

⑤④ DISPOSITIF DE MESURE DE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE MATRICE DEFORMABLE, PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE ET UTILISATIONS.

②② Date de dépôt : 14.05.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE POUR L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET L'ENVIRONNEMENT
Établissement public national à caractère administratif — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 19.11.21 Bulletin 21/46.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 02.02.24 Bulletin 24/05.

⑦② Inventeur(s) : GRENIER David, LEJEUNE Antoine, LUCAS Tiphaine et DIASCORN Yves.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE POUR L'AGRICULTURE, L'ALIMENTATION ET L'ENVIRONNEMENT
Établissement public national à caractère administratif.

⑦④ Mandataire(s) : NOVAGRAAF TECHNOLOGIES.



Description

Titre de l'invention : DISPOSITIF DE MESURE DE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES D'UNE MATRICE DEFORMABLE, PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE ET UTILISATIONS

Domaine technique

- [0001] La présente invention se rapporte à un dispositif de mesure de propriétés physico-chimiques d'un matériau vis-à-vis de gaz, un procédé de mesure de la pression d'un gaz au contact d'un matériau, à l'aide du dispositif de mesure ainsi qu'à l'utilisation du dispositif pour la mesure, dans un matériau, d'au moins une propriété physico-chimique vis-à-vis de gaz choisies parmi des propriétés de transport de matière et des propriétés mécaniques.
- [0002] La présente invention trouve une application notamment dans les domaines agroalimentaires et du bâtiment.
- [0003] Dans la description ci-dessous, les références entre crochets ([]) renvoient à la liste des références présentée à la fin du texte.

Etat de la technique

- [0004] La connaissance des propriétés physico-chimiques des matrices déformables vis-à-vis de gaz, en particulier le dioxyde de carbone (CO₂), est importante pour optimiser leurs procédés de production et assurer la qualité du produit final.
- [0005] Quel que soit le domaine technique auquel appartient ces matrices déformables, la détermination de ces propriétés reste à ce jour longue et coûteuse, car elle nécessite de mettre en place des séries d'expériences spécifiques et indépendantes pour chacune d'entre elles, impliquant diverses méthodes analytiques, comme les dosages chimiques (Acerbi et al.: "Impact of salt concentration, ripening temperature and ripening time on CO₂ production of semi-hard cheese with propionic acid fermentation", Journal of Food Engineering (2016) ([2]) ; Jakobsen M., Nygaard Jensen P. : « Assessment of carbon dioxide solubility coefficients for semi-hard cheeses : the effect of temperature and fat content », Eur. Food Res. Technol., 229, 287-294 (2009) ([8])) ou électro-chimiques (Chaix et al.: "Oxygen and carbon dioxide solubility and diffusivity in solid food matrix: a review of past and current knowledge", Comprehensive reviews in food science and food safety (2014) ([7])), les mesures par spectroscopie infrarouge (Chaix et al ([7])) ou encore par chromatographie (Chaix et al ([7])). Ces propriétés peuvent en plus évoluer avec le temps, rendant leur mesure encore plus fastidieuse. En outre, elles permettent difficilement d'effectuer des mesures « à cœur » (in situ), puisqu'elles requièrent le prélèvement d'un ou plusieurs bouts de la matrice alimentaire, entraînant une incertitude de mesure due au contact de la matrice alimentaire avec l'atmosphère

ambiant. Dans le cas des matrices alimentaires, comme les pains, les viennoiseries ou les fromages, les micro-organismes de la matrice alimentaire sont alors exposés à l'oxygène de l'air, et les gaz initialement solubilisés dans la matrice se dé-solubilisent quasi instantanément en surface, modifiant alors les paramètres mesurés par rapport à ce qu'ils étaient in situ.

[0006] Ainsi, il n'existe actuellement pas d'outil capable de mesurer rapidement, notamment dans des matrices alimentaires, différents paramètres physico-chimiques de ces matrices vis-à-vis de gaz.

[0007] Il existe donc un réel besoin de dispositifs et procédés permettant de mesurer différentes propriétés physico-chimiques d'une matrice déformable palliant ces défauts, inconvénients et obstacles de l'art antérieur.

[0008] Description de l'invention

[0009] Les inventeurs sont parvenus à répondre à ces besoins par la mise au point d'un dispositif de mesure permettant de s'affranchir des difficultés citées précédemment, dont le principe de fonctionnement, original, repose sur la mesure des variations de pressions dans une phase gazeuse au contact d'une matrice, notamment alimentaire, suite à diverses sollicitations en pressions, pendant des durées allant de quelques minutes à quelques heures, voire quelques jours, selon les paramètres à mesurer. Ainsi, avantageusement, un seul type de mesure est nécessaire pour déterminer toutes les propriétés physico-chimiques désirées.

[0010] Le principe de fonctionnement de la sonde est de mesurer des variations de pressions dans une phase gazeuse au contact de la matrice à analyser suite à diverses sollicitations en pression pendant des durées allant de quelques minutes à quelques heures, éventuellement quelques jours, de préférence sans excéder 4 jours, selon les paramètres à mesurer. Ainsi, un seul type de mesure est nécessaire pour déterminer toutes les propriétés physico-chimiques désirées. L'originalité de la sonde repose sur la mise en place d'un système de balayage en gaz afin de s'assurer que le milieu soit uniquement composé de ce gaz. Par ailleurs, la sonde permet de faire des mesures à cœur.

[0011] De plus, les caractéristiques techniques du dispositif de l'invention permettent des mesures plus rapides et à cœur (in situ), ce qui est une amélioration par rapport aux méthodes utilisées classiquement qui nécessitent de prélever un morceau de la matrice et de la mettre en contact avec l'atmosphère ambiante, ce qui peut modifier ses propriétés. Les résultats obtenus par la mise en œuvre du dispositif de l'invention sont donc plus pertinents que ceux mesurés après prélèvements de morceaux de matrice.

[0012] En outre, la simplicité d'utilisation du dispositif de l'invention, sa compacité et sa rapidité de mesure sont autant d'avantages pour les industriels. Elles permettent notamment l'évaluation des propriétés sur site, par exemple sur des meules en cours

d'affinage, sur une pâte à pain en cours de fermentation ou encore pendant la fabrication d'une dalle de ciment.

[0013] Par ailleurs, le fait d'utiliser un seul appareil pour mesurer différentes, voire toutes les propriétés physico-chimiques, permet de s'affranchir de l'achat coûteux d'autres outils et d'une formation spécifique sur chacun de ces outils pour l'utilisateur.

[0014] Toutes ces propriétés sont en outre utilisables pour le contrôle des procédés de production et aussi dans les centres de recherche et développement. Elles servent toutes à la compréhension et à la modélisation de la croissance de bulles, par exemple dans le fromage où le nombre, la distribution et la taille des bulles sont des critères de choix primordiaux chez les consommateurs. Enfin, la solubilité et la diffusion des gaz, notamment du CO₂, sont utiles pour choisir les conditionnements des aliments.

Ainsi, un premier objet de l'invention se rapporte à un dispositif de mesure de propriétés physico-chimiques vis-à-vis de gaz au contact d'un matériau, comprenant :

- une extrémité supérieure, dans laquelle est inséré hermétiquement un capteur de pression relié à un appareil d'enregistrement et éventuellement de traitement d'un signal,
- une extrémité inférieure, qui est en communication avec ledit capteur de pression et qui est ouverte pour permettre (i) l'insertion du dispositif de mesure dans le matériau et (ii) la formation d'une chambre gazeuse entre ledit capteur de pression et le matériau lorsque ledit dispositif de mesure est inséré dans celui-ci,
- un système de balayage en un gaz,
- au moins un moyen d'entrée dudit gaz dans le dispositif, et avantageusement au moins un moyen de sortie dudit gaz hors du dispositif,

ledit dispositif étant en une matière n'absorbant pas ledit gaz.

[0015] On entend par « matériau », au sens de la présente invention, tout matériau dans lequel au moins un gaz est susceptible de se solubiliser et de diffuser. Ainsi, le matériau peut être un matériau déformable. Le matériau peut être alvéolaire ou non alvéolaire. En outre, il peut s'agir d'une matrice alimentaire, ou d'une matrice non alimentaire. Dans le cas d'une matrice alimentaire, il peut s'agir par exemple d'une matrice choisie parmi un produit fromager, un produit de boulangerie, une viande, un poisson, un produit à base de viande ou de poisson, un fruit, un légume, un produit à base de fruit ou de légume, une pâte alimentaire, et leurs mélanges. Dans le cas d'une matrice non alimentaire, il peut s'agir par exemple d'une matrice choisie parmi du béton, du ciment, de l'asphalte, du plâtre, des polymères, des gels, de la terre, du bois, du silicone, du charbon, des roches, et leurs mélanges.

[0016] On entend par « propriétés physico-chimiques », au sens de la présente invention, toute propriété de transport de matière vis-à-vis de gaz, ainsi que les propriétés mécaniques. Avantageusement, les propriétés de transport de matière peuvent être

choisies parmi le coefficient de diffusion, la constante d'équilibre gaz gazeux/gaz dissout, la concentration en gaz dissous et la vitesse de production. Les propriétés mécaniques peuvent être choisies parmi l'élasticité, la viscosité, la visco-élasticité et le point de fracture.

- [0017] De manière avantageuse, le gaz vis-à-vis duquel on veut déterminer les propriétés physico-chimique du matériau peut être tout gaz susceptible de se solubiliser et de diffuser dans le matériau. Il peut s'agir par exemple d'un gaz produit par le matériau lui-même, par exemple dans le cas d'une matrice alimentaire fermentescible. Il peut notamment s'agir d'un gaz choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'oxygène, les gaz rares, les composés organiques volatiles, l'ammoniac, et un mélange de ceux-ci.
- [0018] Le dispositif de l'invention est réalisé en une matière n'absorbant pas ledit gaz vis-à-vis duquel on veut déterminer les propriétés physico-chimique du matériau. Cela est en effet nécessaire pour ne pas biaiser les mesures. Il peut s'agir d'une matière choisie parmi le métal, le verre et des matériaux polymères préalablement saturés en ledit gaz ou traités pour ne pas absorber ce gaz. En tout état de cause, les matières plastiques non préalablement saturées en ledit gaz ou non préalablement traitées pour ne pas absorber ce gaz sont proscrites car elles absorbent certains gaz, comme le CO₂.
- [0019] La forme du dispositif peut être toute forme adaptée en fonction de l'utilisation souhaitée et du matériau concerné. A cet égard, l'homme du métier saura adapter cette caractéristique au vu de ses connaissances générales. Il peut s'agir par exemple d'un tube creux, de forme pouvant être cylindrique, ovale ou polygonale, par exemple carrée, rectangulaire ou hexagonale. De préférence, le dispositif est un tube creux, éventuellement cylindrique.
- [0020] La taille du dispositif peut être choisie en fonction de l'utilisation souhaitée et du matériau concerné. A cet égard, l'homme du métier saura adapter cette caractéristique au vu de ses connaissances générales. Par exemple, le dispositif peut être un dispositif portatif ou un dispositif fixe. Avantageusement :
- [0021] La hauteur du dispositif peut être au minimum de quelques millimètres, voire quelques dizaines de millimètres, afin de pouvoir facilement insérer la sonde « à cœur » dans le matériau. La hauteur du dispositif peut ainsi être supérieure ou égale à 5 mm, par exemple d'environ 10 mm, ou environ 20 mm, ou environ 30 mm, ou environ 40 mm, ou environ 50 mm, voire supérieure à 50 mm, selon l'usage qui en est fait.
- [0022] La hauteur entre l'extrémité inférieure du dispositif et le capteur de pression est avantageusement supérieure ou égale à 1 mm de manière à pouvoir facilement « planter » le dispositif dans le matériau sur une hauteur minimale de 1 mm pour respecter certaines hypothèses de calcul pour le traitement des données. Par exemple, cette hauteur peut être comprise entre 1 et 8 mm, voire supérieure à 8 mm comme indiqué précédemment.
- [0023] Le diamètre du dispositif peut être le même sur toute la longueur du dispositif, ou

substantiellement le même. Il est préférentiellement de l'ordre de quelques millimètres, par exemple entre 2 et 10 mm, pour acquérir rapidement les données voulues. Eventuellement, le diamètre peut être supérieur à 10 mm. Avantageusement, le diamètre du dispositif peut être choisi en fonction de la durée souhaitée d'une analyse ; en effet, d'une manière générale, plus le volume de la chambre gazeuse est petit et plus certaines analyses peuvent être rapides.

[0024] Avantageusement, la hauteur du dispositif peut être supérieure ou égale à 5 mm, et la hauteur entre l'extrémité inférieure du dispositif et le capteur de pression est supérieure à 1 mm.

[0025] On entend par « extrémité inférieure », au sens de la présente invention, l'extrémité du dispositif qui a pour vocation d'être en contact avec la matériau. Elle est par ailleurs ouverte pour permettre au dispositif d'être enfoncé dans le matériau.

[0026] On entend par « extrémité supérieure », au sens de la présente invention, l'extrémité du dispositif qui est à l'opposé de l'extrémité inférieure, et qui n'a pas vocation à être en contact avec le matériau. Comme indiqué précédemment, le dispositif comprend un capteur de pression inséré hermétiquement dans l'extrémité supérieure du dispositif, de manière à maîtriser la pression dans la chambre gazeuse formée entre le capteur de pression et le matériau lorsque le dispositif de mesure est inséré dans celui-ci. Ainsi, il n'y a pas d'échanges gazeux non désiré entre la chambre gazeuse et l'air ambiant, extérieur au dispositif. A cet effet, l'étanchéité vis-à-vis des gaz peut être assurée par tout moyen connu, par exemple une soudure entre le capteur de pression et les parois du dispositif.

[0027] Le capteur de pression peut être tout capteur disponible dans le commerce permettant de mesurer la force exercée par les gaz et susceptible d'être adapté au dispositif de l'invention. Il peut s'agir par exemple du capteur de pression Kulite Semiconductor Products Inc, modèle XCQ-093-1.7.BARA.

[0028] L'appareil d'enregistrement auquel est relié le capteur de pression peut être tout appareil disponible dans le commerce du moment qu'il peut être adapté au capteur de pression utilisé. Avantageusement, mais de manière optionnelle, l'appareil d'enregistrement peut également traiter le signal reçu, c'est-à-dire corriger électriquement les grandeurs d'erreur telles que le décalage, la sensibilité, l'effet de température sur le décalage, l'effet de la température sur la sensibilité, la non-linéarité et l'hystérésis. Avantageusement, l'appareil d'enregistrement peut traiter le signal afin de donner les valeurs numériques des propriétés physico-chimiques à déterminer. Alternativement, le traitement du signal peut être fait manuellement ou ultérieurement, dans le cas où le capteur n'a pas de fonction de traitement du signal.

[0029] L'insertion du dispositif de l'invention dans le matériau peut être réalisée en enfonçant l'extrémité inférieure du dispositif directement dans le matériau lorsque

celui-ci le permet, ou bien dans un trou préalablement ménagé dans le matériau lorsque celui-ci est trop ferme. Ce trou peut être réalisé avec tout outil adapté, comme par exemple un foret. La profondeur du trou dépend du matériau considéré et sera déterminé par l'homme du métier au vu de ses connaissances techniques générales. Par exemple, le trou peut avoir une profondeur comprise entre 1 mm et 80 mm, notamment pour les matériaux du type pâte alimentaire comme le fromage. Une fois inséré dans le matériau, l'espace ménagé entre le matériau et l'extrémité supérieure, fermée hermétiquement, du dispositif, est appelé « chambre gazeuse ».

[0030] Avantageusement, le système de balayage en un gaz permet l'introduction, dans la chambre gazeuse, d'un gaz pour éliminer le gaz déjà présent, afin que le milieu de la chambre gazeuse soit uniquement composé de ce gaz. Le gaz utilisé à cet effet peut être tout gaz classiquement utilisé dans les systèmes de balayage en gaz des équipements industriels ou alimentaires, par exemple le CO_2 , l'azote ou l'argon, ou encore le gaz vis-à-vis duquel on veut déterminer les propriétés de transport de matière. Avantageusement, pour les mesures des propriétés mécaniques, tout gaz peut être utilisé, et préférentiellement un gaz qui ne se solubilise pas ou que peu, comme le CO_2 , l'azote ou l'argon. Pour les mesures des propriétés de transport de matière, on utilise de préférence le gaz vis-à-vis duquel on veut déterminer les propriétés de transport de matière. Le système de balayage peut être un système disponible dans le commerce, par exemple une bouteille de gaz.

[0031] Le système de balayage en gaz est relié à au moins un moyen d'entrée en gaz. Ce moyen d'entrée peut être situé sur toute la hauteur du dispositif, par exemple soit dans la partie supérieure du dispositif, et/ou dans la partie inférieure du dispositif. Cette entrée peut être assurée par tout moyen classiquement utilisé à cet effet, comme par exemple un orifice. Avantageusement, l'entrée du gaz et éventuellement son débit peut être contrôlé par un dispositif adapté, par exemple une vanne, susceptible d'être ouverte ou fermée selon les besoins de l'utilisateur. Le dispositif de l'invention comporte également au moins un moyen de sortie du gaz. Ce moyen de sortie peut être situé sur toute la hauteur du dispositif, par exemple soit dans la partie supérieure du dispositif, et/ou dans la partie inférieure du dispositif. Cette sortie peut être assurée par tout moyen classiquement utilisé à cet effet, comme par exemple un orifice. Avantageusement, la sortie du gaz et éventuellement son débit peut être contrôlé par un dispositif adapté, par exemple une vanne, susceptible d'être ouverte ou fermée selon les besoins de l'utilisateur.

[0032] Avantageusement, le dispositif de l'invention peut comprendre au moins un capteur de température permettant de mesurer la température dans la chambre gazeuse. Ce capteur peut être utile notamment lorsque la température est susceptible de varier pendant la mesure. A cet effet, tout capteur de température adapté et disponible dans le

commerce peut être utilisé.

[0033] Dans un mode de réalisation compatible avec toutes les caractéristiques telles que définies précédemment, le dispositif de l'invention peut comprendre une extension reliée de manière étanche avec l'extrémité inférieure dudit dispositif. Avantageusement, l'extension peut être en une matière telle que définie ci-avant pour le dispositif. Il peut s'agir de la même matière que celle constituant le reste du dispositif, ou d'une autre matière telle que définie précédemment. L'extension peut être de forme similaire à celle du reste du dispositif, par exemple un tube creux, ouvert à son sommet pour communiquer avec le reste du dispositif. L'étanchéité entre le dispositif et l'extension peut être assurée par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par un joint, un système de vissage ou une soudure. L'étanchéité entre l'extension et la matrice à analyser peut être assurée par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple un joint ou un système de vissage. Ce mode de réalisation est particulièrement utile pour la réalisation de mesures des propriétés mécaniques du matériau. L'extension doit disposer d'une aération ou de tout autre système permettant de laisser passer le gaz. Ainsi, l'extension peut avantageusement être percée sur au moins un côté et/ou percée en son extrémité inférieure, pour laisser passer le gaz.

[0034] Le dispositif de l'invention peut comprendre en outre au moins un moyen de maintien en position du dispositif par rapport audit matériau, par tout moyen adapté à cette fonction connu de l'homme du métier, comme par exemple des sangles, des pinces, ou des moyens d'attache à une potence.

Un autre objet de l'invention se rapporte à un procédé de mesure de la pression d'un gaz au contact d'un matériau, à l'aide d'un dispositif de mesure tel que défini précédemment, comprenant les étapes suivantes :

- (a) insertion dudit dispositif de mesure dans le matériau,
- (b) éventuellement balayage en un gaz de la chambre gazeuse au moyen du système de balayage en un gaz, à pression constante,
- (c) variation de la pression de la chambre gazeuse au moyen du système de balayage en un gaz jusqu'à une pression désirée, et
- (d) mesure de la pression et éventuellement de la température de la chambre gazeuse.

[0035] L'étape (a) insertion du dispositif peut se faire comme indiqué précédemment. Avantageusement, l'insertion peut être réalisée à une profondeur d'au moins 1 mm. En tout état de cause, l'homme du métier saura adapter la profondeur maximale en fonction de la hauteur entre l'extrémité inférieure du dispositif et le capteur de pression, et du matériau testé. La profondeur peut être par exemple comprise entre 1 et 10 mm.

[0036] L'étape (b), optionnelle, de balayage en un gaz de la chambre gazeuse au moyen du système de balayage en un gaz, est réalisée à pression constante, de manière à ce que la pression dans la chambre gazeuse n'évolue pas substantiellement. A cet effet, les

moyens d'entrée et de sortie du gaz de balayage peuvent être ouverts. Le temps durant lequel cette étape est réalisée doit être suffisant pour permettre de remplacer l'air présent dans le dispositif par le gaz de balayage, et d'atteindre une pression constante dans la chambre gazeuse, et est donc fonction du volume de la chambre gazeuse. Cette étape permet également de régler la pression initiale à imposer pour réaliser les mesures. A titre d'exemple, cette durée peut être d'au moins 2 ou 3 secondes, de préférence sans dépasser quelques minutes. La pression peut être toute pression adaptée à la mesure à réaliser ; elle peut être par exemple comprise -1 kPa et +200 kPa (par rapport à la pression atmosphérique).

[0037] L'étape (c) de variation de la pression de la chambre gazeuse au moyen du système de balayage en un gaz jusqu'à une pression désirée peut être une augmentation ou une diminution de la pression de la chambre gazeuse. Cette étape est réalisée après l'étape (a) d'insertion du dispositif de mesure dans le matériau, ou après l'étape (b) de balayage en un gaz de la chambre gazeuse au moyen du système de balayage en un gaz à pression constante si celle-ci est présente. La pression désirée peut être toute pression adaptée à la mesure à réaliser. L'augmentation ou la diminution de pression de l'étape (c) peut être réalisée progressivement jusqu'à fracturer le matériau, notamment lorsque la paramètre à mesurer est le point de fracture. Par exemple, l'augmentation ou la diminution peut être suffisante pour atteindre une pression comprise entre -1 kPa et +200 kPa. Dans le cas d'une augmentation de la pression, le moyen d'entrée du gaz de balayage peut être ouvert afin de permettre l'entrée de gaz dans la chambre gazeuse, tandis que le moyen de sortie est fermé pour permettre l'augmentation de la pression dans la chambre gazeuse. Dans le cas d'une diminution de la pression, le moyen d'entrée du gaz de balayage peut être fermé et le moyen de sortie ouvert afin de permettre la sortie de gaz de la chambre gazeuse et ainsi permettre la diminution de la pression dans la chambre gazeuse. Bien entendu, il est possible d'obtenir des variations de pression par d'autres méthodes, par exemple en jouant sur la différence entre les débits d'entrée et de sortie du gaz.

[0038] L'étape (d), réalisée après l'étape de variation de la pression de la chambre gazeuse, peut être réalisée pendant une durée adaptée à la mesure souhaitée. L'homme du métier saura adapter cette durée au regard de ses connaissances générales. Par exemple, la durée de mesure peut être comprise entre quelques minutes et quelques jours, par exemple entre 2 minutes et 3 jours, voire plus si nécessaire. La fréquence d'acquisition de la pression est fonction de la variation en pression, par exemple selon la vitesse de production de gaz par le matériau.

[0039] Avantageusement, au moins une étape parmi les étapes (b) et (c) peut être réalisée au moins 2 fois de manière à réaliser un suivi de l'évolution de la pression dans le temps.

[0040] De manière avantageuse, le procédé de l'invention peut comprendre en outre une

étape de calibration de la mesure en fonction du matériau et du gaz.

- [0041] La température moyenne à laquelle les mesures sont réalisées peut être comprise entre -20°C, dans le cas d'une conservation à froid, et 200°C, dans le cas d'un procédé de cuisson. Par exemple, la température moyenne peut être la température ambiante, c'est-à-dire environ 20 ± 1.5 °C.
- [0042] Le nombre de mesures réalisées est fonction des besoins de l'utilisateur. L'homme du métier saura adapter ce nombre, qui peut être par exemple compris entre 1 et 10, voire plus si besoin. Par exemple, dans le cas d'un fromage, le nombre de mesure peut être fonction du nombre de jours d'affinage.
- [0043] Un autre objet de l'invention se rapporte à une utilisation d'un dispositif de mesure tel que défini précédemment, pour la mesure, notamment dans un matériau tel que défini précédemment, d'au moins une propriété physico-chimique choisies parmi des propriétés de transport de matière vis-à-vis de gaz et des propriétés mécaniques.
- [0044] Les propriétés de transport de matière sont choisies parmi le coefficient de diffusion du gaz, la constante d'équilibre gaz gazeux/gaz dissout, la concentration en gaz dissous et/ou la vitesse de production.
- [0045] Les propriétés mécaniques sont choisies parmi l'élasticité, la viscosité, la visco-élasticité et le point de fracture.
- [0046] Un autre objet de l'invention se rapporte à l'utilisation d'un dispositif de mesure tel que défini précédemment, dans la préparation ou le suivi des caractéristiques de matériaux dans lesquelles un gaz est susceptible de se solubiliser et de diffuser. Par exemple, ces matériaux et ces gaz sont tels que décrits précédemment.
- [0047] D'autres avantages pourront encore apparaître à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-dessous, illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0048] La figure 1 représente la coupe longitudinale d'un schéma de principe d'un dispositif de mesure selon l'invention, également appelé « sonde » ci-après.
- [0049] Un capteur de pression (2) (Kulite Semiconductor Products Inc, modèle XCQ-093-1.7.BARA) est inséré dans un tube (15) creux, cylindrique, de diamètre (26) et de hauteur (8), préférentiellement métallique ou en verre afin de ne pas absorber le CO₂. Le capteur de pression (2) est relié à un appareil (3) de traitement et d'enregistrement du signal.
- [0050] L'étanchéité est garantie au niveau de l'extrémité supérieure (1) du dispositif par une soudure réalisée entre le capteur de pression (2) et le tube métallique. L'extrémité inférieure (4) du dispositif est ouverte puisque le tube (15) est creux, et est au contact de la matrice alimentaire à analyser.
- [0051] Un système (6) de balayage en CO₂, nécessaire pour s'assurer que le milieu est

uniquement composé de ce gaz, est aussi présent. Il consiste en un moyen (10) d'entrée en gaz par l'extrémité supérieure (1) du dispositif, reliée à une bouteille (16) de gaz et d'un moyen (11) de sortie pour chasser le gaz.

- [0052] Une vanne (17) permettant l'entrée dudit gaz dans le dispositif, et une vanne (18) permettant la sortie dudit gaz hors du dispositif, permettent de gérer l'entrée/la sortie en gaz. Le moyen (10) d'entrée en gaz permet également de régler la pression initiale à imposer pour réaliser les mesures.
- [0053] Enfin, le dispositif est muni d'un moyen (9) de maintien en position à une matrice alimentaire pour assurer son maintien en position lors des mesures, qui consiste dans ce mode de réalisation en des pinces.
- [0054] Dans ce mode de réalisation, le dispositif a les dimensions suivantes : Hauteur (7) = 40 mm, hauteur (8) = 7 mm, Diamètre (26) = 3 mm.
- [0055] Dans un autre mode de réalisation, non représenté sur les figures, pour faire les mesures, le balayage en CO₂ a été réalisé en amenant du gaz par l'extrémité inférieure (4) de la sonde (seule ouverture disponible) pendant au moins 1 minute avant de la planter dans le fromage.
- [0056] La figure 2 représente la coupe longitudinale d'un schéma de principe du dispositif de mesure du type de celui représenté sur la Figure 1, utilisé avec une extension (12). L'extension (12) représentée consiste en un tube métallique creux, ouvert à son sommet (20). Ce tube est éventuellement percé sur ses côtés (13) pour laisser passer le gaz et/ou percé en son extrémité inférieure (14) pour laisser passer le gaz. L'extension (12) est aussi munie d'un système (19) qui assure l'étanchéité avec la matrice à analyser (joint, système de vissage...). L'extension (12) pourra être vissée, accrochée au reste de la sonde.
- [0057] La figure 3 représente la coupe longitudinale d'un schéma de principe du dispositif de mesure utilisé avec une extension (12) du type de celui représenté dans la Figure 2, inséré dans un trou (25) cylindrique réalisé dans la matrice (26) à analyser. Elle est insérée de manière à ce que le système (19) d'étanchéité de l'extension (12) est mis en position pour empêcher les fuites de gaz. Une chambre gazeuse (5) libre est présente entre la surface de la matrice à analyser et l'extension (12) de la sonde. Un espace gazeux est ménagé dans le trou (25) entre l'extension et la matrice.
- [0058] Les figures 4 à 7 montrent les résultats des 4 mesures (respectivement figure 4, figure 5, figure 6 et figure 7) de pression (en kPa) effectuées en fonction du temps (heures). Sur chacune de ces figures, des droites ont été tracées en pointillés (respectivement « Mesure 1a » et « Mesure 1b » sur la figure 4, « Mesure 2 » sur la figure 5, « Mesure 3a » et « Mesure 3b » sur la figure 6 et « Mesure 4a » et « Mesure 4b » sur la figure 7) pour symboliser les durées utilisées pour calculer les vitesses de production en CO₂.
- [0059] La figure 8 représente la vitesse de production en CO₂ (r_{CO_2} , en mol.m⁻³.s⁻¹) par le

fromage en fonction de la durée d'affinage (en jours), pour les données expérimentales obtenues (étoiles), les données mentionnées dans Huc et al. ([1]) (courbe en pointillés) et les données mentionnées dans Acerbi et al. ([2]) (courbe avec des tirets).

- [0060] La figure 9 représente la mesure de pression en CO₂ (kPa) en fonction du temps (secondes) avec une sonde hermétique (pointillés) ou non hermétique (carrés). On voit clairement qu'avec une sonde non hermétique, la diminution de pression est beaucoup plus rapide et que la pression revient à sa valeur initiale après quelques minutes.
- [0061] La figure 10 représente la mesure de la pression en CO₂ (kPa) en fonction du temps (secondes) avec le dispositif de l'invention avec un morceau de fromage (pointillés) et sans fromage avec un bouchon en plastique pour fermer l'extrémité inférieure du dispositif (carrés). On voit qu'avec un dispositif en matière plastique, la pression en CO₂ diminue rapidement due au transfert du CO₂ dans le plastique.
- [0062] La figure 11 représente la mesure de la pression en CO₂ (kPa) en fonction du temps (secondes), effectuée 3 fois, après une surpression de la chambre gazeuse au contact du matériau. Les mesures ont été réalisées sur une durée d'environ 10 min (600s) avec une mesure de pression toutes les 10 secondes. Avant de faire les mesures, la chambre gazeuse avait été balayé en CO₂ pendant environ 1 minute.
- [0063] La figure 12 représente la mesure de la pression en CO₂ (kPa) en fonction du temps (secondes), pour les données expérimentales (Mesure 3, courbe avec des losanges) en comparaison avec le modèle ajusté avec l'équation 2 ($D_{CO_2} = 2,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Des barres d'erreur de 0,5 % ont été utilisées pour les valeurs expérimentales.
- [0064] La figure 13 représente la coupe longitudinale d'un schéma de principe du dispositif de mesure du type de celui représenté sur la Figure 1, avec le système (6) de balayage en fonctionnement c'est-à-dire avec la vanne (17) d'entrée du gaz et la vanne (18) de sortie du gaz ouvertes. Le dispositif est planté dans la matrice (26) à analyser à une hauteur (22) >3 mm.
- [0065] La figure 14 représente une mesure de la pression en N₂ (kPa) en fonction du temps (secondes), pour déterminer la viscosité d'un fromage.
- [0066] La figure 15 représente la viscosité (Pa.s) calculée avec l'équation 8 toutes les minutes lors du suivi de la pression. On voit clairement qu'après quelques minutes, la viscosité calculée se stabilise car le transfert de matière devient négligeable.
- [0067] EXEMPLES
- [0068] Exemple 1 : Détermination de la vitesse de production en CO₂ d'une matrice déformable
- [0069] La vitesse de production en CO₂ d'un fromage a été déterminée pendant les 11 premiers jours d'affinage à l'aide de mesure de pression uniquement. Le dispositif de mesure utilisé est cylindrique de hauteur (8)=7,0 mm et de diamètre (26) =2,7 mm, du type de celui décrit sur la Figure 1.

[0070] Equations utiles à la détermination de la vitesse de production en CO₂ d'une matrice déformable

L'équation (1) est le bilan de matière en CO₂ dans un fromage à pâte semi-dure de type Emmental. Le transport de matière par diffusion et la production de CO₂ (par fermentation propionique) sont pris en compte.

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_{CO_2} \times \nabla C = r_{CO_2} \quad (1)$$

[0071] Avec C la concentration en CO₂ (mol.m⁻³), D_{CO₂} le coefficient de diffusion du CO₂ dans le fromage (m².s⁻¹) et r_{CO₂} la vitesse de production en CO₂ (mol.m⁻³.s⁻¹)

L'équation 2 représente l'équilibre thermodynamique du CO₂ à l'interface entre une phase gaz et une phase liquide (eau+gras du fromage). L'équilibre est basé sur l'équation d'Henry.

$$C = k_H^{ch} \times P_{CO_2} \quad (2)$$

[0072] Avec k_H^{ch} la constante de Henry (mol.m⁻³.Pa⁻¹) et P_{CO₂} la pression en CO₂ dans la phase gaz (Pa).

Pour déterminer la vitesse de production de CO₂, on considère la diffusion très lente (D_{CO₂} très petit) devant la production de CO₂. Dans ce cas, l'équation 1 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = r_{CO_2} \quad (3)$$

En couplant l'équation 3 avec l'équation 2 (loi de Henry) et en intégrant selon le temps, on obtient l'équation 4 qui décrit l'augmentation de pression en fonction du temps de manière linéaire. La pente de l'augmentation de pression due à la production de CO₂ en fonction du temps permet d'obtenir la vitesse de production de CO₂ en connaissant la constante de Henry uniquement.

$$P = P_0 + \frac{r_{CO_2}}{k_h} \times t \quad (4)$$

[0073] Principe des mesures

[0074] Le principe des mesures est de planter le dispositif dans le fromage et de suivre l'évolution de la pression au cours du temps. En plantant le dispositif dans le fromage, le volume de la phase gaz diminue, ce qui augmente la pression à une valeur P₀ supérieure à la pression atmosphérique. Une baisse de pression est d'abord observée due au transfert du CO₂ de la phase gaz vers le fromage jusqu'à atteindre un équilibre (selon l'équation 2). Une fois l'équilibre atteint, la pression va ensuite augmenter due à la production de CO₂ par le fromage et son transfert vers la phase gaz. C'est à partir de cette augmentation de pression que la vitesse de production en CO₂ est déterminée selon l'équation 4.

[0075] Conditions opératoires

[0076] Un fromage à pâte semi-dure de type Emmental est utilisé pour déterminer la vitesse

de production en CO₂. Pour chaque mesure, un trou (25) est réalisé dans le fromage afin de faire une mesure à cœur (à 2 cm de profondeur). Pour assurer une atmosphère en CO₂, la sonde est balayée avec du CO₂ pendant 1 minute avant de la planter dans le fromage.

- [0077] Les mesures durent entre 1 et 2 jours (10 secondes ou 1 minute de fréquence d'acquisition de la pression) selon l'augmentation en pression (c'est-à-dire selon la vitesse de production). La température moyenne dans la pièce était de 20 ± 1.5 °C. Quatre mesures ont été effectuées, ce qui a couvert les 11 premiers jours d'affinage.
- [0078] Résultats expérimentaux de mesures de pression
- [0079] Les figures 4 à 7 montre les résultats des mesures de pression effectuées. Chaque courbe a la même allure : comme expliqué précédemment, la pression diminue dans un premier temps après la mise en surpression due au transfert de matière du CO₂ de la phase gaz vers le fromage ; un pallier est ensuite atteint, puis la pression ré-augmente suite à la production et au transfert du CO₂ vers la phase gaz cette fois.
- [0080] Sur les figures 4 à 7, des droites ont aussi été tracées lors des périodes où la pression ré-augmente. Elle symbolise les données avec lesquelles les vitesses de production en CO₂ ont été déterminées (la pente de ces droites permet de calculer la vitesse de production avec l'équation 4).
- [0081] Détermination des vitesses de production en CO₂
- [0082] A partir des données expérimentales présentées dans le paragraphe précédent, les vitesses de production en CO₂ ont été calculées avec l'équation 4 en prenant comme valeur de la constante de Henry $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ (Chaix et al [7] ; Chaix E. [6]). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 et sont aussi présentés figure 8.
- [0083] La vitesse de production est la plus faible au début de l'affinage (jour 2). Elle augmente ensuite progressivement jusqu'au jour 10 ou elle atteint un maximum puis rediminue au jour 11.
- [0084] La Tableau 1 représente les vitesses expérimentales d'augmentation en pression et vitesses de production en CO₂ correspondantes déterminées avec l'équation 4 (constante de Henry égale à $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)
- [0085]

[Tableaux1]

Référence de la mesure	Jour d'affinage	Pente de la droite qui représente l'augmentation de pression (Pa.s ⁻¹)	Vitesse de production en CO ₂ calculée avec l'équation 4 (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
Mesure 1-a	2	$1,63 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-6}$
Mesure 1-b	3	$3,74 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-5}$
Mesure 2	6	$4,84 \times 10^{-2}$	$1,70 \times 10^{-5}$
Mesure 3-a	8	$6,91 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-5}$
Mesure 3-b	9	$7,62 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-5}$
Mesure 4-a	10	$12,20 \times 10^{-2}$	$4,26 \times 10^{-5}$
Mesure 4-b	11	$7,09 \times 10^{-2}$	$2,48 \times 10^{-5}$

[0086] Comparaison avec les données de la littérature.

[0087] La figure 8 présente la vitesse de production en CO₂ par le fromage en fonction de la durée d'affinage (données du Tableau 1) ainsi que quelques valeurs de la littérature pour comparaison.

[0088] D'une manière générale, les vitesses de production déterminée dans cette étude sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (Huc et al. : « Influence of salt content on eye growth in semi-hard cheese studied using magnetic resonance imaging and CO₂ production measurements », International Dairy Journal (2014) ([1]) ; Acerbi et al. ([2])). Le maximum de production est obtenu après 10 jours d'affinage par Huc et al. ([1]) pour des fromages du même type que celui testé. Par contre, Acerbi et al. ([2]) ont déterminé un maximum de production en CO₂ après 3 jours d'affinage.

[0089] Conclusion

[0090] Les vitesses de production en CO₂ déterminées au moyen du dispositif de l'invention sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-5}$ mol.m⁻³.s⁻¹). La vitesse augmente les 10 premiers jours d'affinage (jusqu'à un maximum de $4,26 \times 10^{-5}$ mol.m⁻³.s⁻¹) puis diminue ensuite.

[0091] Exemple 2 : Détermination du coefficient de diffusion de CO₂ d'une matrice déformable

[0092] Dans cet exemple, pour déterminer les propriétés du fromage, on utilise un dispositif du type de celui défini sur la figure 1, disposant d'un capteur de pression (2) d'une phase gazeuse uniquement avec du CO₂ dont le volume est petit devant celui du fromage (fromage semi-infini, longueur phase gazeuse (correspondant à la hauteur de la phase gazeuse après avoir enfoncé la sonde) << profondeur d'insertion du dispositif dans le fromage L. Par ailleurs, on néglige la production de CO₂ par fermentation et on

considère qu'il n'y a pas de compression du fromage due à la pression.

[0093] Ce dispositif est un tube cylindrique de hauteur (8) = 7,0 mm et de diamètre (26) = 2,7 mm constitué d'étain. L'étanchéité est assurée en soudant le capteur de pression (2) au tube en étain.

[0094] Equations utiles à la détermination du coefficient de diffusion de CO₂ d'une matrice déformable

Dans ces conditions et en supposant que le transfert se fait uniquement dans une direction, l'équation du transport de matière est (équation 1) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_{CO_2} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (1)$$

[0095] Pour résoudre cette équation, on suppose que la concentration initiale en CO₂ dans le fromage est homogène dans le fromage et égale à C₀. On impose une pression P₀ supérieure à la pression atmosphérique au temps t=0. Les conditions limites et initiales sont donc :

[0096] En x=0 et t=0 : $C = k_H^{ch} \times P_0$ (loi de Henry pour déterminer l'équilibre à l'interface gaz/liquide)

[0097] En x>0 et t=0 : $C = C_0$

[0098] En x=L : $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ Cette équation a une solution analytique pour une plaque semi-

infinie (Tveteraas O.: "A study of pressure decay in a closed CO₂-water system",

Master Thesis, 2011 ([3]), Ghaderi et al.: "Estimation of concentration-dependent

diffusion coefficient in pressure-decay experiment of heavy oils and bitumen", Fluid phase equilibria, 2011 ([4])) :

$$P(t) = \frac{C_0}{k_h} + \left(P_0 - \frac{C_0}{k_h} \right) \times \exp \left[\frac{t}{D_{CO_2}} \times \left(\frac{R \times T \times D_{CO_2} \times k_h}{e} \right)^2 \right] \times \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{t}{D_{CO_2}}} \times \left(\frac{R \times T \times D_{CO_2} \times k_h}{e} \right) \right] \quad (2)$$

[0099] A partir de l'équation 2, il est donc possible de décrire l'évolution de la pression en CO₂ en fonction de la concentration initiale en CO₂, de la constante de Henry et du coefficient de diffusion du CO₂. Par ajustement avec des données expérimentales de mesures de pression, il serait possible de déterminer aussi ces paramètres.

[0100] Remarque : La fonction erfc est comprise entre 2 et 0 avec des valeurs qui tendent vers 2 lorsque l'argument tend vers -∞ et elle tend vers 0 lorsque l'argument tend vers +∞.

[0101] A partir de l'équation 2, deux comportements caractéristiques peuvent être dégagés :

[0102] Le comportement sur un temps très long : $\lim_{t \rightarrow +\infty} P(t) = \frac{C_0}{k_h} \quad (3)$

Le comportement sur un temps court :

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(t) = \frac{C_0}{k_h} + \left(P_0 - \frac{C_0}{k_h} \right) \times \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{CO_2}}} \times \frac{R \times T \times D_{CO_2} \times k_h}{e} \right]$$

(4)

[0103] L'équation 4 vient du produit des limites des fonctions exp et erfc (

$$\lim_{x \rightarrow 0} \exp(x) = 1 \text{ et } \lim_{x \rightarrow 0} \operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times x).$$

[0104] L'équation 3 donne l'information sur la sursaturation du fromage lorsque la pression s'est stabilisée sur un temps très long. Néanmoins, le comportement sur un temps très long est difficile à utiliser en pratique car la production en CO₂ n'est plus négligeable (selon la durée d'affinage et les caractéristiques du fromage).

L'équation 4 décrit le comportement sur un temps de mesure court. En réalité cette équation peut être remise sous la forme d'une droite (équation 5).

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(t) = \frac{C_0}{k_h} + \left(P_0 - \frac{C_0}{k_h}\right) \times \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{CO_2}}} \times \frac{R \times T \times D_{CO_2} \times k_h}{e}\right] = P_0 - \left(P_0 - \frac{C_0}{k_h}\right) \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{D_{CO_2}}} \times \frac{R \times T \times D_{CO_2} \times k_h}{e}$$

(5)

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(t) = b - a \times \sqrt{t}$$

Avec $b = P_0$

$$a = - \left(P_0 - \frac{C_0}{k_h}\right) \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times \frac{R \times T \times \sqrt{D_{CO_2}} \times k_h}{e} \quad (6)$$

[0105] L'équation 6 donne une seconde relation entre C₀, k_H et D_{CO₂}.

[0106] Mesure de l'étanchéité

[0107] Plusieurs soudures ont été réalisées entre le capteur de pression (2) et l'extrémité supérieure (1) du dispositif. A chaque fois, 2 tests d'étanchéités sont réalisées : (i) l'allure de la courbe de diminution de pression en CO₂ et (ii) en plongeant la sonde dans de l'eau et en injectant de l'air à l'aide d'une seringue.

[0108] La figure 9 compare l'allure des courbes de diminution de pression en CO₂ avec une sonde hermétique ou non. On voit clairement qu'avec une sonde non hermétique, la diminution de pression est beaucoup plus rapide et que la pression revient à sa valeur initiale après quelques minutes.

[0109] Mise en évidence des matériaux pour construire la sonde

[0110] Des mesures de pression en CO₂ ont été réalisées avec le dispositif de l'invention, et avec un morceau de fromage et sans fromage mais avec un bouchon en matière plastique (non préalablement saturé en CO₂). La figure 10 compare les résultats obtenus dans les deux cas (avec le dispositif de l'invention avec un morceau de fromage en pointillés, et sans fromage avec un bouchon en plastique pour fermer l'extrémité inférieure du dispositif avec des carrés). On voit qu'avec un dispositif en matière plastique, la pression en CO₂ diminue rapidement due au transfert du CO₂ dans le plastique ce qui illustre qu'il est impératif d'utiliser des matières qui n'absorbent pas le gaz d'intérêt (le CO₂ ici).

[0111] Principe des mesures de pression

[0112] Le principe est de planter le dispositif tel que représenté dans la figure 1 dans une

matrice alimentaire. En plantant le tube dans le fromage, le volume de la phase gaz diminue, ce qui augmente la pression à une valeur P_0 supérieure à la pression atmosphérique. Une baisse de pression est ensuite observée en accord avec l'équation 2.

[0113] Pour assurer une atmosphère en CO_2 , le dispositif est balayé avec du CO_2 pendant 1 minute avant de la planter dans le fromage.

[0114] Des mesures de pression en CO_2 ont été réalisées avec la sonde avec un fromage à pâte semi-dure de type Emmental après 2 mois d'affinage. Compte tenu de la date de réalisation du fromage, on considère qu'il n'y a plus du tout de production de CO_2 . La température moyenne dans la pièce était de $19,7^\circ\text{C}$.

[0115] La sonde est plantée à cœur dans le fromage (à environ 2 cm de profondeur) et une potence permettait de caler la sonde. Les mesures ont été réalisées sur une durée d'environ 10 min (600 s) avec une mesure de pression toutes les 10 secondes. Une telle durée d'expérience est raisonnable avec un fromage fermentescible sans que la production de CO_2 ne modifie significativement les mesures de pression.

[0116] Résultats et discussion

[0117] Résultats expérimentaux de mesures de pression

[0118] La figure 11 montre les résultats expérimentaux de mesure de pression obtenus. Dans tous les cas, la pression diminue au cours du temps conformément à l'équation 2, ce qui confirme que du CO_2 transfère de la phase gaz vers le fromage. L'allure des courbes est la même pour toutes les mesures, quel que soit l'endroit de la mesure et la pression initiale imposée.

L'objectif est de déterminer le coefficient de diffusion du CO_2 dans le fromage et la concentration initiale en CO_2 . On considère que la constante de Henry k_H est connue et égale à $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (Chaix et al [7]). Les 2 paramètres sont obtenus par ajustement des équations 2 et 6 avec les données expérimentales. Pour utiliser l'équation 2, il faut connaître la hauteur de la phase gaz e . Ce paramètre est obtenu avec la hauteur initiale h (7,0 mm) et la pression initiale imposée P_0 selon l'équation 7.

$$e = \frac{h \times P_{\text{atm}}}{P_0} \quad (7)$$

[0119] La Figure 9 compare le modèle avec les données expérimentales (Mesure 3). Des barres d'erreur de 0,5 % ont été utilisées pour les valeurs expérimentales. Le modèle est en bon accord avec les valeurs expérimentales avec un coefficient de diffusion du CO_2 de $2,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et une concentration en CO_2 dissout de 26 mol.m^{-3} . Compte-tenu de la valeur de la constante de Henry, une telle concentration indique que le fromage est sous-saturé en CO_2 , ce qui est cohérent après un affinage de plus de 2 mois et avec un fromage en contact avec l'air ambiant pendant certaines périodes.

[0120] Le Tableau 2 récapitule les résultats obtenus et les compare avec les données de la littérature. Les coefficients de diffusion obtenus sont compris entre $2,6 \times 10^{-10}$ et $5,7 \times$

$10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature (Acerbi et al [5]). Le Tableau 2 représente les valeurs des coefficients de diffusion ajustés ($k_H=3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$) et valeur de la littérature.

[0121] [Tableaux2]

Référence	C_0 (mol.m ⁻³)	tableau
Mesure 1	26	$3,0 \times 10^{-10}$
Mesure 2	25	$5,7 \times 10^{-10}$
Mesure 3	26	$2,6 \times 10^{-10}$
Moyenne	26	$3,8 \times 10^{-10}$
Acerbi et al [5]	-	$6,8 \times 10^{-10}$

[0122] Conclusion

[0123] A partir de mesures de variation de pression en CO_2 dans une phase gaz au contact d'une matrice alimentaire (fromage) il a été possible de déterminer certaines caractéristiques de la matrice alimentaire (concentration initiale en CO_2 et coefficient de diffusion du CO_2) par ajustement d'un modèle avec les données expérimentales.

[0124] Les mesures sont réalisées pendant 10 minutes. Plusieurs précautions expérimentales ont été mises en avant :

[0125] Il est nécessaire de ne pas laisser le fromage au contact de l'air libre pour éviter la désolubilisation du CO_2 qui altère la qualité des paramètres ajustés.

[0126] Il ne faut pas utiliser de matière plastique pour le design de la sonde car ces dernières absorbent le CO_2 .

[0127] Une sonde, entièrement métallique, a été fabriquée au laboratoire. En supposant la constante de Henry connue ($3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$), on a déterminé que la valeur moyenne du coefficient de diffusion est de $3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec les résultats de la littérature.

[0128] Exemple 4 : Détermination des propriétés de transport de matière d'une matrice déformable au moyen du dispositif de l'invention

[0129] Dans cet exemple, pour déterminer les propriétés du fromage, on utilise un dispositif du type de celui défini sur la figure 1.

[0130] Qu'elle que soit la propriété de transport à déterminer, le principe de la mesure reste le même que pour les exemples précédents, et il est décrit ci-dessous :

[0131] 1) Le dispositif, à l'air libre, est balayé par le gaz d'intérêt, ici du CO_2 . La vanne (18) permettant la sortie dudit gaz hors du dispositif est ouverte, la vanne (17) permettant l'entrée dudit gaz dans le dispositif est ouverte aussi.

[0132] 2) Un trou (25) est fait dans la matrice à analyser, comme dans le présent exemple, qu'il s'agisse d'une matrice alimentaire ou d'un autre matériau, pour pouvoir au besoin

faire la mesure à cœur. Ce dernier peut par exemple être réalisé avec un foret.

- [0133] 3) Le dispositif, avec le système (6) de balayage en fonctionnement c'est-à-dire avec la vanne (17) d'entrée du gaz et la vanne de sortie du gaz (18) ouvertes, est plantée dans la matrice à analyser. Elle est plantée à une hauteur (22), qui est au minimum de 1 mm dans la matrice (pour respecter certaines hypothèses de calcul pour le traitement des données) et préférentiellement à une hauteur (22) >3 mm, comme représenté sur la figure 14.
- [0134] Il est nécessaire que la face ouverte de la sonde soit celle par laquelle la sonde est plantée dans la matrice.
- [0135] La sonde est insérée rapidement dans la matrice.
- [0136] 4) Le système (6) de balayage est maintenu pendant quelques dizaines de secondes avec la sonde plantée dans le fromage pour s'assurer que la matrice soit uniquement en contact avec le gaz d'intérêt.
- [0137] Ce temps doit être proche du temps qui sépare la réalisation du trou (25) et la réalisation de la sonde.
- [0138] 5) Une fois le balayage fini, la vanne (18) permettant la sortie dudit gaz hors du dispositif est fermée.
- [0139] 6) La vanne (17) d'entrée du gaz alimente alors la chambre gazeuse (5) au contact de la matrice jusqu'à atteindre rapidement la pression désirée (impulsion en pression). La pression à atteindre est entre -1 kPa et +200 kPa, préférentiellement +10-15 kPa.
- [0140] 7) Une fois la pression désirée atteinte, la vanne (17) est fermée. La vanne (18) reste fermée. La mesure de pression commence alors avec les vannes (17) et (18) fermées pendant toute la durée de l'analyse.
- [0141] Exemple 5 : Détermination expérimentale de la viscosité d'un fromage
- [0142] Dans cet exemple, pour déterminer les propriétés mécaniques du fromage en particulier sa viscosité, on utilise un dispositif du type de celui défini sur la figure 2, disposant d'une extension formée d'un tube cylindrique percé sur les côtés et en son extrémité inférieure.
- [0143] Equations utiles à la détermination de la viscosité
- La viscosité et la pression sont reliées à la déformation du rayon du cylindre (ce dernier est supposé infini) selon l'équation (1).
- $$P_{\text{cylindre}} - P_{\text{atm}} = 2 \times \mu \times \frac{dR}{R} \times \frac{1}{dt} \quad (1)$$
- [0144] Avec P_{cylindre} la pression dans le cylindre rempli de gaz (Pa), P_{atm} la pression atmosphérique (Pa), μ la viscosité du fromage (Pa.s), R le rayon du cylindre (m) et dt l'intervalle de temps de mesure (s).
- [0145] Principe de la détermination de la viscosité
- Expérimentalement, un trou cylindrique est creusé dans le fromage et l'évolution de

la pression au cours du temps suite à une surpression est mesurée. En accord avec la loi des gaz parfaits et en négligeant le transfert de matière par rapport à la mécanique, une diminution de pression correspond à une augmentation de volume du cylindre que l'on peut rapporter à une augmentation du rayon du cylindre (c'est-à-dire que la variation de rayon d'un cercle est proportionnelle à la variation de surface à la puissance 1/2, équation (2)).

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{P_1^{1/2} - P_2^{1/2}}{P_1^{1/2}} \quad (2)$$

[0146] Avec P_1 la pression dans le cylindre à l'instant t_1 (Pa) et P_2 la pression dans le cylindre à l'instant $t_2 > t_1$ (Pa).

[0147] Les mesures sont réalisées avec un fromage à pâte semi-dure de type Emmental. Le gaz utilisé pour faire ces mesures est de l'azote qui a une faible solubilité dans des matrices avec beaucoup d'eau (c'est le cas du fromage étudié).

[0148] L'extension de la sonde a une hauteur de 20 mm. Pour faire les mesures, un trou cylindrique de hauteur 60 mm est creusé avec un petit foret puis la sonde est enfoncée dans le trou jusqu'en buté au niveau du capuchon qui assurait l'étanchéité du système avec l'extérieur. Deux poids métalliques (500 g chacun) sont ensuite mis en place pour assurer le maintien en position de la sonde.

[0149] Avant la mesure, la chambre gazeuse est balayée par de l'azote pendant environ 1 min. Une surpression comprise entre +15 et +35 kPa est ensuite imposée et la pression est mesurée pendant environ 10 minutes pour chaque mesure avec un pas de temps de 1 seconde.

[0150] Résultats et discussion

[0151] Pendant toute la durée de l'analyse, la pression a diminué due à l'augmentation de volume du trou cylindrique préalablement creusé et aussi dans les premiers instants de l'analyse au transfert du gaz de la phase gaz vers le fromage. La Figure 15 montre une allure typique de la pression au cours du temps.

[0152] La viscosité a été déterminée en considérant les valeurs de pression toutes les minutes car pendant cet intervalle de temps la pression évolue peu (Figure 15). Au début de l'analyse, la viscosité calculée est faible pour ce type de fromage et elle augmente au cours du temps (Figure 13). Ce comportement vient de la pression qui diminue à la fois par l'augmentation de volume selon la loi des gaz parfaits et aussi par le transfert du gaz dans le fromage. Après quelques minutes (environ 5 min), le transfert de matière devient très faible (la surface du fromage en contact avec la chambre gazeuse est saturée en azote) et négligeable par rapport au comportement mécanique et la viscosité calculée devient constante à une valeur d'environ $2,5 \times 10^8$ Pa.s en bon accord avec la littérature (Grenier et al, 2016 [9]).

[0153] Exemple 6 : Détermination des propriétés mécaniques d'une matrice déformable au moyen du dispositif de l'invention

[0154] Pour la détermination des propriétés mécaniques, le dispositif de mesure est utilisé avec une extension (12), comme représenté sur la figure 2.

[0155] Le principe de la mesure des propriétés mécaniques est décrit ci-dessous. Il diffère selon si la propriété à déterminer est la viscosité ou le point de fracture.

[0156] Détermination de la viscosité

[0157] 1) La sonde avec son extension (12), à l'air libre, est balayée par du gaz. La vanne (17) est ouverte, la vanne (18) est ouverte aussi. Le gaz utilisé pour cette mesure est préférentiellement un gaz peu soluble dans la matrice à analyser pour mesurer des propriétés mécaniques et pas celles de transport. Par exemple, il est préférable d'utiliser de l'azote N_2 pour des matrices avec beaucoup d'eau (c'est le cas des fromages par exemple), afin de limiter son transfert dans la matrice à analyser.

[0158] 2) Un trou (25), préférentiellement cylindrique, est réalisé dans la matrice à analyser. Il a préférentiellement une hauteur (23) minimale de 60 mm. Ce trou (25) peut par exemple être réalisé avec un foret.

[0159] 3) La sonde avec son extension (12), avec le système (6) de balayage en fonctionnement, c'est-à-dire avec les vannes (17) et (18) ouvertes, est insérée dans le trou (25) dans la matrice à analyser, comme représenté sur la figure 3.

[0160] Elle est insérée de manière à ce que le système (19) d'étanchéité de l'extension (12) soit mis en position pour empêcher les fuites de gaz.

[0161] Une chambre gazeuse (5) libre doit être présente entre la surface de la matrice à analyser et l'extension (12) de la sonde.

[0162] 4) Le système (6) de balayage est maintenu pendant quelques dizaines de secondes avec la sonde plantée dans le fromage pour s'assurer que la matrice soit uniquement en contact avec le gaz d'intérêt.

[0163] 5) Une fois le balayage fini, la vanne (18) de sortie est fermée.

[0164] 6) La vanne (17) alimente la chambre gazeuse (5) au contact de la matrice jusqu'à atteindre rapidement la pression désirée (impulsion en pression). La pression à atteindre est comprise entre +1 kPa et +150 kPa.

[0165] 7) Une fois la pression désirée atteinte, la vanne (17) d'entrée est fermée. La vanne (18) reste fermée. La mesure de pression commence alors avec les vannes (17) et (18) fermées pendant toute la durée de l'analyse (quelques minutes).

[0166] Détermination du point de fracture

[0167] Le principe de fonctionnement de la sonde pour la détermination du point de fracture est le suivant :

[0168] 1) La sonde avec son extension (12), à l'air libre, est balayée par du gaz. La vanne (17) est ouverte, la vanne (18) est ouverte aussi.

- [0169] Le gaz utilisé pour cette mesure est préférentiellement un gaz peu soluble dans la matrice à analyser pour mesurer des propriétés mécaniques et pas celles de transport. Par exemple, il est préférable d'utiliser de l'azote N₂ pour des matrices avec beaucoup d'eau, comme les fromages par exemple, afin de limiter son transfert dans la matrice à analyser.
- [0170] 2) Un trou (25), possiblement cylindrique, est réalisé dans la matrice à analyser. Ce trou (25) peut par exemple être réalisé avec un foret.
- [0171] 3) Le dispositif avec son extension (12), avec le système (6) de balayage en fonctionnement c'est-à-dire avec les vannes (17) et (18) ouvertes, est insérée dans le trou (25) dans la matrice à analyser.
- [0172] Elle est insérée de manière à ce que le moyen (19) d'étanchéité de l'extension (12) soit mis en position pour empêcher les fuites de gaz.
- [0173] Une chambre gazeuse (5) libre doit être présent entre la surface de la matrice à analyser et l'extension (12) de la sonde, comme montré sur la Figure 3.
- [0174] 4) Le système (6) de balayage est maintenu pendant quelques dizaines de secondes avec la sonde plantée dans le fromage pour s'assurer que la matrice soit uniquement en contact avec le gaz d'intérêt.
- [0175] 5) Une fois le balayage fini, la vanne (18) est fermée.
- [0176] 6) La vanne (17) alimente la chambre gazeuse (5) au contact de la matrice à analyser. La pression augmente progressivement jusqu'à « fracturer » la matrice, moment à partir duquel la pression revient à la pression atmosphérique.
- [0177] Listes des références
- [0178] [1] Huc et al.: "Influence of salt content on eye growth in semi-hard cheese studied using magnetic resonance imaging and CO₂ production measurements", International Dairy Journal (2014).
- [0179] [2] Acerbi et al.: "Impact of salt concentration, ripening temperature and ripening time on CO₂ production of semi-hard cheese with propionic acid fermentation", Journal of Food Engineering (2016).
- [0180] [3] Tveteraas O.: "A study of pressure decay in a closed CO₂-water system", Master Thesis, 2011.
- [0181] [4] Ghaderi et al.: "Estimation of concentration-dependent diffusion coefficient in pressure-decay experiment of heavy oils and bitumen", Fluid phase equilibria, 2011.
- [0182] [5] Acerbi et al.: "An appraisal of the impact of compositional and ripening parameters on CO₂ diffusivity in semi-hard cheese", Food Chemistry, 2016.
- [0183] [6] Chaix E. : « Caractérisation et modélisation des transferts de gaz (O₂/CO₂) dans le système emballage/aliment en lien avec les réactions de croissance microbienne (microbiologie prévisionnelle) », Thèse de l'université de Montpellier 2, 2014.
- [0184] [7] Chaix et al.: "Oxygen and carbon dioxide solubility and diffusivity in solid food

matrix: a review of past and current knowledge”, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, Chaix et al, 2014.

- [0185] [8]. Jakobsen M., Nygaard Jensen P. : « Assessment of carbon dioxide solubility coefficients for semi-hard cheeses : the effect of temperature and fat content », *Eur. Food Res. Technol.*, 229, 287-294 (2009).

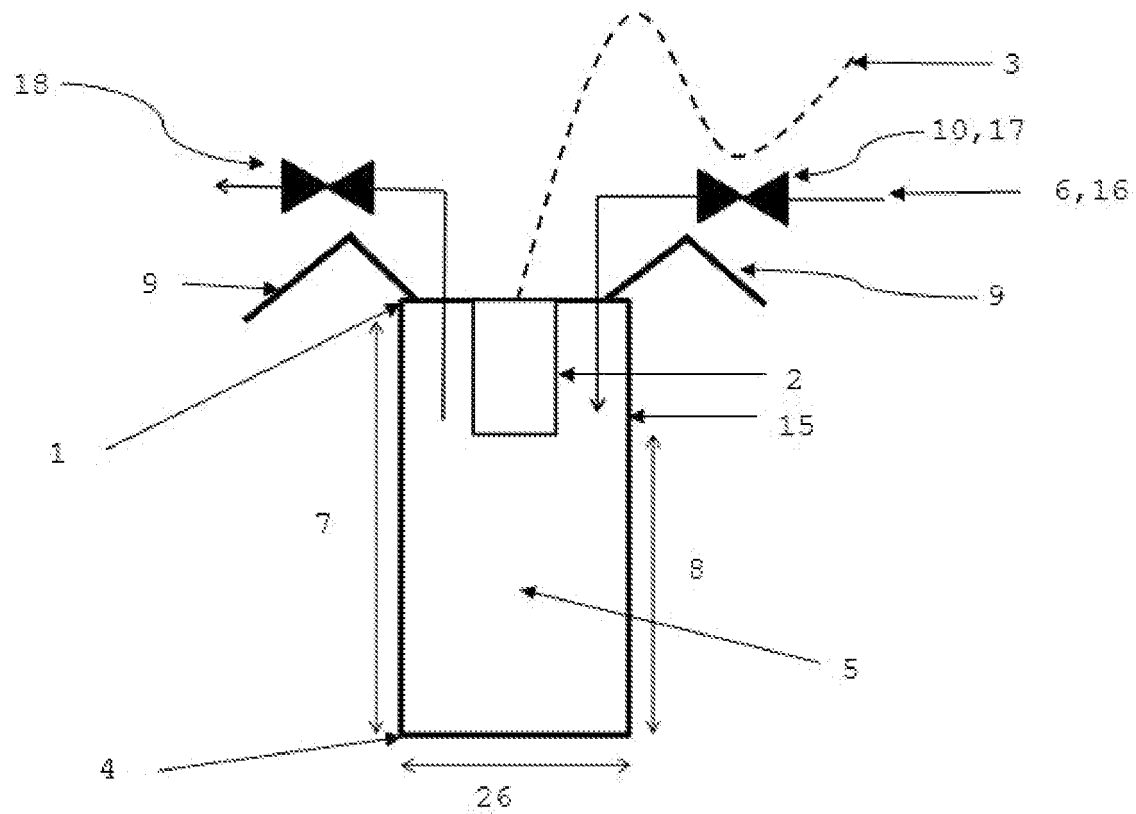
[9] Grenier D., Laridon Y., Le Ray D., Challoy S., Lucas T. : « Monitoring of single eye growth under known gas pressure: Magnetic resonance imaging measurements and insights into the mechanical behaviour of a semi-hard cheese », *Journal of Food Engineering* 171, 119-128, (2016).

Revendications

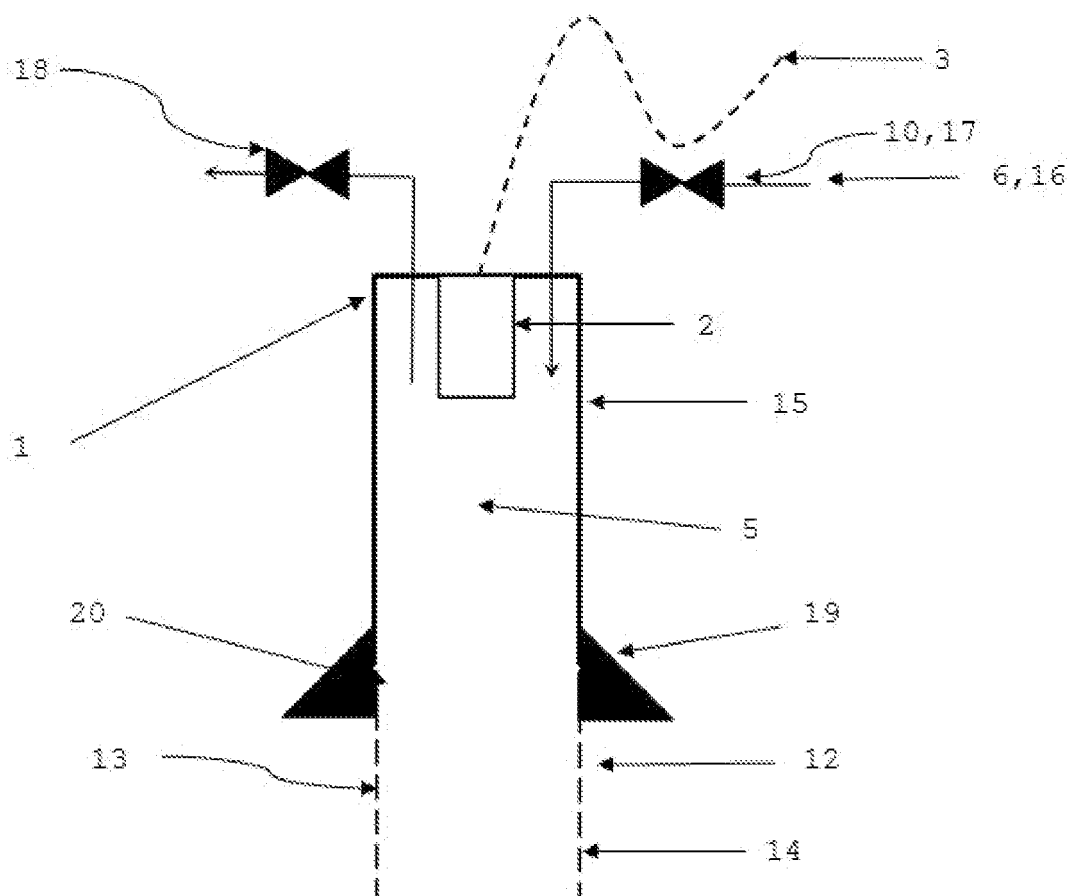
- [Revendication 1] Dispositif de mesure de propriétés physico-chimiques vis-à-vis de gaz au contact d'un matériau, comprenant :
- une extrémité supérieure (1), dans laquelle est inséré hermétiquement un capteur de pression (2) relié à un appareil (3) d'enregistrement et éventuellement de traitement d'un signal,
 - une extrémité inférieure (4), qui est en communication avec ledit capteur de pression (2) et qui est ouverte pour permettre (i) l'insertion du dispositif de mesure dans ledit matériau et (ii) la formation d'une chambre gazeuse (5) entre ledit capteur de pression (2) et ledit matériau lorsque ledit dispositif de mesure est inséré dans celui-ci,
 - un système (6) de balayage en un gaz,
 - au moins un moyen (10) d'entrée dudit gaz dans le dispositif, et avantageusement au moins un moyen (11) de sortie dudit gaz hors du dispositif,
- ledit dispositif étant en une matière n'absorbant pas ledit gaz.
- [Revendication 2] Dispositif selon la revendication 1, dans lequel ladite matière n'absorbant pas ledit gaz est choisie parmi le métal, le verre et des matériaux polymères préalablement saturés en ledit gaz ou traités pour ne pas absorber ledit gaz.
- [Revendication 3] Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, ledit dispositif étant un tube creux, éventuellement cylindrique.
- [Revendication 4] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la hauteur (7) dudit dispositif est supérieure ou égale à 5 mm, et la hauteur (8) entre l'extrémité inférieure (4) du dispositif et le capteur de pression (2) est supérieure à 1 mm.
- [Revendication 5] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un moyen (9) de maintien en position du dispositif par rapport audit matériau.
- [Revendication 6] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une extension (12) reliée de manière étanche avec l'extrémité inférieure (4) dudit dispositif.
- [Revendication 7] Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit matériau est une matrice alimentaire, notamment choisie parmi un produit fromager, un produit de boulangerie, une viande, un poisson, un produit à base de viande ou de poisson, un fruit, un légume, un produit à base de fruit ou de légume, une pâte alimentaire, et leurs

- mélanges, ou une matrice non alimentaire notamment choisie parmi du béton, du ciment, de l'asphalte, du plâtre, des polymères, des gels, de la terre, du bois, du silicone, du charbon, des roches, et leurs mélanges.
- [Revendication 8] Procédé de mesure de la pression d'un gaz au contact d'un matériau, à l'aide d'un dispositif de mesure tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes suivantes :
- (a) insertion dudit dispositif de mesure dans le matériau,
 - (b) éventuellement balayage en un gaz de la chambre gazeuse (5) au moyen du système (6) de balayage en un gaz, à pression constante,
 - (c) augmentation ou diminution de la pression de la chambre gazeuse (5) au moyen du système (6) de balayage en un gaz jusqu'à une pression désirée, et
 - (d) mesure de la pression et éventuellement de la température de la chambre gazeuse (5).
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit gaz est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'oxygène, les gaz rares, les composés organiques volatiles, l'ammoniac, et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel l'augmentation de pression de l'étape (c) est réalisée progressivement jusqu'à fracturer ledit matériau.
- [Revendication 11] Utilisation d'un dispositif de mesure tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la mesure, dans un matériau, d'au moins une propriété physico-chimiques choisies parmi des propriétés de transport de matière vis-à-vis de gaz, en particulier le coefficient de diffusion, la constante d'équilibre gaz gazeux/gaz dissout, la concentration en gaz dissous et/ou la vitesse de production, et des propriétés mécaniques, en particulier l'élasticité, la viscosité, la visco-élasticité et le point de fracture.
- [Revendication 12] Utilisation d'un dispositif de mesure tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans la préparation ou le suivi des caractéristiques de matériaux dans lesquelles un gaz est susceptible de se solubiliser et de diffuser.

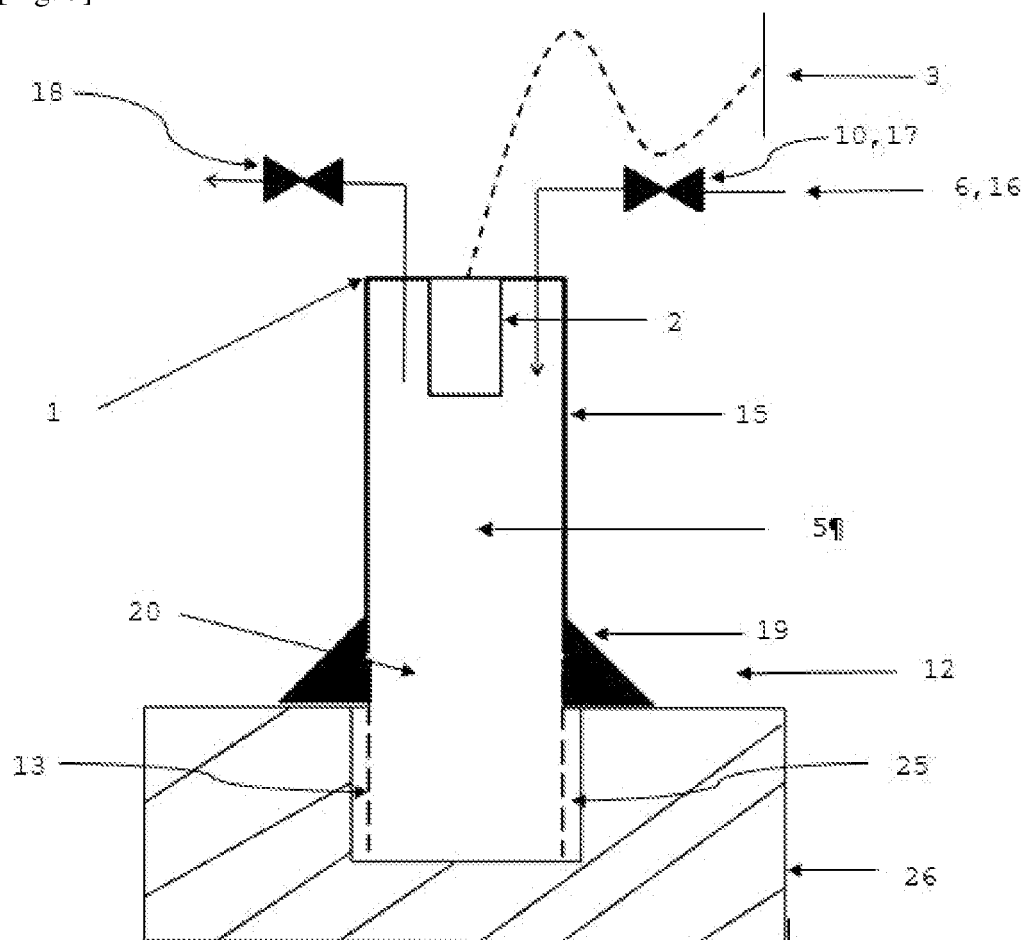
[Fig. 1]



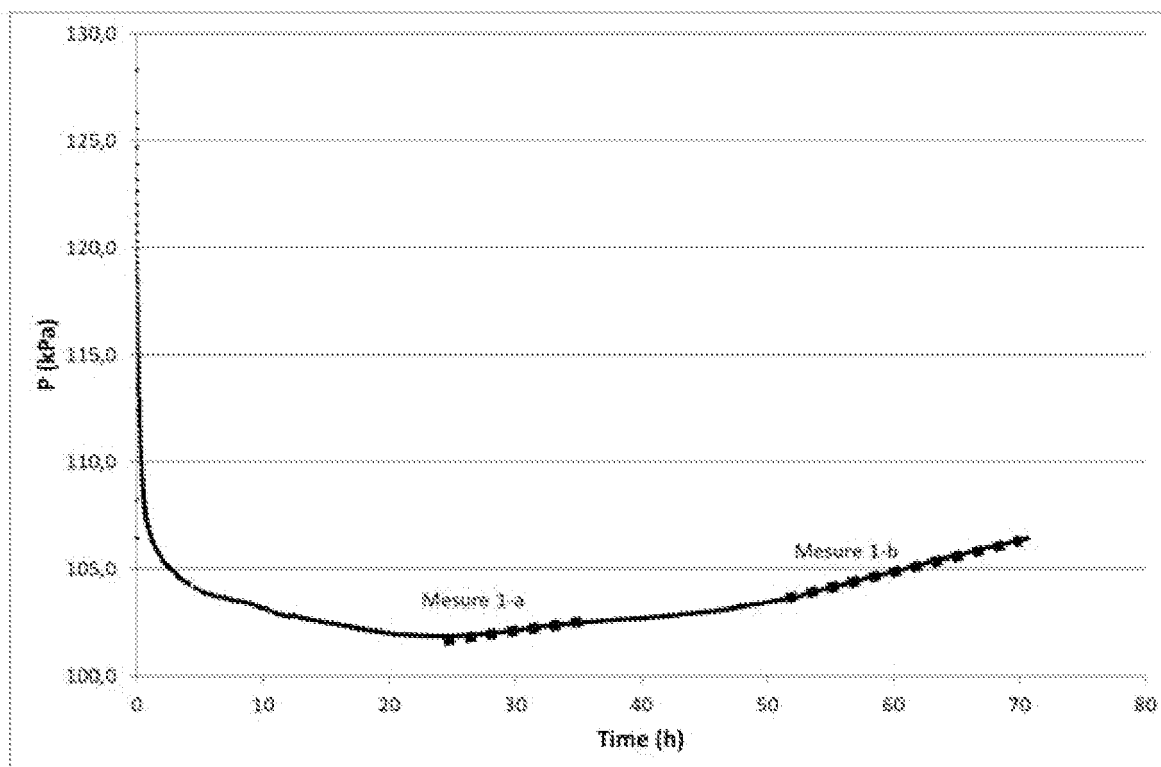
[Fig. 2]



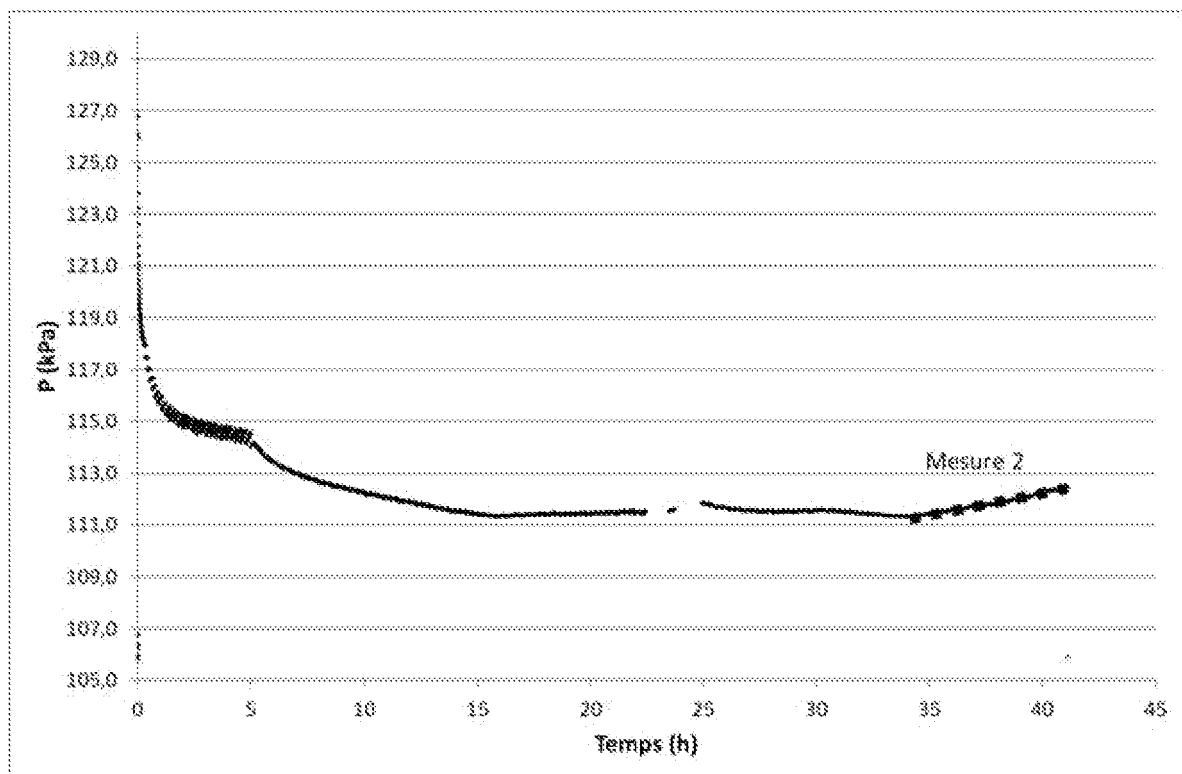
[Fig. 3]



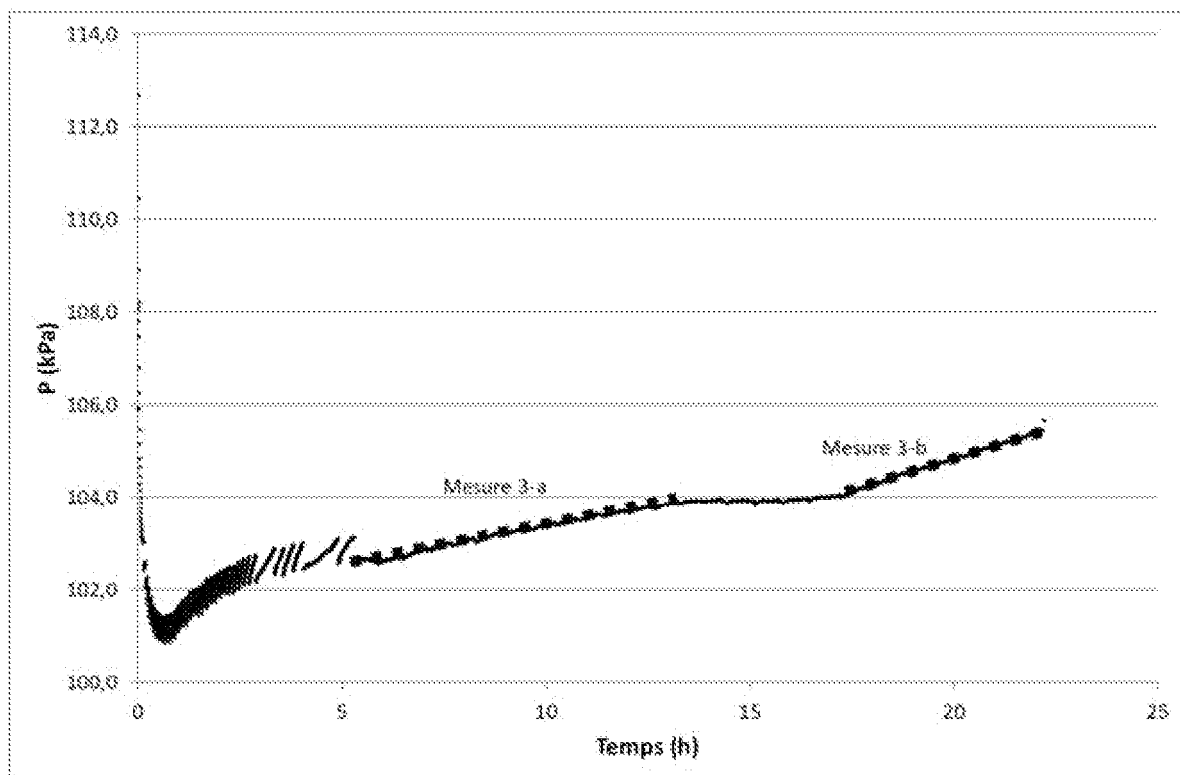
[Fig. 4]



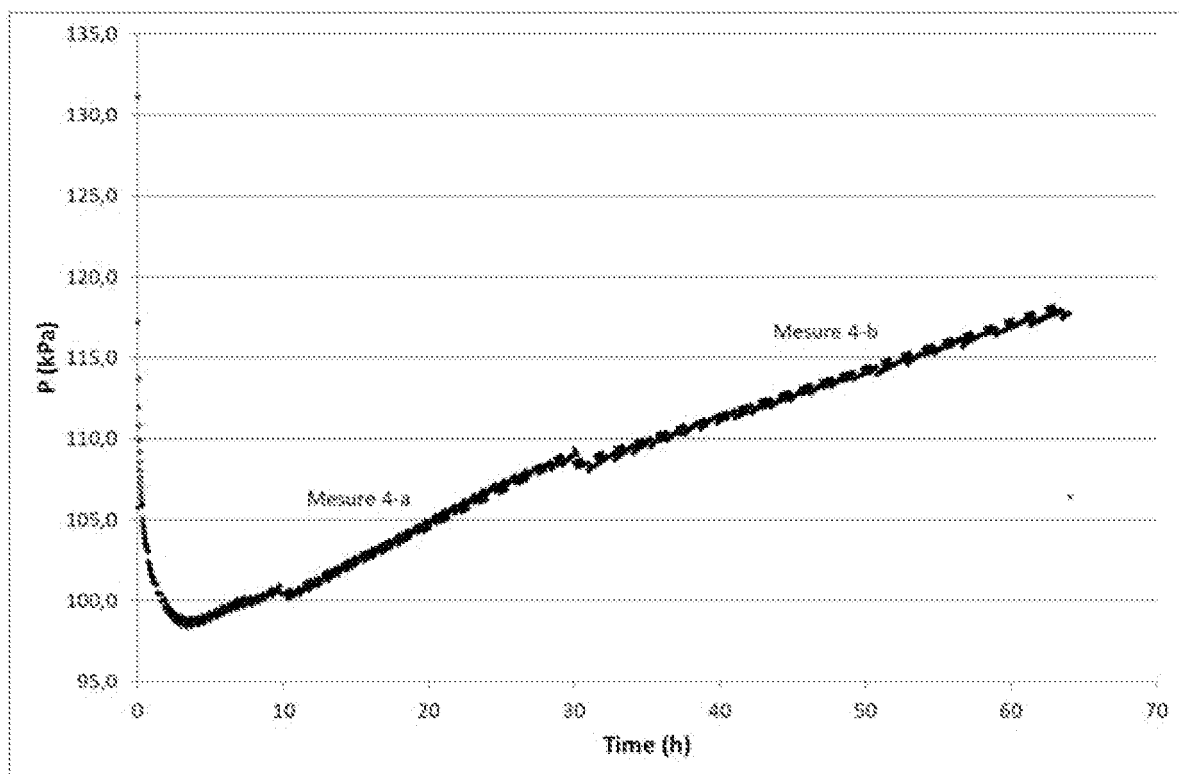
[Fig. 5]



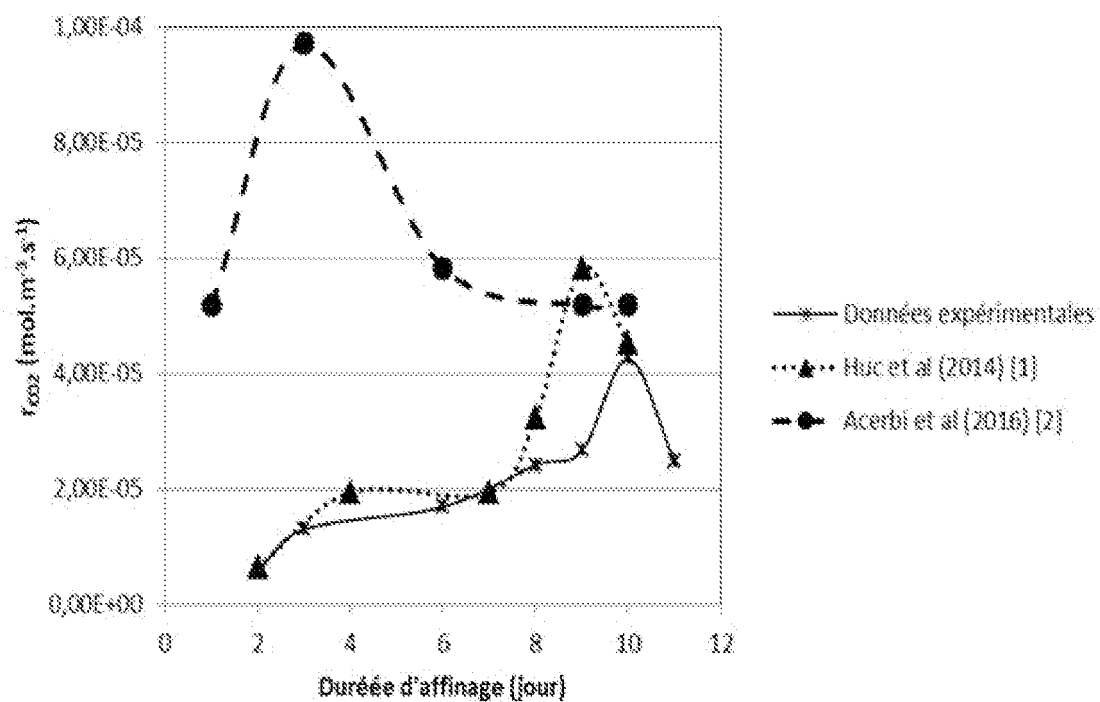
[Fig. 6]



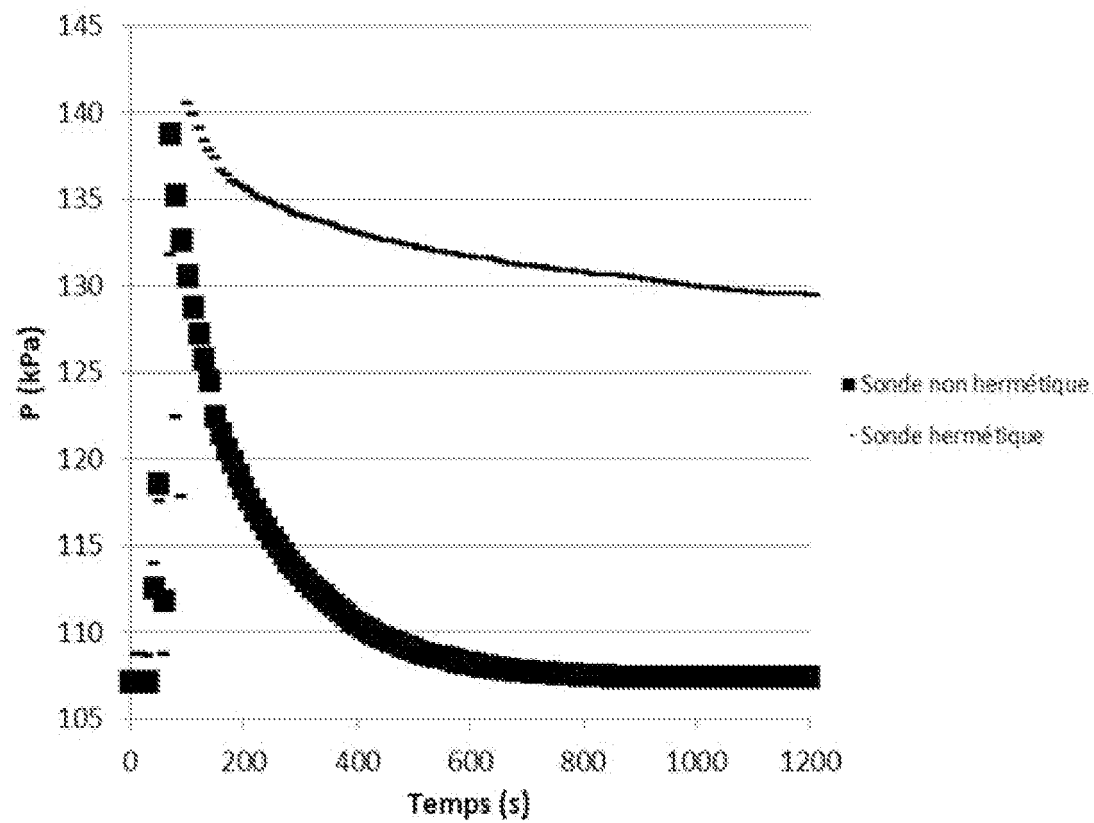
[Fig. 7]



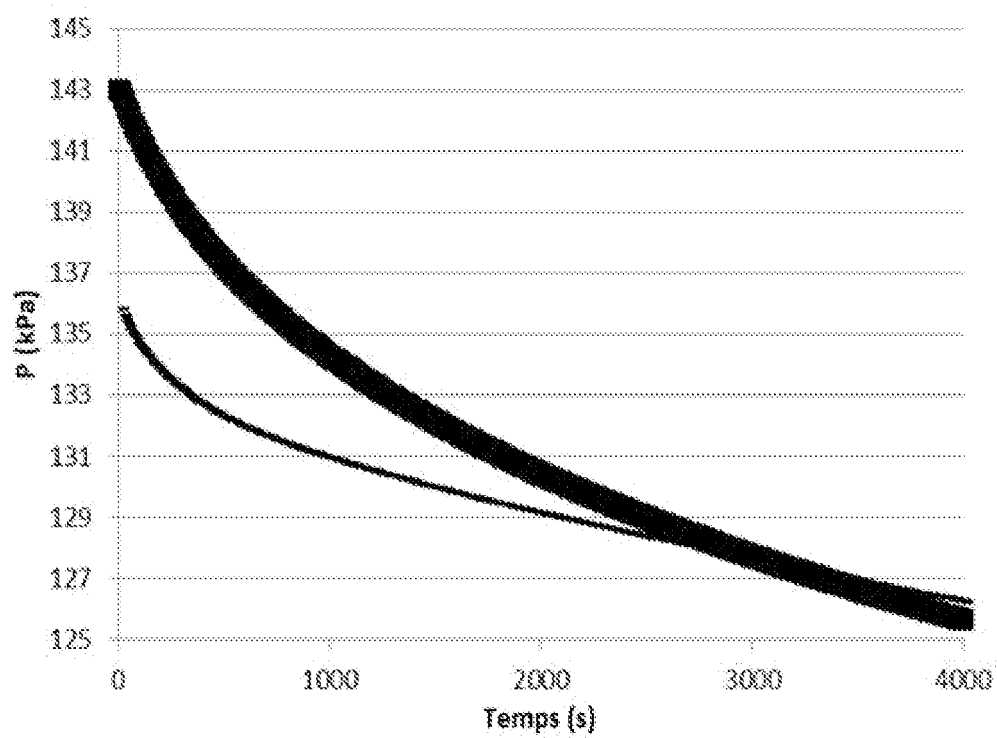
[Fig. 8]



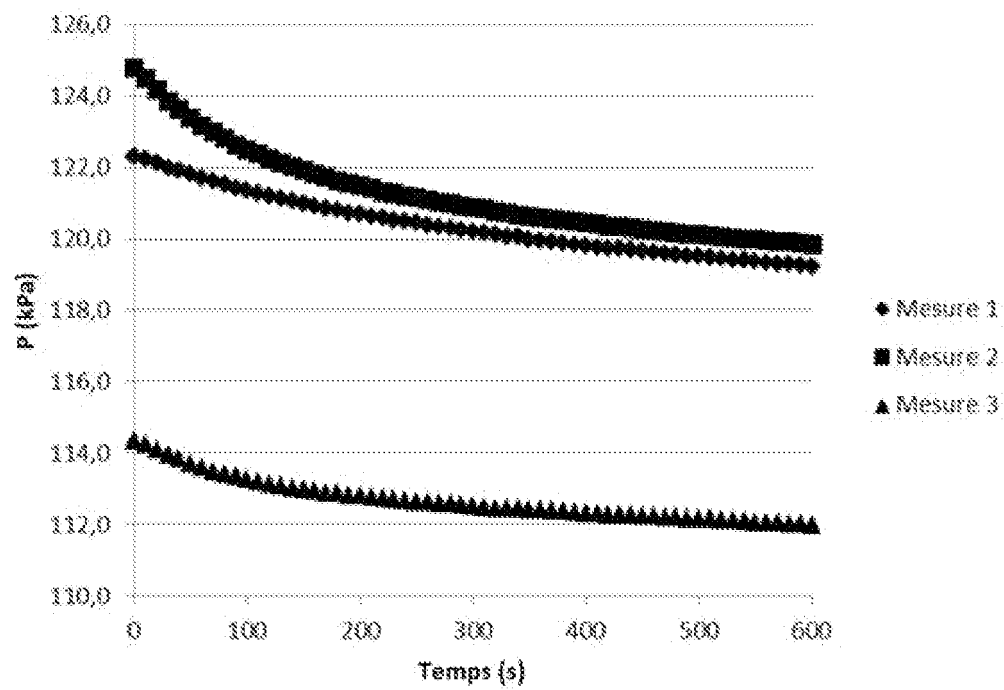
[Fig. 9]



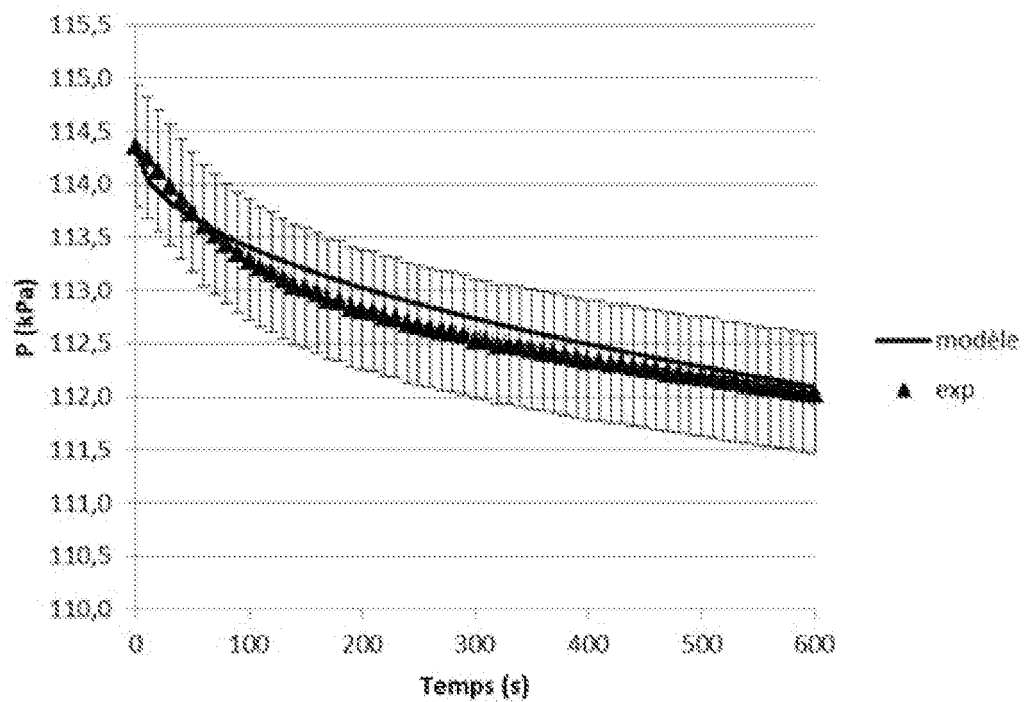
[Fig. 10]



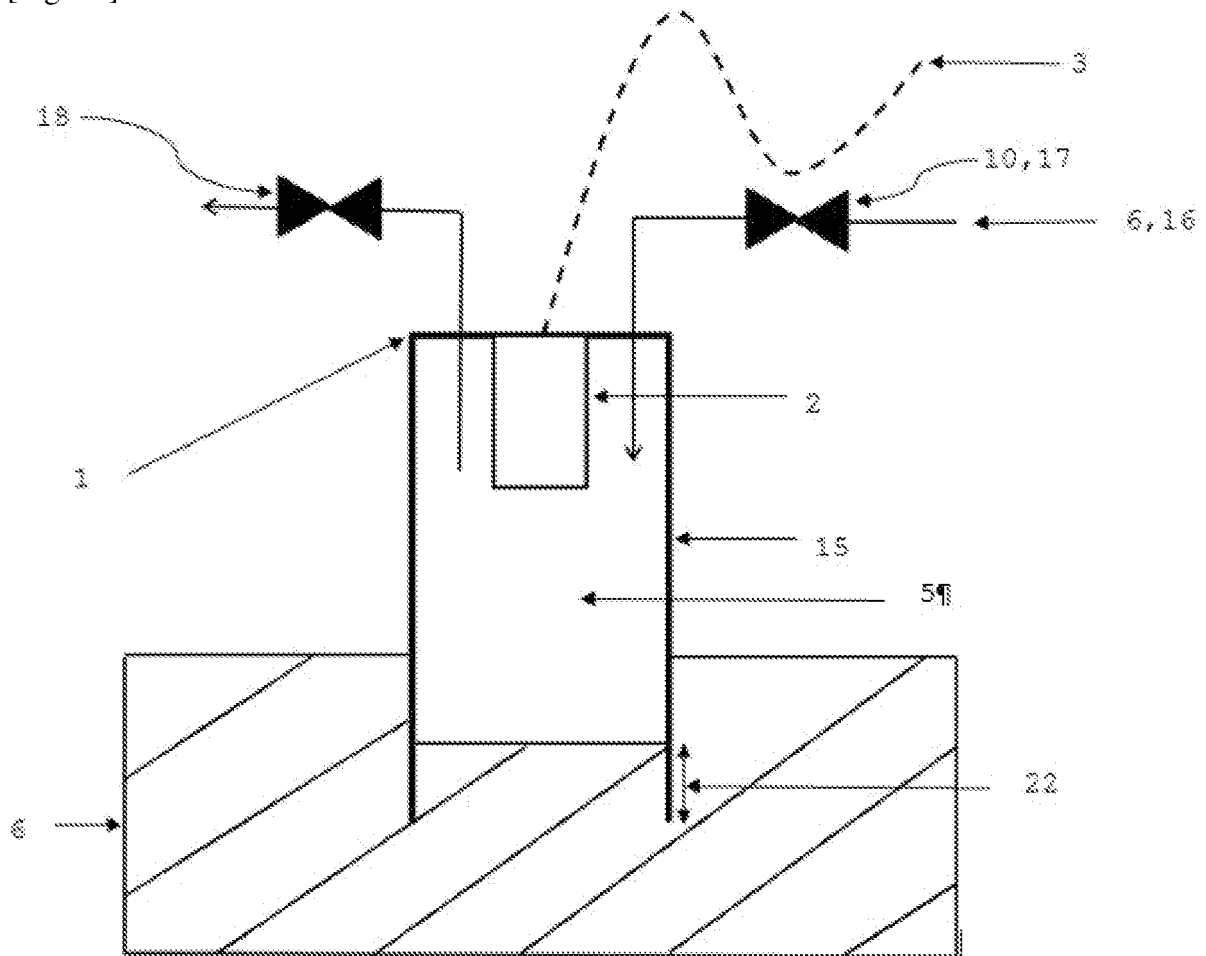
[Fig. 11]



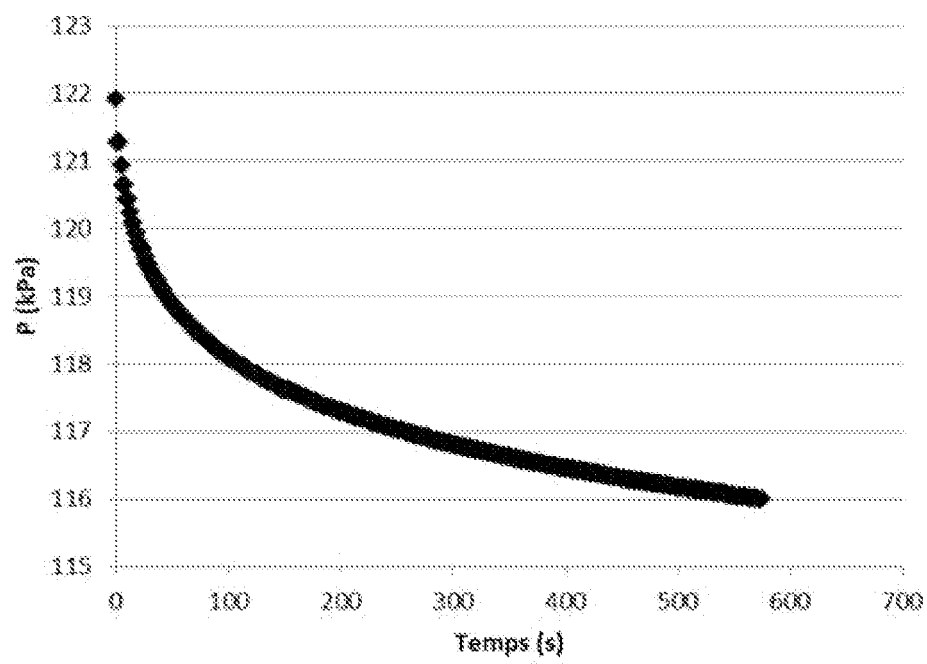
[Fig. 12]



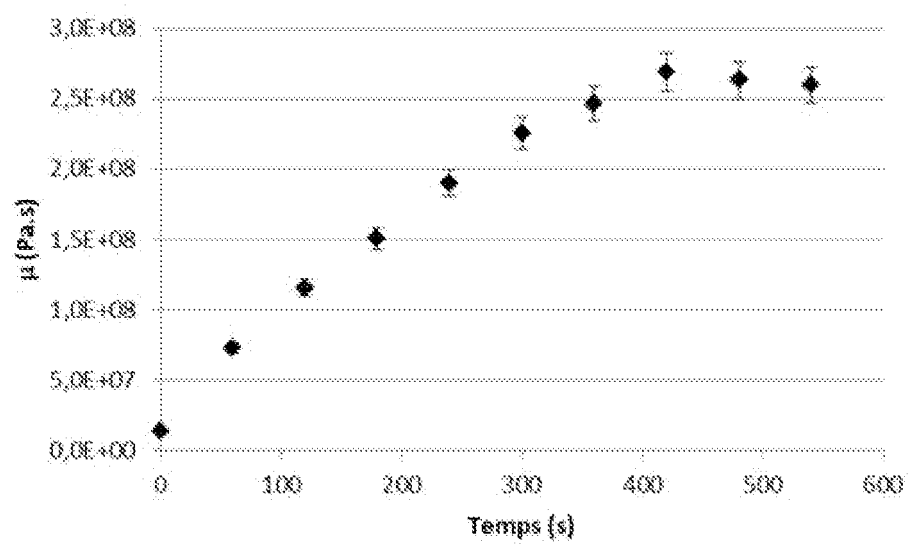
[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

EP 0 422 260 A1 (NESTLE SA [CH])
17 avril 1991 (1991-04-17)

RZIGUE ASMA ET AL: "Bread collapse.
Causes of the technological defect and
impact of depanning time on bread
quality",
JOURNAL OF FOOD ENGINEERING, BARKING
ESSEX, GB,
vol. 182, 17 mars 2016 (2016-03-17), pages
72-80, XP029488952,
ISSN: 0260-8774, DOI:
10.1016/J.JFOODENG.2016.03.007

US 2 233 372 A (BAKER JOHN C)
25 février 1941 (1941-02-25)

EP 0 687 900 A1 (VANNESTE JACQUES [BE])
20 décembre 1995 (1995-12-20)

US 2016/327456 A1 (ZIMBRON JULIO [US])
10 novembre 2016 (2016-11-10)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT