,986**	**-0,986**	**-0,990**	**-0,997**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,991**	**-0,997**	**-0,988**	**-0,987**
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	**0,976**	**-0,721**	**0,989**	0,525	0,630	**-0,668**	**0,981**	**0,980**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**0,996**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,986**	**0,974**
Comp Aire+ P35 1mm/s	**0,972**	**-0,721**	**0,991**	0,522	0,628	**-0,668**	**0,980**	**0,979**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,984**	**0,973**
Comp Aire+ P35 5mm/s	**0,982**	**-0,725**	**0,982**	0,504	0,606	-0,643	**0,984**	**0,983**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,982**	**0,969**
Comp Aire- P35 0,5mm/s	**-0,920**	**0,789**	**-0,989**	-0,570	-0,666	**0,693**	**-0,930**	**-0,928**	**-0,977**	**-0,967**	**-0,974**	**-0,979**	**-0,978**	**-0,971**	**-0,974**	**-0,979**	**-0,984**	**-0,990**
Comp Aire- P35 1mm/s	**-0,933**	**0,772**	**-0,992**	-0,547	-0,649	**0,682**	**-0,945**	**-0,944**	**-0,985**	**-0,977**	**-0,984**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,981**	**-0,983**	**-0,985**	**-0,983**	**-0,985**
Comp Aire- P35 5mm/s	**-0,972**	**0,761**	**-0,981**	-0,496	-0,594	0,628	**-0,973**	**-0,972**	**-0,992**	**-0,994**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,982**	**-0,976**
Extr Fmax d35 1mm/s	**0,984**	**-0,694**	**0,988**	0,558	0,660	**-0,692**	**0,984**	**0,984**	**0,997**	**0,997**	**0,995**	**0,992**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,992**	**0,989**	**0,974**
Extr Fmax d35 5mm/s	**0,986**	**-0,702**	**0,985**	0,531	0,637	**-0,675**	**0,986**	**0,986**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,985**	**0,970**
Extr Fmax d45 1mm/s	**0,980**	**-0,705**	**0,989**	0,536	0,645	**-0,685**	**0,983**	**0,983**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,993**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,986**	**0,973**
Extr Fmax d45 5mm/s	**0,983**	**-0,710**	**0,984**	0,513	0,623	-0,665	**0,986**	**0,986**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,994**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,994**	**0,982**	**0,968**
Extr Aire+ d35 1mm/s	**0,986**	**-0,686**	**0,986**	0,552	0,655	**-0,688**	**0,986**	**0,986**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,987**	**0,970**
Extr Aire+ d35 5mm/s	**0,989**	**-0,692**	**0,982**	0,521	0,627	**-0,667**	**0,989**	**0,989**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,992**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,992**	**0,982**	**0,964**
Extr Aire+ d45 1mm/s	**0,984**	**-0,702**	**0,985**	0,522	0,632	**-0,674**	**0,986**	**0,986**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,993**	**0,983**	**0,969**
Extr Aire+ d45 5mm/s	**0,984**	**-0,710**	**0,983**	0,509	0,618	-0,660	**0,986**	**0,986**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,995**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,994**	**0,982**	**0,967**
Extr Aire- d35 1mm/s	**-0,979**	**0,700**	**-0,991**	-0,557	-0,660	**0,694**	**-0,981**	**-0,981**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,976**
Extr Aire- d35 5mm/s	**-0,987**	**0,702**	**-0,982**	-0,515	-0,622	0,662	**-0,988**	**-0,987**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,982**	**-0,967**
Extr Aire- d45 1mm/s	**-0,994**	**0,682**	**-0,970**	-0,492	-0,599	0,642	**-0,991**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,997**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,993**	**-0,996**	**-0,994**	**-0,988**	**-0,972**	**-0,952**
Extr Aire- d45 5mm/s	**-0,982**	**0,705**	**-0,983**	-0,500	-0,612	0,657	**-0,986**	**-0,986**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,993**	**-0,978**	**-0,964**
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	**0,964**	**-0,759**	**0,988**	0,516	0,616	-0,650	**0,967**	**0,966**	**0,992**	**0,992**	**0,996**	**0,998**	**0,993**	**0,994**	**0,996**	**0,997**	**0,985**	**0,979**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	**0,958**	**-0,757**	**0,982**	0,511	0,584	-0,598	**0,962**	**0,961**	**0,986**	**0,987**	**0,994**	**0,998**	**0,988**	**0,989**	**0,994**	**0,997**	**0,978**	**0,971**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	**0,947**	**-0,773**	**0,975**	0,512	0,596	-0,618	**0,956**	**0,955**	**0,982**	**0,980**	**0,985**	**0,992**	**0,983**	**0,981**	**0,985**	**0,992**	**0,974**	**0,971**
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	**0,965**	**-0,751**	**0,980**	0,508	0,591	-0,613	**0,969**	**0,968**	**0,989**	**0,990**	**0,994**	**0,998**	**0,990**	**0,991**	**0,994**	**0,998**	**0,978**	**0,970**
Filant	-0,454	**0,695**	-0,537	-0,360	-0,369	0,344	-0,377	-0,378	-0,470	-0,483	-0,509	-0,542	-0,484	-0,493	-0,510	-0,544	-0,563	-0,612
Brillance	**-0,952**	0,621	**-0,983**	-0,540	-0,658	**0,705**	**-0,974**	**-0,973**	**-0,985**	**-0,980**	**-0,980**	**-0,968**	**-0,979**	**-0,982**	**-0,979**	**-0,966**	**-0,960**	**-0,938**

Annexe 1: matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Variables	tan δ	$\gamma_{90\%G'}$	$\sigma_{90\%G'}$	G'=G''	$\gamma_{G'=G''}$	$\sigma_{G'=G''}$	$\tau_{95\%G'}$	$\tau_{95\%G'2}$ / $\tau_{95\%G'1}$	G'_2/G'_1	Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	Fmax pot 500mL P35 1mm/s	Fmax pot 500mL P35 5mm/s	Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s
σ_{fluage}	-0,588	-0,153	**0,999**	**0,965**	-0,247	**0,995**	-0,598	0,124	-0,192	**0,981**	**0,981**	**0,966**	**0,987**	**0,990**	**0,991**	**0,989**	**0,982**	**0,990**	**0,981**
J_0	0,143	0,631	-0,622	**-0,748**	**0,769**	-0,602	0,426	-0,232	-0,486	**-0,672**	**-0,683**	**-0,707**	-0,663	**-0,674**	**-0,673**	**-0,691**	**-0,692**	**-0,685**	**-0,668**
η_0	-0,642	-0,214	**0,957**	**0,987**	-0,308	**0,965**	**-0,686**	0,094	0,022	**0,991**	**0,991**	**0,997**	**0,987**	**0,983**	**0,979**	**0,980**	**0,990**	**0,977**	**0,991**
% J_e	**-0,966**	0,033	0,517	0,608	0,090	0,525	**-0,918**	0,550	-0,058	0,568	0,561	0,579	0,561	0,543	0,515	0,513	0,546	0,503	0,572
% J_{SM}	**-0,941**	0,098	0,616	**0,691**	0,107	0,628	**-0,913**	0,443	-0,038	0,666	0,662	**0,679**	0,661	0,644	0,618	0,616	0,651	0,610	**0,668**
% J_{KV}	**0,838**	-0,148	-0,650	**-0,706**	-0,113	-0,664	**0,830**	-0,314	0,018	**-0,694**	**-0,694**	**-0,708**	**-0,691**	**-0,676**	-0,655	-0,653	**-0,687**	-0,651	**-0,695**
σ(0,1)	-0,560	-0,083	**0,992**	**0,955**	-0,195	**0,995**	-0,553	0,023	-0,182	**0,985**	**0,984**	**0,972**	**0,988**	**0,989**	**0,992**	**0,990**	**0,986**	**0,992**	**0,984**
η(0,1)	-0,558	-0,083	**0,992**	**0,954**	-0,196	**0,995**	-0,552	0,024	-0,182	**0,984**	**0,984**	**0,972**	**0,987**	**0,989**	**0,992**	**0,989**	**0,985**	**0,992**	**0,984**
η(1)	-0,589	-0,165	**0,982**	**0,985**	-0,279	**0,987**	-0,624	0,066	-0,045	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**0,996**	**0,996**	**0,999**	**0,996**	**0,997**
η(10)	-0,567	-0,188	**0,990**	**0,982**	-0,298	**0,992**	-0,599	0,061	-0,075	**0,997**	**0,998**	**0,992**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**1,000**	**0,997**
η(100)	-0,545	-0,229	**0,983**	**0,983**	-0,339	**0,985**	-0,587	0,045	-0,040	**0,995**	**0,996**	**0,993**	**0,994**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,995**
η(1000)	-0,548	-0,275	**0,975**	**0,989**	-0,381	**0,974**	-0,606	0,098	-0,013	**0,990**	**0,991**	**0,991**	**0,989**	**0,991**	**0,991**	**0,993**	**0,993**	**0,991**	**0,990**
σ(1)	-0,588	-0,184	**0,984**	**0,988**	-0,297	**0,986**	-0,633	0,092	-0,038	**0,997**	**0,998**	**0,996**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,997**
σ(10)	-0,569	-0,197	**0,988**	**0,984**	-0,306	**0,990**	-0,605	0,061	-0,059	**0,998**	**0,998**	**0,994**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,997**
σ(100)	-0,545	-0,229	**0,983**	**0,983**	-0,339	**0,985**	-0,587	0,046	-0,040	**0,995**	**0,996**	**0,993**	**0,994**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,995**
σ(1000)	-0,550	-0,277	**0,975**	**0,990**	-0,383	**0,973**	-0,610	0,105	-0,011	**0,990**	**0,991**	**0,990**	**0,988**	**0,990**	**0,990**	**0,993**	**0,992**	**0,991**	**0,989**
G'	**-0,673**	-0,240	**0,962**	**0,998**	-0,330	**0,963**	**-0,738**	0,216	0,015	**0,987**	**0,988**	**0,992**	**0,985**	**0,983**	**0,977**	**0,979**	**0,987**	**0,976**	**0,987**
G''	-0,638	-0,306	**0,933**	**0,993**	-0,403	**0,932**	**-0,742**	0,242	0,109	**0,969**	**0,971**	**0,981**	**0,964**	**0,964**	**0,956**	**0,961**	**0,971**	**0,957**	**0,968**
tan δ	**1**	-0,179	-0,594	-0,639	-0,225	-0,604	**0,913**	-0,528	0,217	-0,620	-0,613	-0,619	-0,619	-0,602	-0,577	-0,571	-0,600	-0,565	-0,623
$\gamma_{90\%G'}$	-0,179	**1**	-0,148	-0,259	**0,961**	-0,126	0,103	-0,135	-0,523	-0,176	-0,186	-0,198	-0,172	-0,183	-0,182	-0,200	-0,186	-0,181	-0,177
$\sigma_{90\%G'}$	-0,594	-0,148	**1**	**0,968**	-0,243	**0,997**	-0,602	0,105	-0,181	**0,986**	**0,986**	**0,973**	**0,991**	**0,993**	**0,994**	**0,993**	**0,986**	**0,993**	**0,986**
G'=G''	-0,639	-0,259	**0,968**	**1**	-0,356	**0,966**	**-0,713**	0,213	0,015	**0,988**	**0,989**	**0,992**	**0,986**	**0,986**	**0,981**	**0,984**	**0,989**	**0,981**	**0,987**
$\gamma_{G'=G''}$	-0,225	**0,961**	-0,243	-0,356	**1**	-0,218	0,096	-0,087	-0,617	-0,276	-0,288	-0,304	-0,270	-0,285	-0,287	-0,306	-0,292	-0,293	-0,274
$\sigma_{G'=G''}$	-0,604	-0,126	**0,997**	**0,966**	-0,218	**1**	-0,600	0,062	-0,177	**0,990**	**0,990**	**0,978**	**0,994**	**0,994**	**0,995**	**0,993**	**0,989**	**0,993**	**0,990**
$\tau_{95\%G'}$	**0,913**	0,103	-0,602	**-0,713**	0,096	-0,600	**1**	**-0,670**	-0,128	-0,646	-0,645	-0,664	-0,643	-0,632	-0,603	-0,605	-0,636	-0,598	-0,647
$\tau_{95\%G'2}$ / $\tau_{95\%G'1}$	-0,528	-0,135	0,105	0,213	-0,087	0,062	**-0,670**	**1**	0,058	0,086	0,091	0,099	0,093	0,097	0,071	0,081	0,088	0,073	0,085
G'_2/G'_1	0,217	-0,523	-0,181	0,015	-0,617	-0,177	-0,128	0,058	**1**	-0,067	-0,057	-0,005	-0,088	-0,088	-0,099	-0,084	-0,056	-0,085	-0,071
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	-0,620	-0,176	**0,986**	**0,988**	-0,276	**0,990**	-0,646	0,086	-0,067	**1**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**0,996**	**0,999**	**0,996**	**1,000**
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	-0,613	-0,186	**0,986**	**0,989**	-0,288	**0,990**	-0,645	0,091	-0,057	**1,000**	**1**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,997**	**1,000**	**0,996**	**1,000**
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	-0,619	-0,198	**0,973**	**0,992**	-0,304	**0,978**	-0,664	0,099	-0,005	**0,997**	**0,998**	**1**	**0,995**	**0,993**	**0,990**	**0,991**	**0,997**	**0,990**	**0,997**
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	-0,619	-0,172	**0,991**	**0,986**	-0,270	**0,994**	-0,643	0,093	-0,088	**0,999**	**0,999**	**0,995**	**1**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,999**
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	-0,602	-0,183	**0,993**	**0,986**	-0,285	**0,994**	-0,632	0,097	-0,088	**0,998**	**0,999**	**0,993**	**0,999**	**1**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,998**
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	-0,577	-0,182	**0,994**	**0,981**	-0,287	**0,995**	-0,603	0,071	-0,099	**0,997**	**0,997**	**0,990**	**0,998**	**0,999**	**1**	**1,000**	**0,998**	**1,000**	**0,996**
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	-0,571	-0,200	**0,993**	**0,984**	-0,306	**0,993**	-0,605	0,081	-0,084	**0,996**	**0,997**	**0,991**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**1**	**0,998**	**1,000**	**0,996**
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	-0,600	-0,186	**0,986**	**0,989**	-0,292	**0,989**	-0,636	0,088	-0,056	**0,999**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**1**	**0,997**	**0,999**
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	-0,565	-0,181	**0,993**	**0,981**	-0,293	**0,993**	-0,598	0,073	-0,085	**0,996**	**0,996**	**0,990**	**0,997**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,997**	**1**	**0,995**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	-0,623	-0,177	**0,986**	**0,987**	-0,274	**0,990**	-0,647	0,085	-0,071	**1,000**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,996**	**0,999**	**0,995**	**1**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	-0,616	-0,181	**0,987**	**0,988**	-0,282	**0,991**	-0,646	0,091	-0,064	**1,000**	**1,000**	**0,997**	**1,000**	**0,999**	**0,997**	**0,997**	**1,000**	**0,996**	**1,000**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	-0,621	-0,193	**0,976**	**0,991**	-0,297	**0,981**	-0,663	0,098	-0,017	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**0,996**	**0,995**	**0,992**	**0,992**	**0,998**	**0,991**	**0,998**
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	-0,626	-0,176	**0,986**	**0,987**	-0,274	**0,990**	-0,652	0,088	-0,065	**1,000**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,996**	**0,999**	**0,995**	**1,000**
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	-0,615	-0,186	**0,989**	**0,989**	-0,285	**0,992**	-0,646	0,099	-0,073	**0,999**	**1,000**	**0,996**	**1,000**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,999**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	-0,595	-0,181	**0,992**	**0,985**	-0,284	**0,994**	-0,623	0,081	-0,084	**0,999**	**0,999**	**0,994**	**1,000**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	-0,620	-0,171	**0,986**	**0,989**	-0,272	**0,990**	-0,648	0,097	-0,070	**1,000**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**1,000**	**0,996**	**0,999**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	-0,605	-0,183	**0,987**	**0,989**	-0,288	**0,990**	-0,640	0,094	-0,062	**0,999**	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**1,000**	**0,997**	**0,999**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	-0,565	-0,177	**0,995**	**0,980**	-0,287	**0,994**	-0,595	0,078	-0,101	**0,994**	**0,995**	**0,987**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,996**	**1,000**	**0,994**
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	0,621	0,225	**-0,960**	**-0,991**	0,329	**-0,966**	**0,678**	-0,104	-0,039	**-0,992**	**-0,993**	**-0,999**	**-0,988**	**-0,986**	**-0,982**	**-0,984**	**-0,992**	**-0,982**	**-0,992**
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	0,603	0,242	**-0,958**	**-0,992**	0,349	**-0,963**	**0,669**	-0,104	-0,054	**-0,991**	**-0,992**	**-0,998**	**-0,987**	**-0,985**	**-0,981**	**-0,984**	**-0,992**	**-0,982**	**-0,990**
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	0,593	0,257	**-0,948**	**-0,990**	0,369	**-0,953**	**0,668**	-0,109	-0,084	**-0,985**	**-0,987**	**-0,995**	**-0,980**	**-0,979**	**-0,975**	**-0,978**	**-0,987**	**-0,976**	**-0,985**
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	0,644	0,230	**-0,946**	**-0,989**	0,330	**-0,953**	**0,707**	-0,130	-0,069	**-0,985**	**-0,986**	**-0,995**	**-0,980**	**-0,977**	**-0,971**	**-0,973**	**-0,985**	**-0,971**	**-0,985**
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	0,610	0,240	**-0,968**	**-0,995**	0,346	**-0,971**	**0,673**	-0,124	-0,031	**-0,994**	**-0,995**	**-0,999**	**-0,991**	**-0,990**	**-0,987**	**-0,989**	**-0,995**	**-0,987**	**-0,993**
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	0,613	0,225	**-0,957**	**-0,989**	0,330	**-0,964**	**0,671**	-0,091	-0,047	**-0,991**	**-0,992**	**-0,998**	**-0,987**	**-0,984**	**-0,980**	**-0,982**	**-0,991**	**-0,980**	**-0,991**
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	0,588	0,234	**-0,970**	**-0,991**	0,341	**-0,974**	0,645	-0,084	-0,017	**-0,995**	**-0,996**	**-0,999**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,991**	**-0,996**	**-0,989**	**-0,995**
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	0,605	0,233	**-0,959**	**-0,992**	0,342	**-0,964**	**0,671**	-0,108	-0,050	**-0,991**	**-0,992**	**-0,998**	**-0,987**	**-0,985**	**-0,982**	**-0,984**	**-0,992**	**-0,983**	**-0,990**
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	0,577	0,225	**-0,972**	**-0,992**	0,340	**-0,975**	0,637	-0,093	-0,015	**-0,995**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,993**	**-0,997**	**-0,992**	**-0,994**
Comp Fmax P35 0,5mm/s	-0,553	-0,239	**0,980**	**0,990**	-0,353	**0,980**	-0,610	0,090	-0,017	**0,994**	**0,995**	**0,994**	**0,993**	**0,995**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**0,993**
Comp Fmax P35 1mm/s	-0,548	-0,246	**0,977**	**0,989**	-0,359	**0,978**	-0,606	0,083	-0,010	**0,993**	**0,994**	**0,994**	**0,992**	**0,993**	**0,993**	**0,995**	**0,996**	**0,994**	**0,992**
Comp Fmax P35 5mm/s	-0,550	-0,269	**0,973**	**0,991**	-0,379	**0,972**	-0,616	0,110	-0,002	**0,990**	**0,991**	**0,992**	**0,988**	**0,990**	**0,989**	**0,993**	**0,993**	**0,991**	**0,989**
Comp Fmin P35 0,5mm/s	0,569	0,261	**-0,975**	**-0,994**	0,370	**-0,975**	0,635	-0,116	-0,007	**-0,993**	**-0,995**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,992**
Comp Fmin P35 1mm/s	0,563	0,272	**-0,972**	**-0,993**	0,381	**-0,972**	0,631	-0,113	-0,015	**-0,991**	**-0,993**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,994**	**-0,990**	**-0,991**
Comp Fmin P35 5mm/s	0,558	0,304	**-0,965**	**-0,994**	0,409	**-0,963**	0,638	-0,143	-0,028	**-0,985**	**-0,987**	**-0,989**	**-0,983**	**-0,985**	**-0,983**	**-0,987**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,984**
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	-0,572	-0,217	**0,981**	**0,990**	-0,328	**0,983**	-0,621	0,079	-0,024	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,996**	**0,996**	**0,996**	**0,997**	**0,999**	**0,996**	**0,996**
Comp Aire+ P35 1mm/s	-0,566	-0,216	**0,977**	**0,987**	-0,328	**0,981**	-0,613	0,060	-0,016	**0,996**	**0,997**	**0,997**	**0,995**	**0,995**	**0,994**	**0,996**	**0,998**	**0,995**	**0,996**
Comp Aire+ P35 5mm/s	-0,554	-0,229	**0,985**	**0,987**	-0,338	**0,985**	-0,602	0,083	-0,049	**0,995**	**0,996**	**0,993**	**0,995**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,994**
Comp Aire- P35 0,5mm/s	0,583	0,273	**-0,928**	**-0,984**	0,389	**-0,933**	**0,675**	-0,120	-0,134	**-0,973**	**-0,975**	**-0,987**	**-0,966**	**-0,964**	**-0,960**	**-0,964**	**-0,975**	**-0,962**	**-0,972**
Comp Aire- P35 1mm/s	0,566	0,260	**-0,941**	**-0,984**	0,376	**-0,947**	0,643	-0,077	-0,096	**-0,981**	**-0,983**	**-0,992**	**-0,975**	**-0,974**	**-0,971**	**-0,974**	**-0,983**	**-0,973**	**-0,980**
Comp Aire- P35 5mm/s	0,536	0,269	**-0,975**	**-0,989**	0,381	**-0,974**	0,601	-0,095	0,007	**-0,990**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,988**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,992**	**-0,989**
Extr Fmax d35 1mm/s	-0,612	-0,191	**0,988**	**0,992**	-0,295	**0,989**	-0,653	0,119	-0,058	**0,999**	**0,999**	**0,996**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,998**
Extr Fmax d35 5mm/s	-0,587	-0,198	**0,989**	**0,989**	-0,306	**0,990**	-0,630	0,103	-0,059	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,997**
Extr Fmax d45 1mm/s	-0,586	-0,200	**0,985**	**0,989**	-0,308	**0,987**	-0,630	0,087	-0,043	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**1,000**	**0,997**	**0,997**
Extr Fmax d45 5mm/s	-0,567	-0,206	**0,987**	**0,987**	-0,317	**0,988**	-0,611	0,082	-0,052	**0,996**	**0,998**	**0,994**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,996**
Extr Aire+ d35 1mm/s	-0,609	-0,185	**0,990**	**0,990**	-0,289	**0,991**	-0,647	0,112	-0,067	**0,999**	**0,999**	**0,995**	**0,999**	**1,000**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,998**
Extr Aire+ d35 5mm/s	-0,580	-0,192	**0,992**	**0,986**	-0,300	**0,992**	-0,618	0,090	-0,073	**0,997**	**0,998**	**0,992**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,997**
Extr Aire+ d45 1mm/s	-0,577	-0,200	**0,988**	**0,987**	-0,309	**0,989**	-0,619	0,083	-0,055	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,997**
Extr Aire+ d45 5mm/s	-0,563	-0,208	**0,988**	**0,987**	-0,320	**0,988**	-0,608	0,079	-0,051	**0,996**	**0,997**	**0,994**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,996**
Extr Aire- d35 1mm/s	0,608	0,198	**-0,984**	**-0,992**	0,303	**-0,987**	0,652	-0,104	0,034	**-0,999**	**-1,000**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,997**	**-1,000**	**-0,996**	**-0,998**
Extr Aire- d35 5mm/s	0,572	0,205	**-0,990**	**-0,987**	0,314	**-0,990**	0,616	-0,090	0,060	**-0,997**	**-0,998**	**-0,993**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,996**
Extr Aire- d45 1mm/s	0,558	0,195	**-0,996**	**-0,979**	0,302	**-0,994**	0,593	-0,085	0,105	**-0,992**	**-0,993**	**-0,984**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,994**	**-0,999**	**-0,992**
Extr Aire- d45 5mm/s	0,553	0,213	**-0,986**	**-0,983**	0,322	**-0,988**	0,594	-0,053	0,054	**-0,996**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,996**	**-0,997**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,995**
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	-0,546	-0,277	**0,969**	**0,989**	-0,386	**0,970**	-0,611	0,079	0,017	**0,991**	**0,992**	**0,994**	**0,988**	**0,989**	**0,989**	**0,991**	**0,993**	**0,989**	**0,990**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	-0,539	-0,292	**0,963**	**0,983**	-0,397	**0,964**	-0,596	0,070	0,014	**0,985**	**0,986**	**0,988**	**0,982**	**0,983**	**0,983**	**0,986**	**0,986**	**0,983**	**0,985**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	-0,540	-0,240	**0,952**	**0,980**	-0,358	**0,952**	-0,593	0,095	0,002	**0,978**	**0,979**	**0,983**	**0,973**	**0,975**	**0,975**	**0,978**	**0,981**	**0,977**	**0,977**
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	-0,541	-0,253	**0,969**	**0,984**	-0,364	**0,968**	-0,588	0,080	-0,022	**0,987**	**0,988**	**0,988**	**0,984**	**0,986**	**0,987**	**0,989**	**0,989**	**0,987**	**0,986**
Filant	0,228	**0,860**	-0,456	-0,570	**0,849**	-0,437	0,490	-0,281	-0,486	-0,492	-0,500	-0,513	-0,488	-0,493	-0,481	-0,496	-0,495	-0,480	-0,492
Brillance	0,596	0,114	**-0,962**	**-0,957**	0,208	**-0,975**	0,585	0,033	0,106	**-0,985**	**-0,984**	**-0,983**	**-0,982**	**-0,979**	**-0,979**	**-0,977**	**-0,984**	**-0,976**	**-0,986**

Annexe 1: matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Variables	Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	Aire- pot 500mL P35 1mm/s	Aire- pot 500mL P35 5mm/s	Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	Comp Fmax P35 0,5mm/s	Comp Fmax P35 1mm/s
σ_{fluage}	**0,982**	**0,970**	**0,980**	**0,985**	**0,988**	**0,981**	**0,983**	**0,992**	**-0,953**	**-0,951**	**-0,941**	**-0,938**	**-0,962**	**-0,949**	**-0,963**	**-0,952**	**-0,967**	**0,976**	**0,973**
J_0	**-0,677**	**-0,699**	**-0,667**	**-0,677**	**-0,674**	**-0,679**	**-0,688**	**-0,678**	**0,725**	**0,743**	**0,763**	**0,729**	**0,738**	**0,727**	**0,731**	**0,742**	**0,740**	**-0,742**	**-0,747**
η_0	**0,991**	**0,996**	**0,992**	**0,989**	**0,985**	**0,991**	**0,989**	**0,974**	**-0,999**	**-0,997**	**-0,995**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,999**	**-0,996**	**-0,997**	**-0,992**	**0,984**	**0,985**
% J_e	0,563	0,578	0,574	0,560	0,537	0,565	0,551	0,500	-0,591	-0,576	-0,572	-0,622	-0,577	-0,583	-0,553	-0,574	-0,537	0,508	0,505
% J_{SM}	0,664	**0,679**	**0,673**	0,661	0,640	**0,669**	0,655	0,606	**-0,687**	**-0,674**	**-0,669**	**-0,713**	**-0,673**	**-0,685**	-0,657	**-0,674**	-0,641	0,608	0,605
% J_{KV}	**-0,695**	**-0,708**	**-0,701**	**-0,692**	**-0,674**	**-0,701**	**-0,689**	-0,647	**0,711**	**0,702**	**0,696**	**0,732**	**0,699**	**0,714**	**0,691**	**0,704**	**0,677**	-0,644	-0,640
σ(0,1)	**0,985**	**0,975**	**0,984**	**0,986**	**0,990**	**0,985**	**0,986**	**0,993**	**-0,959**	**-0,957**	**-0,948**	**-0,944**	**-0,964**	**-0,958**	**-0,969**	**-0,959**	**-0,973**	**0,979**	**0,977**
η(0,1)	**0,984**	**0,975**	**0,983**	**0,985**	**0,989**	**0,984**	**0,985**	**0,993**	**-0,958**	**-0,956**	**-0,947**	**-0,943**	**-0,963**	**-0,957**	**-0,968**	**-0,958**	**-0,972**	**0,978**	**0,976**
η(1)	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,994**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,985**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,997**	**0,996**	**0,995**
η(10)	**0,998**	**0,994**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,980**	**-0,975**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,994**	**0,997**	**0,996**
η(100)	**0,995**	**0,993**	**0,994**	**0,995**	**0,997**	**0,995**	**0,996**	**0,995**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,985**	**-0,978**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,996**	**0,998**	**0,998**
η(1000)	**0,991**	**0,991**	**0,989**	**0,991**	**0,991**	**0,990**	**0,992**	**0,990**	**-0,988**	**-0,990**	**-0,988**	**-0,980**	**-0,993**	**-0,986**	**-0,993**	**-0,989**	**-0,995**	**0,998**	**0,999**
σ(1)	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,995**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,997**	**0,997**	**0,997**
σ(10)	**0,998**	**0,995**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,979**	**-0,992**	**-0,988**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,996**	**0,998**	**0,997**
σ(100)	**0,995**	**0,993**	**0,994**	**0,995**	**0,997**	**0,995**	**0,996**	**0,995**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,985**	**-0,978**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,996**	**0,998**	**0,998**
σ(1000)	**0,990**	**0,990**	**0,988**	**0,990**	**0,991**	**0,990**	**0,992**	**0,989**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,980**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,993**	**-0,989**	**-0,995**	**0,998**	**0,998**
G'	**0,987**	**0,992**	**0,987**	**0,987**	**0,982**	**0,988**	**0,987**	**0,974**	**-0,993**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,990**	**-0,992**	**-0,989**	**0,984**	**0,984**
G''	**0,970**	**0,979**	**0,969**	**0,969**	**0,963**	**0,971**	**0,971**	**0,953**	**-0,986**	**-0,988**	**-0,990**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,985**	**-0,982**	**-0,988**	**-0,981**	**0,975**	**0,975**
tan δ	-0,616	-0,621	-0,626	-0,615	-0,595	-0,620	-0,605	-0,565	0,621	0,603	0,593	0,644	0,610	0,613	0,588	0,605	0,577	-0,553	-0,548
$\gamma_{90\% G'}$	-0,181	-0,193	-0,176	-0,186	-0,181	-0,171	-0,183	-0,177	0,225	0,242	0,257	0,230	0,240	0,225	0,234	0,233	0,225	-0,239	-0,246
$\sigma_{90\% G'}$	**0,987**	**0,976**	**0,986**	**0,989**	**0,992**	**0,986**	**0,987**	**0,995**	**-0,960**	**-0,958**	**-0,948**	**-0,946**	**-0,968**	**-0,957**	**-0,970**	**-0,959**	**-0,972**	**0,980**	**0,977**
G'=G''	**0,988**	**0,991**	**0,987**	**0,989**	**0,985**	**0,989**	**0,989**	**0,980**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,989**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,992**	**0,990**	**0,989**
$\gamma_{G'=G''}$	-0,282	-0,297	-0,274	-0,285	-0,284	-0,272	-0,288	-0,287	0,329	0,349	0,369	0,330	0,346	0,330	0,341	0,342	0,340	-0,353	-0,359
$\sigma_{G'=G''}$	**0,991**	**0,981**	**0,990**	**0,992**	**0,994**	**0,990**	**0,990**	**0,994**	**-0,966**	**-0,963**	**-0,953**	**-0,953**	**-0,971**	**-0,964**	**-0,974**	**-0,964**	**-0,975**	**0,980**	**0,978**
$\tau_{95\% G'}$	-0,646	-0,663	-0,652	-0,646	-0,623	-0,648	-0,640	-0,595	**0,678**	**0,669**	**0,668**	**0,707**	**0,673**	**0,671**	0,645	**0,671**	0,637	-0,610	-0,606
$\tau_{95\%G'2}$ / $\tau_{95\%G'1}$	0,091	0,098	0,088	0,099	0,081	0,097	0,094	0,078	-0,104	-0,104	-0,109	-0,130	-0,124	-0,091	-0,084	-0,108	-0,093	0,090	0,083
G'_2/G'_1	-0,064	-0,017	-0,065	-0,073	-0,084	-0,070	-0,062	-0,101	-0,039	-0,054	-0,084	-0,069	-0,031	-0,047	-0,017	-0,050	-0,015	-0,017	-0,010
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**1,000**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,994**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,985**	**-0,985**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,995**	**0,994**	**0,993**
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,995**	**-0,993**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,986**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,996**	**0,995**	**0,994**
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,997**	**1,000**	**0,997**	**0,996**	**0,994**	**0,997**	**0,997**	**0,987**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,995**	**-0,995**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,998**	**0,994**	**0,994**
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	**1,000**	**0,996**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,996**	**-0,988**	**-0,987**	**-0,980**	**-0,980**	**-0,991**	**-0,987**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,992**	**0,993**	**0,992**
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	**0,999**	**0,995**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,979**	**-0,977**	**-0,990**	**-0,984**	**-0,991**	**-0,985**	**-0,992**	**0,995**	**0,993**
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,997**	**0,992**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**-0,982**	**-0,981**	**-0,975**	**-0,971**	**-0,987**	**-0,980**	**-0,989**	**-0,982**	**-0,991**	**0,995**	**0,993**
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,997**	**0,992**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**-0,984**	**-0,984**	**-0,978**	**-0,973**	**-0,989**	**-0,982**	**-0,991**	**-0,984**	**-0,993**	**0,997**	**0,995**
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,996**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,985**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,997**	**0,997**	**0,996**
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,996**	**0,991**	**0,995**	**0,997**	**0,999**	**0,996**	**0,997**	**1,000**	**-0,982**	**-0,982**	**-0,976**	**-0,971**	**-0,987**	**-0,980**	**-0,989**	**-0,983**	**-0,992**	**0,996**	**0,994**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**1,000**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,994**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,985**	**-0,985**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,990**	**-0,994**	**0,993**	**0,992**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**1**	**0,998**	**1,000**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**0,995**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,985**	**-0,985**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,995**	**0,995**	**0,994**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,998**	**1**	**0,998**	**0,997**	**0,995**	**0,998**	**0,998**	**0,989**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,993**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,998**	**0,994**	**0,994**
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	**1,000**	**0,998**	**1**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,993**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,985**	**-0,986**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,994**	**0,993**	**0,992**
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	**1,000**	**0,997**	**0,999**	**1**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,996**	**-0,990**	**-0,989**	**-0,983**	**-0,983**	**-0,993**	**-0,989**	**-0,994**	**-0,990**	**-0,994**	**0,995**	**0,993**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,999**	**0,995**	**0,998**	**0,999**	**1**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,987**	**-0,986**	**-0,980**	**-0,978**	**-0,991**	**-0,986**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,993**	**0,995**	**0,994**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1**	**1,000**	**0,995**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,995**	**0,994**	**0,994**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1**	**0,996**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,986**	**-0,984**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,996**	**0,996**	**0,995**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,995**	**0,989**	**0,993**	**0,996**	**0,998**	**0,995**	**0,996**	**1**	**-0,978**	**-0,978**	**-0,972**	**-0,966**	**-0,984**	**-0,976**	**-0,987**	**-0,979**	**-0,989**	**0,994**	**0,993**
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,992**	**-0,998**	**-0,993**	**-0,990**	**-0,987**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,978**	**1**	**1,000**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**0,996**	**-0,990**	**-0,991**
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,991**	**-0,997**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,978**	**1,000**	**1**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**0,997**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,992**
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,985**	**-0,993**	**-0,985**	**-0,983**	**-0,980**	**-0,986**	**-0,986**	**-0,972**	**0,998**	**0,999**	**1**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,999**	**0,995**	**-0,989**	**-0,990**
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	**-0,985**	**-0,993**	**-0,986**	**-0,983**	**-0,978**	**-0,985**	**-0,984**	**-0,966**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**1**	**0,996**	**0,998**	**0,994**	**0,998**	**0,991**	**-0,982**	**-0,983**
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	**-0,994**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,984**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,996**	**1**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,995**	**-0,995**
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,991**	**-0,997**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,976**	**1,000**	**1,000**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**1**	**0,998**	**0,999**	**0,996**	**-0,989**	**-0,990**
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,995**	**-0,998**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,995**	**-0,996**	**-0,987**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,994**	**0,999**	**0,998**	**1**	**0,999**	**0,999**	**-0,996**	**-0,996**
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,991**	**-0,997**	**-0,991**	**-0,990**	**-0,987**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,979**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1**	**0,998**	**-0,992**	**-0,993**
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,995**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,996**	**-0,989**	**0,996**	**0,997**	**0,995**	**0,991**	**0,998**	**0,996**	**0,999**	**0,998**	**1**	**-0,998**	**-0,998**
Comp Fmax P35 0,5mm/s	**0,995**	**0,994**	**0,993**	**0,995**	**0,995**	**0,994**	**0,996**	**0,994**	**-0,990**	**-0,992**	**-0,989**	**-0,982**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,998**	**1**	**1,000**
Comp Fmax P35 1mm/s	**0,994**	**0,994**	**0,992**	**0,993**	**0,994**	**0,994**	**0,995**	**0,993**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,983**	**-0,995**	**-0,990**	**-0,996**	**-0,993**	**-0,998**	**1,000**	**1**
Comp Fmax P35 5mm/s	**0,990**	**0,991**	**0,988**	**0,990**	**0,990**	**0,991**	**0,993**	**0,989**	**-0,989**	**-0,991**	**-0,990**	**-0,982**	**-0,994**	**-0,988**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,997**	**0,999**	**0,999**
Comp Fmin P35 0,5mm/s	**-0,994**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,990**	**0,993**	**0,995**	**0,993**	**0,987**	**0,997**	**0,992**	**0,997**	**0,995**	**0,998**	**-0,999**	**-0,999**
Comp Fmin P35 1mm/s	**-0,992**	**-0,994**	**-0,990**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,994**	**-0,988**	**0,993**	**0,995**	**0,993**	**0,987**	**0,997**	**0,992**	**0,997**	**0,995**	**0,998**	**-0,999**	**-0,999**
Comp Fmin P35 5mm/s	**-0,986**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,986**	**-0,988**	**-0,982**	**0,989**	**0,991**	**0,991**	**0,984**	**0,994**	**0,988**	**0,993**	**0,991**	**0,994**	**-0,996**	**-0,996**
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	**0,998**	**0,997**	**0,996**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,999**	**0,995**	**-0,993**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,986**	**-0,996**	**-0,993**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,999**	**0,999**	**0,999**
Comp Aire+ P35 1mm/s	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**0,996**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,993**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,996**	**-0,994**	**-0,998**	**-0,995**	**-0,999**	**0,998**	**0,998**
Comp Aire+ P35 5mm/s	**0,995**	**0,993**	**0,993**	**0,996**	**0,997**	**0,995**	**0,997**	**0,996**	**-0,987**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,978**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,996**	**0,999**	**0,999**
Comp Aire- P35 0,5mm/s	**-0,973**	**-0,984**	**-0,973**	**-0,970**	**-0,966**	**-0,974**	**-0,974**	**-0,956**	**0,993**	**0,995**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,994**	**0,990**	**0,995**	**0,989**	**-0,980**	**-0,982**
Comp Aire- P35 1mm/s	**-0,981**	**-0,990**	**-0,980**	**-0,979**	**-0,976**	**-0,982**	**-0,982**	**-0,968**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,995**	**0,994**	**0,997**	**0,995**	**0,997**	**0,994**	**-0,987**	**-0,989**
Comp Aire- P35 5mm/s	**-0,990**	**-0,991**	**-0,988**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,993**	**-0,991**	**0,987**	**0,990**	**0,988**	**0,979**	**0,993**	**0,987**	**0,994**	**0,990**	**0,996**	**-0,999**	**-0,999**
Extr Fmax d35 1mm/s	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,996**	**-0,991**	**-0,990**	**-0,985**	**-0,984**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,996**	**0,996**	**0,995**
Extr Fmax d35 5mm/s	**0,998**	**0,996**	**0,997**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,980**	**-0,993**	**-0,987**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,996**	**0,997**	**0,996**
Extr Fmax d45 1mm/s	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,996**	**-0,992**	**-0,992**	**-0,988**	**-0,985**	**-0,995**	**-0,991**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,998**	**0,998**	**0,997**
Extr Fmax d45 5mm/s	**0,997**	**0,995**	**0,996**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,979**	**-0,993**	**-0,987**	**-0,995**	**-0,989**	**-0,996**	**0,998**	**0,998**
Extr Aire+ d35 1mm/s	**0,999**	**0,996**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,997**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,983**	**-0,981**	**-0,993**	**-0,988**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,995**	**0,995**	**0,994**
Extr Aire+ d35 5mm/s	**0,998**	**0,994**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,999**	**0,999**	**-0,986**	**-0,985**	**-0,980**	**-0,976**	**-0,990**	**-0,984**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,994**	**0,996**	**0,995**
Extr Aire+ d45 1mm/s	**0,998**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,980**	**-0,993**	**-0,988**	**-0,995**	**-0,990**	**-0,996**	**0,998**	**0,997**
Extr Aire+ d45 5mm/s	**0,997**	**0,995**	**0,995**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**-0,988**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,978**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,996**	**0,998**	**0,998**
Extr Aire- d35 1mm/s	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,999**	**-1,000**	**-0,994**	**0,994**	**0,994**	**0,994**	**0,989**	**0,988**	**0,997**	**0,993**	**0,997**	**0,994**	**0,997**	**-0,996**	**-0,996**
Extr Aire- d35 5mm/s	**-0,997**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,997**	**-0,998**	**-0,999**	**0,986**	**0,987**	**0,982**	**0,977**	**0,991**	**0,985**	**0,993**	**0,987**	**0,995**	**-0,997**	**-0,996**
Extr Aire- d45 1mm/s	**-0,993**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,999**	**0,975**	**0,975**	**0,968**	**0,962**	**0,982**	**0,973**	**0,984**	**0,976**	**0,987**	**-0,993**	**-0,991**
Extr Aire- d45 5mm/s	**-0,997**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,997**	**0,987**	**0,988**	**0,983**	**0,977**	**0,991**	**0,987**	**0,994**	**0,988**	**0,995**	**-0,997**	**-0,997**
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	**0,991**	**0,993**	**0,989**	**0,991**	**0,990**	**0,991**	**0,992**	**0,987**	**-0,992**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,986**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,997**	**-0,994**	**-0,997**	**0,998**	**0,998**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	**0,985**	**0,987**	**0,984**	**0,984**	**0,984**	**0,984**	**0,986**	**0,981**	**-0,987**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,980**	**-0,990**	**-0,986**	**-0,991**	**-0,988**	**-0,992**	**0,994**	**0,995**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	**0,977**	**0,982**	**0,975**	**0,976**	**0,976**	**0,979**	**0,980**	**0,974**	**-0,982**	**-0,985**	**-0,986**	**-0,976**	**-0,985**	**-0,981**	**-0,986**	**-0,984**	**-0,989**	**0,989**	**0,991**
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	**0,987**	**0,988**	**0,985**	**0,986**	**0,987**	**0,987**	**0,989**	**0,985**	**-0,985**	**-0,987**	**-0,986**	**-0,977**	**-0,989**	**-0,984**	**-0,991**	**-0,987**	**-0,993**	**0,996**	**0,996**
Filant	-0,496	-0,510	-0,495	-0,500	-0,489	-0,486	-0,494	-0,475	0,538	0,548	0,557	0,549	0,548	0,537	0,537	0,539	0,523	-0,522	-0,524
Brillance	**-0,984**	**-0,984**	**-0,985**	**-0,982**	**-0,981**	**-0,985**	**-0,983**	**-0,974**	**0,978**	**0,976**	**0,970**	**0,971**	**0,975**	**0,980**	**0,982**	**0,976**	**0,978**	**-0,974**	**-0,974**

Annexe 1: matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Variables	Comp Fmax P35 5mm/s	Comp Fmin P35 0,5mm/s	Comp Fmin P35 1mm/s	Comp Fmin P35 5mm/s	Comp Aire+ P35 0,5mm/s	Comp Aire+ P35 1mm/s	Comp Aire+ P35 5mm/s	Comp Aire- P35 0,5mm/s	Comp Aire- P35 1mm/s	Comp Aire- P35 5mm/s	Extr Fmax d35 1mm/s	Extr Fmax d35 5mm/s	Extr Fmax d45 1mm/s	Extr Fmax d45 5mm/s	Extr Aire+ d35 1mm/s	Extr Aire+ d35 5mm/s	Extr Aire+ d45 1mm/s	Extr Aire+ d45 5mm/s	Extr Aire- d35 1mm/s
σ_{fluage}	**0,969**	**-0,971**	**-0,968**	**-0,962**	**0,976**	**0,972**	**0,982**	**-0,920**	**-0,933**	**-0,972**	**0,984**	**0,986**	**0,980**	**0,983**	**0,986**	**0,989**	**0,984**	**0,984**	**-0,979**
J_0	**-0,765**	**0,754**	**0,761**	**0,784**	**-0,721**	**-0,721**	**-0,725**	**0,789**	**0,772**	**0,761**	**-0,694**	**-0,702**	**-0,705**	**-0,710**	**-0,686**	**-0,692**	**-0,702**	**-0,710**	**0,700**
η_0	**0,983**	**-0,988**	**-0,988**	**-0,983**	**0,989**	**0,991**	**0,982**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,981**	**0,988**	**0,985**	**0,989**	**0,984**	**0,986**	**0,982**	**0,985**	**0,983**	**-0,991**
% J_e	0,512	-0,532	-0,529	-0,530	0,525	0,522	0,504	-0,570	-0,547	-0,496	0,558	0,531	0,536	0,513	0,552	0,521	0,522	0,509	-0,557
% J_{SM}	0,606	-0,629	-0,625	-0,620	0,630	0,628	0,606	-0,666	-0,649	-0,594	0,660	0,637	0,645	0,623	0,655	0,627	0,632	0,618	-0,660
% J_{KV}	-0,637	0,659	0,655	0,645	**-0,668**	**-0,668**	-0,643	**0,693**	**0,682**	0,628	**-0,692**	**-0,675**	**-0,685**	-0,665	**-0,688**	**-0,667**	**-0,674**	-0,660	**0,694**
σ(0,1)	**0,970**	**-0,971**	**-0,968**	**-0,957**	**0,981**	**0,980**	**0,984**	**-0,930**	**-0,945**	**-0,973**	**0,984**	**0,986**	**0,983**	**0,986**	**0,986**	**0,989**	**0,986**	**0,986**	**-0,981**
η(0,1)	**0,969**	**-0,970**	**-0,967**	**-0,957**	**0,980**	**0,979**	**0,983**	**-0,928**	**-0,944**	**-0,972**	**0,984**	**0,986**	**0,983**	**0,986**	**0,986**	**0,989**	**0,986**	**0,986**	**-0,981**
η(1)	**0,991**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,986**	**0,998**	**0,998**	**0,996**	**-0,977**	**-0,985**	**-0,992**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**-0,998**
η(10)	**0,992**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,986**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**-0,967**	**-0,977**	**-0,994**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**-0,997**
η(100)	**0,995**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,990**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**-0,974**	**-0,984**	**-0,997**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**-0,996**
η(1000)	**0,999**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,997**	**0,996**	**0,995**	**0,997**	**-0,979**	**-0,986**	**-0,999**	**0,992**	**0,993**	**0,993**	**0,994**	**0,991**	**0,992**	**0,993**	**0,995**	**-0,992**
σ(1)	**0,994**	**-0,996**	**-0,994**	**-0,989**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**-0,978**	**-0,985**	**-0,994**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**0,998**	**-0,999**
σ(10)	**0,993**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,988**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**-0,971**	**-0,981**	**-0,995**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**-0,998**
σ(100)	**0,995**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,991**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**-0,974**	**-0,983**	**-0,997**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,998**	**-0,996**
σ(1000)	**0,999**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,997**	**0,996**	**0,995**	**0,997**	**-0,979**	**-0,985**	**-0,999**	**0,992**	**0,993**	**0,993**	**0,994**	**0,991**	**0,992**	**0,993**	**0,994**	**-0,992**
G'	**0,985**	**-0,990**	**-0,989**	**-0,988**	**0,986**	**0,984**	**0,982**	**-0,984**	**-0,983**	**-0,982**	**0,989**	**0,985**	**0,986**	**0,982**	**0,987**	**0,982**	**0,983**	**0,982**	**-0,990**
G''	**0,980**	**-0,983**	**-0,984**	**-0,987**	**0,974**	**0,973**	**0,969**	**-0,990**	**-0,985**	**-0,976**	**0,974**	**0,970**	**0,973**	**0,968**	**0,970**	**0,964**	**0,969**	**0,967**	**-0,976**
tan δ	-0,550	0,569	0,563	0,558	-0,572	-0,566	-0,554	0,583	0,566	0,536	-0,612	-0,587	-0,586	-0,567	-0,609	-0,580	-0,577	-0,563	0,608
$\gamma_{90\% G'}$	-0,269	0,261	0,272	0,304	-0,217	-0,216	-0,229	0,273	0,260	0,269	-0,191	-0,198	-0,200	-0,206	-0,185	-0,192	-0,200	-0,208	0,198
$\sigma_{90\% G'}$	**0,973**	**-0,975**	**-0,972**	**-0,965**	**0,981**	**0,977**	**0,985**	**-0,928**	**-0,941**	**-0,975**	**0,988**	**0,989**	**0,985**	**0,987**	**0,990**	**0,992**	**0,988**	**0,988**	**-0,984**
G'=G''	**0,991**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,994**	**0,990**	**0,987**	**0,987**	**-0,984**	**-0,984**	**-0,989**	**0,992**	**0,989**	**0,989**	**0,987**	**0,990**	**0,986**	**0,987**	**0,987**	**-0,992**
$\gamma_{G'=G''}$	-0,379	0,370	0,381	0,409	-0,328	-0,328	-0,338	0,389	0,376	0,381	-0,295	-0,306	-0,308	-0,317	-0,289	-0,300	-0,309	-0,320	0,303
$\sigma_{G'=G''}$	**0,972**	**-0,975**	**-0,972**	**-0,963**	**0,983**	**0,981**	**0,985**	**-0,933**	**-0,947**	**-0,974**	**0,989**	**0,990**	**0,987**	**0,988**	**0,991**	**0,992**	**0,989**	**0,988**	**-0,987**
$\tau_{95\% G'}$	-0,616	0,635	0,631	0,638	-0,621	-0,613	-0,602	**0,675**	0,643	0,601	-0,653	-0,630	-0,630	-0,611	-0,647	-0,618	-0,619	-0,608	0,652
$\tau_{95\% G'2} / \tau_{95\% G'1}$	0,110	-0,116	-0,113	-0,143	0,079	0,060	0,083	-0,120	-0,077	-0,095	0,119	0,103	0,087	0,082	0,112	0,090	0,083	0,079	-0,104
G'_2/G'_1	-0,002	-0,007	-0,015	-0,028	-0,024	-0,016	-0,049	-0,134	-0,096	0,007	-0,058	-0,059	-0,043	-0,052	-0,067	-0,073	-0,055	-0,051	0,034
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,990**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,985**	**0,997**	**0,996**	**0,995**	**-0,973**	**-0,981**	**-0,990**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,996**	**0,999**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**-0,999**
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,991**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,987**	**0,998**	**0,997**	**0,996**	**-0,975**	**-0,983**	**-0,991**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**-1,000**
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,992**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,989**	**0,997**	**0,997**	**0,993**	**-0,987**	**-0,992**	**-0,991**	**0,996**	**0,995**	**0,997**	**0,994**	**0,995**	**0,992**	**0,995**	**0,994**	**-0,998**
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	**0,988**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,983**	**0,996**	**0,995**	**0,995**	**-0,966**	**-0,975**	**-0,988**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**-0,998**
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	**0,990**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,985**	**0,996**	**0,995**	**0,996**	**-0,964**	**-0,974**	**-0,991**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,998**
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,989**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,983**	**0,996**	**0,994**	**0,997**	**-0,960**	**-0,971**	**-0,991**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**-0,996**
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,993**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,987**	**0,997**	**0,996**	**0,998**	**-0,964**	**-0,974**	**-0,994**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**-0,997**
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,993**	**-0,996**	**-0,994**	**-0,989**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**-0,975**	**-0,983**	**-0,993**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**-1,000**
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,991**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,984**	**0,996**	**0,995**	**0,998**	**-0,962**	**-0,973**	**-0,992**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**-0,996**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,989**	**-0,992**	**-0,991**	**-0,984**	**0,996**	**0,996**	**0,994**	**-0,972**	**-0,980**	**-0,989**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**0,998**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**-0,998**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,990**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,986**	**0,998**	**0,997**	**0,995**	**-0,973**	**-0,981**	**-0,990**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**-0,999**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,991**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,989**	**0,997**	**0,997**	**0,993**	**-0,984**	**-0,990**	**-0,991**	**0,997**	**0,996**	**0,998**	**0,995**	**0,996**	**0,994**	**0,996**	**0,995**	**-0,999**
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	**0,988**	**-0,992**	**-0,990**	**-0,984**	**0,996**	**0,996**	**0,993**	**-0,973**	**-0,980**	**-0,988**	**0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,996**	**0,998**	**0,996**	**0,997**	**0,995**	**-0,999**
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	**0,990**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,986**	**0,997**	**0,996**	**0,996**	**-0,970**	**-0,979**	**-0,991**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**1,000**	**0,998**	**0,998**	**0,997**	**-0,999**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,990**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,985**	**0,997**	**0,996**	**0,997**	**-0,966**	**-0,976**	**-0,991**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,998**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,991**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,986**	**0,997**	**0,997**	**0,995**	**-0,974**	**-0,982**	**-0,991**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**0,997**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,997**	**-0,999**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,993**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,988**	**0,999**	**0,998**	**0,997**	**-0,974**	**-0,982**	**-0,993**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-1,000**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,989**	**-0,990**	**-0,988**	**-0,982**	**0,995**	**0,993**	**0,996**	**-0,956**	**-0,968**	**-0,991**	**0,996**	**0,998**	**0,996**	**0,998**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,998**	**-0,994**
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,989**	**0,993**	**0,993**	**0,989**	**-0,993**	**-0,994**	**-0,987**	**0,993**	**0,996**	**0,987**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,988**	**-0,989**	**-0,986**	**-0,989**	**-0,988**	**0,994**
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,991**	**0,995**	**0,995**	**0,991**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,988**	**0,995**	**0,998**	**0,990**	**-0,990**	**-0,989**	**-0,992**	**-0,989**	**-0,988**	**-0,985**	**-0,989**	**-0,988**	**0,994**
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,990**	**0,993**	**0,993**	**0,991**	**-0,991**	**-0,992**	**-0,984**	**0,998**	**0,999**	**0,988**	**-0,985**	**-0,984**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,983**	**-0,980**	**-0,984**	**-0,984**	**0,989**
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	**-0,982**	**0,987**	**0,987**	**0,984**	**-0,986**	**-0,987**	**-0,978**	**0,995**	**0,995**	**0,979**	**-0,984**	**-0,980**	**-0,985**	**-0,979**	**-0,981**	**-0,976**	**-0,980**	**-0,978**	**0,988**
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	**-0,994**	**0,997**	**0,997**	**0,994**	**-0,996**	**-0,996**	**-0,992**	**0,991**	**0,994**	**0,993**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,993**	**-0,990**	**-0,993**	**-0,992**	**0,997**
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,988**	**0,992**	**0,992**	**0,988**	**-0,993**	**-0,994**	**-0,986**	**0,994**	**0,997**	**0,987**	**-0,989**	**-0,987**	**-0,991**	**-0,987**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,988**	**-0,987**	**0,993**
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,995**	**0,997**	**0,997**	**0,993**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,994**	**0,990**	**0,995**	**0,994**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,997**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,992**	**-0,995**	**-0,994**	**0,997**
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,992**	**0,995**	**0,995**	**0,991**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,989**	**0,995**	**0,997**	**0,990**	**-0,991**	**-0,989**	**-0,993**	**-0,989**	**-0,989**	**-0,986**	**-0,990**	**-0,989**	**0,994**
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,994**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,996**	**0,989**	**0,994**	**0,996**	**-0,996**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,996**	**0,997**
Comp Fmax P35 0,5mm/s	**0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,996**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**-0,980**	**-0,987**	**-0,999**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,995**	**0,996**	**0,998**	**0,998**	**-0,996**
Comp Fmax P35 1mm/s	**0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,996**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**-0,982**	**-0,989**	**-0,999**	**0,995**	**0,996**	**0,997**	**0,998**	**0,994**	**0,995**	**0,997**	**0,998**	**-0,996**
Comp Fmax P35 5mm/s	**1**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**0,997**	**0,996**	**0,998**	**-0,983**	**-0,989**	**-1,000**	**0,993**	**0,994**	**0,994**	**0,995**	**0,991**	**0,992**	**0,994**	**0,995**	**-0,993**
Comp Fmin P35 0,5mm/s	**-0,999**	**1**	**1,000**	**0,998**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,998**	**0,985**	**0,990**	**0,999**	**-0,996**	**-0,996**	**-0,997**	**-0,997**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,996**	**-0,996**	**0,996**
Comp Fmin P35 1mm/s	**-0,999**	**1,000**	**1**	**0,999**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,997**	**0,986**	**0,991**	**0,999**	**-0,994**	**-0,995**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,993**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,995**	**0,995**
Comp Fmin P35 5mm/s	**-0,999**	**0,998**	**0,999**	**1**	**-0,993**	**-0,992**	**-0,994**	**0,986**	**0,989**	**0,998**	**-0,989**	**-0,990**	**-0,991**	**-0,991**	**-0,987**	**-0,987**	**-0,989**	**-0,990**	**0,990**
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	**0,997**	**-0,998**	**-0,998**	**-0,993**	**1**	**1,000**	**0,999**	**-0,981**	**-0,988**	**-0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**-0,999**
Comp Aire+ P35 1mm/s	**0,996**	**-0,997**	**-0,997**	**-0,992**	**1,000**	**1**	**0,998**	**-0,983**	**-0,991**	**-0,996**	**0,996**	**0,997**	**0,999**	**0,998**	**0,996**	**0,996**	**0,998**	**0,998**	**-0,998**
Comp Aire+ P35 5mm/s	**0,998**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,994**	**0,999**	**0,998**	**1**	**-0,973**	**-0,982**	**-0,998**	**0,997**	**0,998**	**0,998**	**0,999**	**0,996**	**0,998**	**0,999**	**0,999**	**-0,996**
Comp Aire- P35 0,5mm/s	**-0,983**	**0,985**	**0,986**	**0,986**	**-0,981**	**-0,983**	**-0,973**	**1**	**0,998**	**0,980**	**-0,974**	**-0,972**	**-0,977**	**-0,973**	**-0,970**	**-0,967**	**-0,972**	**-0,972**	**0,979**
Comp Aire- P35 1mm/s	**-0,989**	**0,990**	**0,991**	**0,989**	**-0,988**	**-0,991**	**-0,982**	**0,998**	**1**	**0,987**	**-0,981**	**-0,980**	**-0,985**	**-0,982**	**-0,978**	**-0,976**	**-0,981**	**-0,981**	**0,985**
Comp Aire- P35 5mm/s	**-1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,997**	**-0,996**	**-0,998**	**0,980**	**0,987**	**1**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,995**	**-0,996**	**-0,992**	**-0,993**	**-0,995**	**-0,996**	**0,993**
Extr Fmax d35 1mm/s	**0,993**	**-0,996**	**-0,994**	**-0,989**	**0,998**	**0,996**	**0,997**	**-0,974**	**-0,981**	**-0,993**	**1**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,999**
Extr Fmax d35 5mm/s	**0,994**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,990**	**0,999**	**0,997**	**0,998**	**-0,972**	**-0,980**	**-0,995**	**0,999**	**1**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**1,000**	**-0,999**
Extr Fmax d45 1mm/s	**0,994**	**-0,997**	**-0,996**	**-0,991**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,977**	**-0,985**	**-0,995**	**0,999**	**0,999**	**1**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**-0,999**
Extr Fmax d45 5mm/s	**0,995**	**-0,997**	**-0,995**	**-0,991**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**-0,973**	**-0,982**	**-0,996**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**1**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**-0,998**
Extr Aire+ d35 1mm/s	**0,991**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,987**	**0,997**	**0,996**	**0,996**	**-0,970**	**-0,978**	**-0,992**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**1**	**0,999**	**0,999**	**0,998**	**-0,999**
Extr Aire+ d35 5mm/s	**0,992**	**-0,994**	**-0,993**	**-0,987**	**0,998**	**0,996**	**0,998**	**-0,967**	**-0,976**	**-0,993**	**0,999**	**1,000**	**0,999**	**0,999**	**0,999**	**1**	**1,000**	**0,999**	**-0,998**
Extr Aire+ d45 1mm/s	**0,994**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,989**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**-0,972**	**-0,981**	**-0,995**	**0,999**	**1,000**	**1,000**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**1**	**1,000**	**-0,999**
Extr Aire+ d45 5mm/s	**0,995**	**-0,996**	**-0,995**	**-0,990**	**0,999**	**0,998**	**0,999**	**-0,972**	**-0,981**	**-0,996**	**0,998**	**1,000**	**0,999**	**1,000**	**0,998**	**0,999**	**1,000**	**1**	**-0,998**
Extr Aire- d35 1mm/s	**-0,993**	**0,996**	**0,995**	**0,990**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,996**	**0,979**	**0,985**	**0,993**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,998**	**1**
Extr Aire- d35 5mm/s	**-0,994**	**0,995**	**0,994**	**0,989**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,999**	**0,969**	**0,978**	**0,995**	**-0,999**	**-1,000**	**-0,999**	**-1,000**	**-0,999**	**-1,000**	**-1,000**	**-1,000**	**0,998**
Extr Aire- d45 1mm/s	**-0,988**	**0,989**	**0,987**	**0,982**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,996**	**0,952**	**0,964**	**0,990**	**-0,995**	**-0,997**	**-0,994**	**-0,997**	**-0,996**	**-0,998**	**-0,997**	**-0,997**	**0,993**
Extr Aire- d45 5mm/s	**-0,994**	**0,995**	**0,994**	**0,989**	**-0,999**	**-0,998**	**-0,999**	**0,971**	**0,981**	**0,995**	**-0,997**	**-0,998**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,997**	**-0,999**	**-0,999**	**-1,000**	**0,997**
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	**0,998**	**-0,999**	**-0,999**	**-0,997**	**0,997**	**0,997**	**0,996**	**-0,986**	**-0,992**	**-0,998**	**0,992**	**0,993**	**0,995**	**0,995**	**0,990**	**0,991**	**0,994**	**0,995**	**-0,993**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	**0,995**	**-0,994**	**-0,994**	**-0,993**	**0,991**	**0,992**	**0,991**	**-0,981**	**-0,987**	**-0,994**	**0,984**	**0,985**	**0,987**	**0,987**	**0,983**	**0,984**	**0,986**	**0,987**	**-0,986**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	**0,993**	**-0,989**	**-0,991**	**-0,991**	**0,986**	**0,987**	**0,987**	**-0,982**	**-0,987**	**-0,991**	**0,979**	**0,980**	**0,982**	**0,982**	**0,977**	**0,977**	**0,980**	**0,982**	**-0,980**
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	**0,997**	**-0,995**	**-0,995**	**-0,994**	**0,993**	**0,993**	**0,994**	**-0,978**	**-0,986**	**-0,996**	**0,987**	**0,989**	**0,990**	**0,991**	**0,986**	**0,987**	**0,989**	**0,991**	**-0,988**
Filant	-0,540	0,549	0,556	0,578	-0,513	-0,510	-0,512	0,564	0,549	0,540	-0,504	-0,503	-0,507	-0,505	-0,498	-0,496	-0,503	-0,505	0,510
Brillance	**-0,969**	**0,971**	**0,970**	**0,960**	**-0,981**	**-0,984**	**-0,976**	**0,958**	**0,971**	**0,969**	**-0,978**	**-0,977**	**-0,982**	**-0,979**	**-0,978**	**-0,977**	**-0,980**	**-0,978**	**0,981**

Annexe 1: matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux

Variables	Extr Aire-d35 5mm/s	Extr Aire-d45 1mm/s	Extr Aire-d45 5mm/s	Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	Filant	Brillance
σ_{fluage}	**-0,987**	**-0,994**	**-0,982**	**0,964**	**0,958**	**0,947**	**0,965**	-0,454	**-0,952**
J_0	**0,702**	**0,682**	**0,705**	**-0,759**	**-0,757**	**-0,773**	**-0,751**	**0,695**	0,621
η_0	**-0,982**	**-0,970**	**-0,983**	**0,988**	**0,982**	**0,975**	**0,980**	-0,537	**-0,983**
% J_e	-0,515	-0,492	-0,500	0,516	0,511	0,512	0,508	-0,360	-0,540
% J_{SM}	-0,622	-0,599	-0,612	0,616	0,584	0,596	0,591	-0,369	-0,658
% J_{KV}	0,662	0,642	0,657	-0,650	-0,598	-0,618	-0,613	0,344	**0,705**
σ(0,1)	**-0,988**	**-0,991**	**-0,986**	**0,967**	**0,962**	**0,956**	**0,969**	-0,377	**-0,974**
η(0,1)	**-0,987**	**-0,991**	**-0,986**	**0,966**	**0,961**	**0,955**	**0,968**	-0,378	**-0,973**
η(1)	**-0,997**	**-0,992**	**-0,997**	**0,992**	**0,986**	**0,982**	**0,989**	-0,470	**-0,985**
η(10)	**-0,999**	**-0,997**	**-0,999**	**0,992**	**0,987**	**0,980**	**0,990**	-0,483	**-0,980**
η(100)	**-0,997**	**-0,994**	**-0,998**	**0,996**	**0,994**	**0,985**	**0,994**	-0,509	**-0,980**
η(1000)	**-0,993**	**-0,989**	**-0,994**	**0,998**	**0,998**	**0,992**	**0,998**	-0,542	**-0,968**
σ(1)	**-0,998**	**-0,993**	**-0,997**	**0,993**	**0,988**	**0,983**	**0,990**	-0,484	**-0,979**
σ(10)	**-0,999**	**-0,996**	**-0,999**	**0,994**	**0,989**	**0,981**	**0,991**	-0,493	**-0,982**
σ(100)	**-0,997**	**-0,994**	**-0,998**	**0,996**	**0,994**	**0,985**	**0,994**	-0,510	**-0,979**
σ(1000)	**-0,993**	**-0,988**	**-0,993**	**0,997**	**0,997**	**0,992**	**0,998**	-0,544	**-0,966**
G'	**-0,982**	**-0,972**	**-0,978**	**0,985**	**0,978**	**0,974**	**0,978**	-0,563	**-0,960**
G''	**-0,967**	**-0,952**	**-0,964**	**0,979**	**0,971**	**0,971**	**0,970**	-0,612	**-0,938**
tan δ	0,572	0,558	0,553	-0,546	-0,539	-0,540	-0,541	0,228	0,596
$\gamma_{90\% G'}$	0,205	0,195	0,213	-0,277	-0,292	-0,240	-0,253	**0,860**	0,114
$\sigma_{90\% G'}$	**-0,990**	**-0,996**	**-0,986**	**0,969**	**0,963**	**0,952**	**0,969**	-0,456	**-0,962**
G'=G''	**-0,987**	**-0,979**	**-0,983**	**0,989**	**0,983**	**0,980**	**0,984**	-0,570	**-0,957**
$\gamma_{G'=G''}$	0,314	0,302	0,322	-0,386	-0,397	-0,358	-0,364	**0,849**	0,208
$\sigma_{G'=G''}$	**-0,990**	**-0,994**	**-0,988**	**0,970**	**0,964**	**0,952**	**0,968**	-0,437	**-0,975**
$\tau_{95\%G'}$	0,616	0,593	0,594	-0,611	-0,596	-0,593	-0,588	0,490	0,585
$\tau_{95\%G'2} / \tau_{95\%G'1}$	-0,090	-0,085	-0,053	0,079	0,070	0,095	0,080	-0,281	0,033
G'_2/G'_1	0,060	0,105	0,054	0,017	0,014	0,002	-0,022	-0,486	0,106
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,997**	**-0,992**	**-0,996**	**0,991**	**0,985**	**0,978**	**0,987**	-0,492	**-0,985**
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,998**	**-0,993**	**-0,997**	**0,992**	**0,986**	**0,979**	**0,988**	-0,500	**-0,984**
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,993**	**-0,984**	**-0,993**	**0,994**	**0,988**	**0,983**	**0,988**	-0,513	**-0,983**
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	**-0,997**	**-0,995**	**-0,996**	**0,988**	**0,982**	**0,973**	**0,984**	-0,488	**-0,982**
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	**-0,999**	**-0,997**	**-0,997**	**0,989**	**0,983**	**0,975**	**0,986**	-0,493	**-0,979**
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,999**	**-0,999**	**-0,998**	**0,989**	**0,983**	**0,975**	**0,987**	-0,481	**-0,979**
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,999**	**-0,999**	**-0,999**	**0,991**	**0,986**	**0,978**	**0,989**	-0,496	**-0,977**
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,999**	**-0,994**	**-0,998**	**0,993**	**0,986**	**0,981**	**0,989**	-0,495	**-0,984**
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,999**	**-0,999**	**-0,998**	**0,989**	**0,983**	**0,977**	**0,987**	-0,480	**-0,976**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,996**	**-0,992**	**-0,995**	**0,990**	**0,985**	**0,977**	**0,986**	-0,492	**-0,986**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,997**	**-0,993**	**-0,997**	**0,991**	**0,985**	**0,977**	**0,987**	-0,496	**-0,984**
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,994**	**-0,986**	**-0,994**	**0,993**	**0,987**	**0,982**	**0,988**	-0,510	**-0,984**
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	**-0,996**	**-0,991**	**-0,995**	**0,989**	**0,984**	**0,975**	**0,985**	-0,495	**-0,985**
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	**-0,998**	**-0,995**	**-0,997**	**0,991**	**0,984**	**0,976**	**0,986**	-0,500	**-0,982**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,999**	**-0,997**	**-0,998**	**0,990**	**0,984**	**0,976**	**0,987**	-0,489	**-0,981**
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,997**	**-0,993**	**-0,996**	**0,991**	**0,984**	**0,979**	**0,987**	-0,486	**-0,985**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,998**	**-0,995**	**-0,998**	**0,992**	**0,986**	**0,980**	**0,989**	-0,494	**-0,983**
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,999**	**-0,999**	**-0,997**	**0,987**	**0,981**	**0,974**	**0,985**	-0,475	**-0,974**
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,986**	**0,975**	**0,987**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,982**	**-0,985**	0,538	**0,978**
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,987**	**0,975**	**0,988**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,985**	**-0,987**	0,548	**0,976**
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,982**	**0,968**	**0,983**	**-0,993**	**-0,988**	**-0,986**	**-0,986**	0,557	**0,970**
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	**0,977**	**0,962**	**0,977**	**-0,986**	**-0,980**	**-0,976**	**-0,977**	0,549	**0,971**
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	**0,991**	**0,982**	**0,991**	**-0,996**	**-0,990**	**-0,985**	**-0,989**	0,548	**0,975**
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,985**	**0,973**	**0,987**	**-0,992**	**-0,986**	**-0,981**	**-0,984**	0,537	**0,980**
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,993**	**0,984**	**0,994**	**-0,997**	**-0,991**	**-0,986**	**-0,991**	0,537	**0,982**
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,987**	**0,976**	**0,988**	**-0,994**	**-0,988**	**-0,984**	**-0,987**	0,539	**0,976**
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,995**	**0,987**	**0,995**	**-0,997**	**-0,992**	**-0,989**	**-0,993**	0,523	**0,978**
Comp Fmax P35 0,5mm/s	**-0,997**	**-0,993**	**-0,997**	**0,998**	**0,994**	**0,989**	**0,996**	-0,522	**-0,974**
Comp Fmax P35 1mm/s	**-0,996**	**-0,991**	**-0,997**	**0,998**	**0,995**	**0,991**	**0,996**	-0,524	**-0,974**
Comp Fmax P35 5mm/s	**-0,994**	**-0,988**	**-0,994**	**0,998**	**0,995**	**0,993**	**0,997**	-0,540	**-0,969**
Comp Fmin P35 0,5mm/s	**0,995**	**0,989**	**0,995**	**-0,999**	**-0,994**	**-0,989**	**-0,995**	0,549	**0,971**
Comp Fmin P35 1mm/s	**0,994**	**0,987**	**0,994**	**-0,999**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,995**	0,556	**0,970**
Comp Fmin P35 5mm/s	**0,989**	**0,982**	**0,989**	**-0,997**	**-0,993**	**-0,991**	**-0,994**	0,578	**0,960**
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	**-0,998**	**-0,993**	**-0,999**	**0,997**	**0,991**	**0,986**	**0,993**	-0,513	**-0,981**
Comp Aire+ P35 1mm/s	**-0,997**	**-0,991**	**-0,998**	**0,997**	**0,992**	**0,987**	**0,993**	-0,510	**-0,984**
Comp Aire+ P35 5mm/s	**-0,999**	**-0,996**	**-0,999**	**0,996**	**0,991**	**0,987**	**0,994**	-0,512	**-0,976**
Comp Aire- P35 0,5mm/s	**0,969**	**0,952**	**0,971**	**-0,986**	**-0,981**	**-0,982**	**-0,978**	0,564	**0,958**
Comp Aire- P35 1mm/s	**0,978**	**0,964**	**0,981**	**-0,992**	**-0,987**	**-0,987**	**-0,986**	0,549	**0,971**
Comp Aire- P35 5mm/s	**0,995**	**0,990**	**0,995**	**-0,998**	**-0,994**	**-0,991**	**-0,996**	0,540	**0,969**
Extr Fmax d35 1mm/s	**-0,999**	**-0,995**	**-0,997**	**0,992**	**0,984**	**0,979**	**0,987**	-0,504	**-0,978**
Extr Fmax d35 5mm/s	**-1,000**	**-0,997**	**-0,998**	**0,993**	**0,985**	**0,980**	**0,989**	-0,503	**-0,977**
Extr Fmax d45 1mm/s	**-0,999**	**-0,994**	**-0,999**	**0,995**	**0,987**	**0,982**	**0,990**	-0,507	**-0,982**
Extr Fmax d45 5mm/s	**-1,000**	**-0,997**	**-0,999**	**0,995**	**0,987**	**0,982**	**0,991**	-0,505	**-0,979**
Extr Aire+ d35 1mm/s	**-0,999**	**-0,996**	**-0,997**	**0,990**	**0,983**	**0,977**	**0,986**	-0,498	**-0,978**
Extr Aire+ d35 5mm/s	**-1,000**	**-0,998**	**-0,999**	**0,991**	**0,984**	**0,977**	**0,987**	-0,496	**-0,977**
Extr Aire+ d45 1mm/s	**-1,000**	**-0,997**	**-0,999**	**0,994**	**0,986**	**0,980**	**0,989**	-0,503	**-0,980**
Extr Aire+ d45 5mm/s	**-1,000**	**-0,997**	**-1,000**	**0,995**	**0,987**	**0,982**	**0,991**	-0,505	**-0,978**
Extr Aire- d35 1mm/s	**0,998**	**0,993**	**0,997**	**-0,993**	**-0,986**	**-0,980**	**-0,988**	0,510	**0,981**
Extr Aire- d35 5mm/s	**1**	**0,998**	**0,999**	**-0,993**	**-0,986**	**-0,979**	**-0,989**	0,504	**0,976**
Extr Aire- d45 1mm/s	**0,998**	**1**	**0,996**	**-0,986**	**-0,979**	**-0,970**	**-0,983**	0,490	**0,970**
Extr Aire- d45 5mm/s	**0,999**	**0,996**	**1**	**-0,995**	**-0,987**	**-0,980**	**-0,990**	0,507	**0,982**
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	**-0,993**	**-0,986**	**-0,995**	**1**	**0,995**	**0,991**	**0,996**	-0,558	**-0,974**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	**-0,986**	**-0,979**	**-0,987**	**0,995**	**1**	**0,992**	**0,997**	-0,545	**-0,966**
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	**-0,979**	**-0,970**	**-0,980**	**0,991**	**0,992**	**1**	**0,997**	-0,496	**-0,963**
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	**-0,989**	**-0,983**	**-0,990**	**0,996**	**0,997**	**0,997**	**1**	-0,514	**-0,969**
Filant	0,504	0,490	0,507	-0,558	-0,545	-0,496	-0,514	**1**	0,422
Brillance	**0,976**	**0,970**	**0,982**	**-0,974**	**-0,966**	**-0,963**	**-0,969**	0,422	**1**

Annexe 2: Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux et propriétés sensorielles

Annexe 2 : Matrice de corrélation linéaire entre paramètres instrumentaux et sensoriels

Variables	Brillance	Intégrité de la forme	Force de pénétration	Force de compression	Filant	Difficulté d'étalement	Absorption	Collant
σ_{fluage}	**-0,982**	**0,802**	**0,800**	**0,829**	-0,559	**0,899**	**-0,728**	-0,100
J_0	0,639	**-0,743**	**-0,884**	**-0,844**	**0,689**	**-0,831**	**0,792**	0,059
η_0	**-0,983**	**0,875**	**0,880**	**0,894**	-0,645	**0,963**	**-0,799**	-0,138
% J_e	-0,543	**0,700**	0,477	0,417	-0,545	0,504	-0,527	-0,415
% J_{SM}	-0,638	**0,785**	0,599	0,541	-0,582	0,602	-0,522	-0,491
% J_{KV}	**0,667**	**-0,793**	-0,655	-0,603	0,563	-0,636	0,474	0,512
σ(0,1)	**-0,987**	**0,794**	**0,808**	**0,856**	-0,485	**0,908**	**-0,712**	-0,011
η(0,1)	**-0,986**	**0,793**	**0,807**	**0,855**	-0,484	**0,906**	**-0,708**	-0,013
η(1)	**-0,992**	**0,857**	**0,872**	**0,904**	-0,574	**0,954**	**-0,772**	-0,062
η(10)	**-0,995**	**0,834**	**0,854**	**0,887**	-0,582	**0,948**	**-0,772**	-0,071
η(100)	**-0,993**	**0,830**	**0,863**	**0,894**	-0,600	**0,959**	**-0,793**	-0,064
η(1000)	**-0,985**	**0,848**	**0,882**	**0,904**	-0,632	**0,970**	**-0,829**	-0,070
σ(1)	**-0,991**	**0,863**	**0,877**	**0,906**	-0,584	**0,955**	**-0,776**	-0,066
σ(10)	**-0,995**	**0,839**	**0,860**	**0,891**	-0,590	**0,952**	**-0,777**	-0,076
σ(100)	**-0,993**	**0,830**	**0,863**	**0,894**	-0,600	**0,959**	**-0,793**	-0,064
σ(1000)	**-0,984**	**0,850**	**0,884**	**0,905**	-0,633	**0,970**	**-0,831**	-0,071
G'	**-0,974**	**0,909**	**0,895**	**0,896**	**-0,675**	**0,959**	**-0,815**	-0,166
G''	**-0,951**	**0,928**	**0,930**	**0,919**	**-0,714**	**0,972**	**-0,838**	-0,180
tan δ	0,602	**-0,712**	-0,476	-0,438	0,421	-0,505	0,450	0,315
$\gamma_{90\% G'}$	0,180	-0,125	-0,267	-0,169	**0,694**	-0,318	0,410	0,313
$\sigma_{90\% G'}$	**-0,988**	**0,806**	**0,804**	**0,834**	-0,564	**0,906**	**-0,731**	-0,106
G'=G''	**-0,975**	**0,904**	**0,902**	**0,904**	**-0,677**	**0,964**	**-0,822**	-0,156
$\gamma_{G'=G''}$	0,267	-0,246	-0,417	-0,350	**0,686**	-0,433	0,486	0,233
$\sigma_{G'=G''}$	**-0,994**	**0,799**	**0,797**	**0,832**	-0,544	**0,907**	**-0,717**	-0,088
$\tau_{95\%G'}$	0,607	**-0,841**	-0,640	-0,568	0,619	-0,596	0,521	0,419
$\tau_{95\%G'2} / \tau_{95\%G'1}$	-0,037	0,459	0,262	0,138	-0,374	0,102	-0,241	-0,365
G'_2/G'_1	0,119	0,181	0,248	0,213	-0,324	0,105	-0,092	-0,151
Fmax pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,996**	**0,852**	**0,855**	**0,882**	-0,599	**0,948**	**-0,777**	-0,101
Fmax pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,995**	**0,856**	**0,862**	**0,887**	-0,606	**0,951**	**-0,778**	-0,107
Fmax pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,989**	**0,876**	**0,885**	**0,906**	-0,620	**0,964**	**-0,796**	-0,106
Fmax pot 500mL P35 1mm/s	**-0,996**	**0,846**	**0,847**	**0,873**	-0,596	**0,941**	**-0,766**	-0,108
Fmax pot 500mL P35 5mm/s	**-0,995**	**0,844**	**0,850**	**0,876**	-0,597	**0,942**	**-0,768**	-0,104
Fmax pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,995**	**0,829**	**0,844**	**0,875**	-0,582	**0,940**	**-0,764**	-0,084
Fmax pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,994**	**0,835**	**0,855**	**0,882**	-0,597	**0,947**	**-0,777**	-0,091
Fmax pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,994**	**0,856**	**0,869**	**0,894**	-0,601	**0,954**	**-0,779**	-0,098
Fmax pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,993**	**0,835**	**0,854**	**0,886**	-0,580	**0,943**	**-0,767**	-0,079
Aire+ pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**-0,997**	**0,849**	**0,852**	**0,878**	-0,600	**0,947**	**-0,777**	-0,103
Aire+ pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**-0,996**	**0,854**	**0,859**	**0,884**	-0,603	**0,949**	**-0,775**	-0,108
Aire+ pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**-0,991**	**0,872**	**0,879**	**0,901**	-0,617	**0,960**	**-0,789**	-0,109
Aire+ pot 500mL P35 1mm/s	**-0,996**	**0,852**	**0,853**	**0,879**	-0,602	**0,946**	**-0,771**	-0,110
Aire+ pot 500mL P35 5mm/s	**-0,996**	**0,851**	**0,856**	**0,879**	-0,606	**0,947**	**-0,772**	-0,113
Aire+ pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**-0,996**	**0,841**	**0,851**	**0,879**	-0,592	**0,944**	**-0,768**	-0,096
Aire+ pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**-0,995**	**0,860**	**0,866**	**0,889**	-0,599	**0,952**	**-0,778**	-0,102
Aire+ pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**-0,995**	**0,857**	**0,867**	**0,892**	-0,601	**0,953**	**-0,779**	-0,099
Aire+ pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**-0,992**	**0,830**	**0,847**	**0,879**	-0,576	**0,938**	**-0,761**	-0,079
Aire- pot 500mL P/0,5R 1mm/s	**0,983**	**-0,884**	**-0,893**	**-0,910**	0,639	**-0,969**	**0,805**	0,114
Aire- pot 500mL P/0,5R 5mm/s	**0,980**	**-0,885**	**-0,902**	**-0,918**	0,646	**-0,974**	**0,812**	0,114
Aire- pot 500mL P/0,5R 10mm/s	**0,973**	**-0,892**	**-0,914**	**-0,928**	0,654	**-0,979**	**0,824**	0,109
Aire- pot 500mL P35 1mm/s	**0,973**	**-0,898**	**-0,900**	**-0,911**	0,653	**-0,968**	**0,809**	0,132
Aire- pot 500mL P35 5mm/s	**0,984**	**-0,885**	**-0,897**	**-0,912**	0,647	**-0,970**	**0,809**	0,121
Aire- pot 5mL P/0,5R 1mm/s	**0,981**	**-0,882**	**-0,896**	**-0,913**	0,639	**-0,971**	**0,802**	0,116
Aire- pot 5mL P/0,5R 5mm/s	**0,987**	**-0,869**	**-0,892**	**-0,910**	0,637	**-0,971**	**0,803**	0,112
Aire- pot 30mL P/0,5R 1mm/s	**0,980**	**-0,889**	**-0,905**	**-0,921**	0,639	**-0,973**	**0,806**	0,109
Aire- pot 30mL P/0,5R 5mm/s	**0,986**	**-0,874**	**-0,898**	**-0,920**	0,622	**-0,971**	**0,804**	0,089
Comp Fmax P35 0,5mm/s	**-0,988**	**0,856**	**0,887**	**0,911**	-0,616	**0,967**	**-0,806**	-0,076
Comp Fmax P35 1mm/s	**-0,987**	**0,855**	**0,890**	**0,913**	-0,618	**0,971**	**-0,811**	-0,072
Comp Fmax P35 5mm/s	**-0,983**	**0,863**	**0,900**	**0,916**	-0,635	**0,976**	**-0,827**	-0,078
Comp Fmin P35 0,5mm/s	**0,985**	**-0,869**	**-0,897**	**-0,912**	0,645	**-0,972**	**0,817**	0,104
Comp Fmin P35 1mm/s	**0,983**	**-0,868**	**-0,899**	**-0,914**	0,651	**-0,976**	**0,824**	0,104
Comp Fmin P35 5mm/s	**0,976**	**-0,874**	**-0,909**	**-0,915**	**0,672**	**-0,980**	**0,842**	0,112
Comp Aire+ P35 0,5mm/s	**-0,991**	**0,857**	**0,882**	**0,906**	-0,612	**0,964**	**-0,794**	-0,088
Comp Aire+ P35 1mm/s	**-0,991**	**0,853**	**0,882**	**0,908**	-0,609	**0,967**	**-0,795**	-0,082
Comp Aire+ P35 5mm/s	**-0,991**	**0,845**	**0,876**	**0,900**	-0,611	**0,962**	**-0,799**	-0,080
Comp Aire- P35 0,5mm/s	**0,957**	**-0,904**	**-0,931**	**-0,941**	0,657	**-0,983**	**0,830**	0,099
Comp Aire- P35 1mm/s	**0,969**	**-0,883**	**-0,918**	**-0,934**	0,644	**-0,984**	**0,827**	0,089
Comp Aire- P35 5mm/s	**0,984**	**-0,853**	**-0,894**	**-0,913**	0,632	**-0,973**	**0,820**	0,078
Extr Fmax d35 1mm/s	**-0,993**	**0,865**	**0,870**	**0,891**	-0,611	**0,952**	**-0,779**	-0,113
Extr Fmax d35 5mm/s	**-0,992**	**0,856**	**0,871**	**0,894**	-0,607	**0,953**	**-0,779**	-0,104
Extr Fmax d45 1mm/s	**-0,993**	**0,858**	**0,877**	**0,899**	-0,613	**0,959**	**-0,784**	-0,107
Extr Fmax d45 5mm/s	**-0,992**	**0,849**	**0,874**	**0,898**	-0,607	**0,957**	**-0,783**	-0,096
Extr Aire+ d35 1mm/s	**-0,993**	**0,858**	**0,863**	**0,887**	-0,603	**0,947**	**-0,771**	-0,108
Extr Aire+ d35 5mm/s	**-0,993**	**0,845**	**0,860**	**0,887**	-0,597	**0,947**	**-0,769**	-0,098
Extr Aire+ d45 1mm/s	**-0,993**	**0,850**	**0,870**	**0,894**	-0,606	**0,954**	**-0,777**	-0,102
Extr Aire+ d45 5mm/s	**-0,992**	**0,847**	**0,872**	**0,897**	-0,604	**0,956**	**-0,781**	-0,092
Extr Aire- d35 1mm/s	**0,992**	**-0,865**	**-0,874**	**-0,896**	0,612	**-0,955**	**0,778**	0,109
Extr Aire- d35 5mm/s	**0,992**	**-0,847**	**-0,865**	**-0,891**	0,603	**-0,950**	**0,773**	0,097
Extr Aire- d45 1mm/s	**0,991**	**-0,824**	**-0,844**	**-0,871**	0,588	**-0,935**	**0,758**	0,095
Extr Aire- d45 5mm/s	**0,993**	**-0,835**	**-0,865**	**-0,891**	0,605	**-0,956**	**0,778**	0,095
Frott Aire+ 4 pts 3mm/s 6cm	**-0,984**	**0,855**	**0,895**	**0,911**	-0,652	**0,978**	**-0,826**	-0,104
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 6cm	**-0,981**	**0,836**	**0,876**	**0,902**	-0,624	**0,971**	**-0,837**	-0,038
Frott Aire+ 4 bandes 3mm/s 12cm	**-0,968**	**0,867**	**0,913**	**0,936**	-0,606	**0,986**	**-0,869**	-0,017
Frott Aire+ 4 bandes 10mm/s 6cm	**-0,981**	**0,847**	**0,887**	**0,913**	-0,614	**0,976**	**-0,849**	-0,040
Filant	0,479	-0,476	-0,519	-0,414	**0,941**	-0,564	0,576	0,619
Brillance	**0,988**	**-0,807**	**-0,834**	**-0,865**	0,545	**-0,942**	**0,752**	0,061

Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques : une approche méthodologique

La texture des produits cosmétiques est une notion complexe et multidimensionnelle, qui se doit d'être étudiée d'un point de vue sensoriel, mais aussi d'un point de vue instrumental, notamment par rhéologie et analyse de texture. Bien que les deux types de caractérisation semblent être liés, très peu d'études dans le domaine cosmétique ont pu relier la perception sensorielle de la texture aux propriétés instrumentales, rhéologiques et mécaniques des produits. L'objectif de ce travail de thèse a été double : d'une part étudier l'influence d'un ingrédient particulier, le polymère en tant qu'agent texturant, sur les propriétés finales de texture conférées à des crèmes cosmétiques, et d'autre part, mettre en place un outil de prédiction des propriétés sensorielles de texture, par des mesures instrumentales simples à mettre en œuvre.

Huit polymères hydrophiles, d'origine naturelle, semi-synthétique ou synthétique ont été incorporés, chacun à hauteur de 1 % massique, dans une émulsion huile dans eau de composition relativement complexe, proche d'un produit réel. Une crème contrôle, sans agent texturant, a également été formulée. Basée sur la méthode Spectrum Descriptive Analysis, une méthodologie d'analyse sensorielle de la texture des crèmes a été développée, permettant de qualifier et quantifier la contribution de chaque polymère aux propriétés de texture finales des crèmes, à l'aide de 8 descripteurs, nommément *Brillance, Intégrité de la Forme, Force de Pénétration, Force de Compression, Filant, Difficulté d'Etalement, Absorption* et *Collant*.

Ensuite, une analyse rhéologique des produits, réalisée à l'aide de différents tests d'écoulement, d'oscillation en déformation et en temps, et de fluage-relaxation, a permis de caractériser de manière fine le comportement des crèmes à l'échelle microscopique ; tandis qu'une large caractérisation des propriétés mécaniques des produits a été effectuée à l'aide d'un texturomètre, en mettant notamment en place divers tests imitatifs des protocoles d'évaluation sensorielle, et en faisant varier les nombreuses conditions expérimentales.

Finalement, de très bons modèles de prédiction ont été obtenus pour six des huit propriétés sensorielles étudiées en utilisant des outils de régressions uni et multivariés. La robustesse et l'efficacité de prédiction des modèles mis en place pour l'*Intégrité de la Forme*, la *Force de Pénétration* et le *Filant* ont été vérifiées par une étape de validation croisée en utilisant 5 nouveaux produits commerciaux. Ainsi, un test imitatif de compression/tension réalisé au texturomètre permet de prédire le *Filant*, tandis qu'une combinaison de paramètres issus à la fois de tests rhéologiques et mécaniques permet de prédire les deux autres propriétés, et ce pour des produits de textures variées.

Mots-clés : *Texture – émulsions – polymères – prédiction – sensoriel– rhéologie – crèmes cosmétiques*

Physico-chemical and sensory characterization of cosmetic ingredients: a methodological approach

The texture of cosmetics is a complex and multidimensional notion, which must be studied on the one hand by sensory analysis, but also on the other hand by an instrumental characterization, notably including rheology and texture analysis. Although both types of characterization seem to be related, very few studies in the field of cosmetics were able to link the sensory perception of the texture to instrumental, rheological and mechanical properties of the products. The aim of this work was twofold: firstly, investigating the influence of a particular ingredient, the polymer as texturing agent, on the final properties of texture conferred to cosmetic creams, and secondly, developing a predictive tool of sensory texture properties by instrumental measurements simple to implement.

Eight hydrophilic polymers, natural, semi-synthetic and synthetic, were incorporated, each at a concentration of 1 % w/w, in an oil-in-water emulsion, of a relatively complex composition close to a real product. A cream without any texturing agent was also used as a control. On the basis of the Spectrum Descriptive Analysis method, a methodology for analyzing the sensory texture properties of the creams was developed, allowing to qualify and quantify the contribution of each polymer on the final textural properties of creams, thanks to eight attributes, namely *Gloss, Integrity of Shape, Penetration Force, Compression Force, Stringiness, Difficulty of Spreading, Absorbency* and *Stickiness*.

Then, a rheological analysis of the products, performed with different flow tests, oscillations in strain and in time and creep-relaxation tests, allowed to finely characterize the creams' behavior in a microscopic scale, whereas a broad characterization of the mechanical properties of the products was carried out using a texture analyzer, by notably setting up various imitative tests of the sensory protocols, and by varying the large experimental conditions.

Finally, very good predictive models were obtained for six of the eight sensory properties, using uni- and multivariate regression tools. Robustness and efficacy in the prediction were checked for the established models of the *Integrity of Shape, Penetration Force* and *Stringiness*, by performing a cross-validation step using 5 new commercial products. Thus, an imitative test of compression/tension, set up with the texture analyzer enables to predict the *Stringiness*, while a combination of parameters from both the rheological and mechanical tests enable to predict the two other properties, for various products.

Key words: *Texture – emulsions – polymers – prediction – sensory - rheology– cosmetic creams*