

N° d'Enregistrement : UAC/DSM/PM/2005/09/01

UNIVERSITE D'ABOMEY – CALAVI
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

.....

THESE DE DOCTORAT

.....

Présentée par

MENSAH Francis Tofodji

Maître ès – Sciences Physiques

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHYSIQUE THEORIQUE

(Spécialité : Sciences des Matériaux)

***ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES
STATIONNAIRES DU GEL DE LA
DEOXY-HEMOGLOBINE S***

Soutenue le 25 Mai 2005 devant la commission d'examen :

President	N. EBBY	Professeur, Université de Cocody
Examineurs	R. AYENI	Professeur, Université d'Ogbomoso
	M. TCHUENCHE	Professeur, Université d'Abèokuta
	T. AMINOU	Professeur, Université d'Abomey-Calavi
	J. CHABI OROU	Professeur, Université d'Abomey-Calavi
	L. OLATUNJI	Professeur, Université d'Abomey-Calavi

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physique Théorique et Ecologie Mathématique de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université d'Abomey-Calavi, sous la supervision du Professeur **OLATUNJI, L. O.**

Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir fait bénéficier de son expérience en Physique Mathématique, et n'avoir jamais ménagé ses efforts pour mener à bien ce travail.

Monsieur **EBBY, N.**, Professeur de Physique Moléculaire à l'Université de Cocody (Côte d'Ivoire), a accepté avec bienveillance de juger ce travail et de présider mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude

J'exprime ma respectueuse gratitude pour Monsieur **AYENI, R.**, Professeur de Physique Mathématique à l'Université d'Ogbomosho (Nigéria), pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes activités de recherches, et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury.

Monsieur **TCHUENCHE, J.**, Professeur de Biomathématique à l'Université d'Abèokuta (Nigéria), a accepté avec bienveillance de participer au jury, nous le prions d'agréer tous nos remerciements.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur **AMINOU, T.**, Professeur de Chimie - Physique Macromoléculaire à la Faculté des Sciences et Techniques de l'université d'Abomey-Calavi, de s'être intéressé à cette Thèse et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur **CHABI OROU, J.**, Professeur de Mécanique des Fluides à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université d'Abomey-Calavi, m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je lui adresse mes remerciements respectueux.

Enfin, à tous ceux qui m'ont apporté leur soutien moral, et leur aide constante, j'exprime ma plus profonde gratitude.

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

DEFINITIONS ET CONCEPTS DE BASE EN BIORHEOLOGIE

Page 4

I - Introduction

II - Définitions et concepts de base en biorhéologie

III - Propriétés rhéologiques des milieux dispersés en régime stationnaire

IV - Propriétés rhéologiques des milieux dispersés en régime non - stationnaire

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS DU MODELE DYNAMIQUE NON-LINEAIRE DE LA POLYMERISATION DES MOLECULES DE DEOXY-HEMOGLOBINE S DANS UN CISAILLEMENT SIMPLE

Page 24

I-INTRODUCTION

II- LES EQUATIONS GOUVERNANTES

- 1- Les hypothèses de base
- 2- Modélisation de l'écoulement
- 3- Equation dynamique générale
- 4- Solution de l'équation dynamique en régime stationnaire

III- VALIDITE DU MODELE DYNAMIQUE

- 1- Comparaison avec les résultats des travaux antérieurs de Olatunji et al [41]
- 2- Comparaison avec les modèles déterministes utilisés en Biologie Mathématique
- 3- Ajustements aux données expérimentales

IV- VISCOSITE STRUCTURALE ET MODULE ELASTIQUE STRUCTURAL

TROISIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES STATIONNAIRES DU GEL DE LA DEOXY- HEMOGLOBINE S

Page 39

I - INTRODUCTION

II - LA VISCOSITE STRUCTURALE $\eta(x)$

III - LE MODULE ELASTIQUE STRUCTURAL $G(x)$

IV - LE TEMPS DE RETARD STRUCTURAL $\tau(x)$

V - LE COEFFICIENT DE VISCOELASTICITE STRUCTURALE $\delta(x)$

QUATRIEME PARTIE

APPLICATIONS DE LA NOUVELLE APPROCHE THEORIQUE A L'ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX DISPERSES

Page 49

I – INTRODUCTION

II - MODELISATION DU COMPORTEMENT NON-NEWTONIEN

III – VARIATION DU TEMPS DE RETARD AVEC LA CONCENTRATION

Généralisation de la loi empirique de Hofrichter et al [20]

IV – VARIATION DU MODULE ELASTIQUE AVEC LA CONCENTRATION

Généralisation de la loi empirique de Gabriel et al [25]

V- MODELISATION DE LA VISCO-ELASTICITE ET DE LA THIXOTROPIE

Introduction aux propriétés rhéologiques non stationnaires

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE

DEFINITIONS ET CONCEPTS DE BASE EN BIORHEOLOGIE

I - INTRODUCTION

Le but principal de l'hémorhéologie est d'analyser les propriétés mécaniques du sang, en particulier les effets directs de différentes substances (présentes ou ajoutées) sur ces propriétés et ensuite, d'étudier les conséquences que ces modifications entraînent sur la nature des écoulements sanguins. Cependant, ces propriétés n'interviennent pas de la même manière suivant la dimension des vaisseaux: on distingue en effet trois échelles fixées par le rapport ρ du rayon du vaisseau R au rayon a du globule rouge (GR).

On peut distinguer: [1,2]

a) - La circulation capillaire ($\rho \leq 1$), où le GR subit de très grandes déformations, propriété qui est donc dominée par les propriétés rhéologiques du GR, c'est-à-dire la viscoélasticité de sa membrane et la viscosité du fluide intérieur.

b) - La circulation dans les artères et les veines ($\rho \geq 50$) où l'écoulement pulsé est accompagné d'importantes déformations des parois vasculaires. A cette échelle la circulation dépendra donc surtout des propriétés de ces parois (viscoélasticité, caractéristiques géométriques)

c) - La microcirculation ($1 \leq \rho \leq 50$) dans les artérioles et les veinules où se font sentir principalement les propriétés rhéologiques non-newtonniennes du sang, associées à la formation près des parois de la couche plasmatique, vide de GR, ces GR étant concentrés dans la région axiale du vaisseau. L'existence d'un tel écoulement diphasique entraîne plusieurs effets caractéristiques de la microcirculation tels l'aplatissement du profil de vitesse,

la réduction de l'hématocrite dans le tube et la diminution de la viscosité apparente lorsque le rayon du tube décroît.

Dans l'étude de la microcirculation, la première étape consiste à choisir les grandeurs mécaniques significatives. Puis en seconde étape, on doit préciser les méthodes et les techniques de mesure de ces grandeurs. Enfin, la troisième étape concerne la définition des méthodes d'analyse et d'interprétation de ces mesures.

Le présent travail est consacré à une contribution théorique de cette dernière étape. L'intérêt et la nécessité des modèles est de permettre une analyse des données en terme de paramètres dont l'interprétation physique ou physico - chimique est la plus claire et, en vue des applications cliniques, la plus simple possible.

De plus, la recherche d'un modèle unifié, permettant de décrire aussi bien les propriétés rhéologiques stationnaires que les propriétés non stationnaires doit être retenue puisque seules ces dernières impliquent l'intervention des temps de relaxation des processus internes. Cependant il faut ajouter que seul un modèle permettra d'interpréter correctement les caractéristiques microcirculatoires.

II - DEFINITIONS ET CONCEPTS DE BASE EN BIORHEOLOGIE

En tant que science de la déformation des corps consécutive aux sollicitations mécaniques, la rhéologie étudie les relations dans le temps entre les contraintes et les déformations correspondantes d'un élément de volume. De ce point de vue, elle apparaît comme la science qui étudie l'évolution de l'écoulement des corps sous l'influence des contraintes qui leur sont appliquées. [3,4]

De toute évidence, le comportement rhéologique est la manière dont les déformations d'un élément de volume d'un corps correspondent aux contraintes imposées ou inversement. Les relations qui lient la contrainte et la déformation dans le temps sont appelées équations rhéologiques ou équations de comportement ou parfois équations d'état. La déformation est la

modification des distances mutuelles des différents points d'un corps. Si on désigne par e_i les composantes du déplacement d'un point de coordonnées x_i , la déformation est la variation de e_i lorsqu'on passe d'un point de coordonnées x_i au point voisin de coordonnées $x_i + dx_i$, rapportée à la distance dx_i .

L'état de déformation est l'ensemble des dilatations et des distorsions d'un petit élément de volume autour d'un point. Cet ensemble peut être représenté au moyen d'un tenseur, le tenseur des déformations. Il y correspond une matrice symétrique dont le terme général peut s'écrire:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial e_i}{\partial x_j} + \frac{\partial e_j}{\partial x_i} \right) \quad (1)$$

En prenant comme axe de coordonnées les directions principales, c'est-à-dire celle des axes de la quadrique $\sum \varepsilon_{ij} x_i x_j = 1$, cette matrice prend la forme diagonale.

On appelle vitesse de déformation, la vitesse de variation relative dl/dt de la distance entre deux points distants de l à l'instant t . La vitesse de distorsion ou de cisaillement est celle de la variation $d\varphi/dt$ de l'angle de deux segments perpendiculaires entre eux, à l'instant t .

Si le point de coordonnées x_i a pour vitesse $u_i = dx_i/dt$, le tenseur dont la matrice a pour éléments :

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

est le tenseur des vitesses de déformation. Ce tenseur symétrique représente l'ensemble des vitesses de dilatation et de distorsion autour d'un point.

II - 1 - Définition des principales propriétés rhéologiques

Il convient de définir ici quelques propriétés rhéologiques importantes [3,4].

Ainsi nous définissons *l'élasticité* comme la tendance d'un corps à reprendre la forme et les dimensions qu'il avait avant une sollicitation.

Une déformation élastique est une déformation recouvrable à la décharge. Elle peut être instantanée ou retardée.

L'élasticité est dite complète lorsqu'il n'y a pas de déformation permanente: la déformation résiduelle tend vers zéro au bout d'un temps suffisamment long.

L'élasticité est dite idéale lorsqu'il n'y a aucune déformation résiduelle, c'est-à-dire lorsque le corps reprend instantanément sa forme initiale.

Dans ce cas il existe une relation biunivoque entre la contrainte et la déformation. Lorsque cette relation est linéaire, l'élasticité idéale est dite linéaire. La loi exprimant pour des déformations infiniment petites la linéarité des relations entre les composantes du tenseur des déformations ε_{ij} d'un matériau élastique et celles du tenseur des contraintes est appelée *loi*

de Hooke généralisée. Les coefficients de ces relations sont les coefficients ou constantes élastiques. On les appelle modules élastiques lorsque les relations de la loi de Hooke sont résolues par rapport aux six composantes indépendantes du tenseur des contraintes et exprimées en fonction des six composantes indépendantes du tenseur des déformations. Lorsque les relations de la loi de Hooke sont résolues par rapport aux déformations, les coefficients élastiques correspondants sont désignés sous le nom de complaisances élastiques.

La *viscosité* est la propriété rhéologique qui implique une dépendance entre les contraintes et les vitesses de déformation. Lorsqu'il existe, à une température donnée, une relation biunivoque entre le tenseur des vitesses de déformation, et que ces deux relations s'annulent simultanément, on a affaire à de la viscosité pure.

On appelle viscosité apparente η , le rapport entre une contrainte et la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ correspondante. Le coefficient de viscosité différentielle est le rapport entre un accroissement infiniment petit de contrainte à l'accroissement correspondant de la vitesse de déformation. Lorsque le coefficient de viscosité différentielle est indépendante de la vitesse de déformation et du temps à température et à pression données, on dit que la viscosité est newtonnienne. Dans le cas contraire, elle est dite anormale ou non newtonnienne.

La *viscoélasticité* est la propriété d'un matériau pour lequel, après une déformation suivie d'une reconstitution, l'effacement est total au bout d'un temps suffisamment long. Dans le cas général, la réponse d'un matériau viscoélastique comporte une partie instantanée et une partie différée.

II-2 - Principaux comportements rhéologiques

Au point de vue de la rhéologie, un solide est un corps dont les déformations restent finies lorsque la norme du déviateur des contraintes est inférieure à une certaine valeur qui dépend de la contrainte moyenne, des orientations, des rapports des contraintes principales, etc...

Le fluide par contre est un corps qui ne peut rester en équilibre que lorsque l'état de contrainte imposé est sphérique. S'il existe un déviateur des contraintes, si petit soit-il, le corps se déforme indéfiniment sans qu'il existe de valeur limite à certaines dilatations.

a) - *Comportement rhéologique des solides*

On dit qu'un solide est parfaitement élastique lorsque, jusqu'à une certaine valeur limite σ_l de la contrainte appelée limite d'élasticité, il existe une relation biunivoque entre contrainte et déformation : $\sigma = G(\varepsilon)$

Il n'y a ni hystérèse, ni frottement intérieur, ni fluage, ni relaxation et le temps n'intervient pas dans le comportement.

L'élasticité est dite linéaire lorsque la relation entre σ et ε est linéaire. Dans ce cas, le corps est dit solide de Hooke. Pour le cisaillement simple, le coefficient de proportionnalité est le module de Coulomb ou module élastique noté G . Pour le tractage c'est-à-dire l'étirement uniaxial, ce coefficient est le module de Young E qui n'est autre que le module d'élasticité longitudinale.

La déformation, pour le cas des solides doués d'élasticité retardée et celui des solides viscoélastiques, est fonction de la contrainte et du temps. Si la contrainte est maintenue constante pendant très longtemps, la déformation tend vers une limite. Après suppression de la contrainte, la déformation revient lentement à zéro. Il n'y a pas de déformation permanente. Si la déformation est maintenue constante très longtemps, la contrainte tend vers une limite.

d'où l'allure des courbes de fluage et relaxation, ainsi que l'apparition d'hystérèse sur le graphique contrainte - déformation.

Le solide de Voigt - Kelvin est un cas particulier simple de solide viscoélastique pour lequel la contrainte est la somme d'un terme proportionnel à la vitesse de déformation et d'un terme proportionnel à la déformation. Ce solide est défini par l'équation rhéologique

$$\sigma = G\varepsilon + \eta\dot{\gamma} \quad \text{ou} \quad \sigma = \frac{\varepsilon}{J} + \eta\dot{\gamma} \quad (3)$$

G étant un module, J une complaisance et η une viscosité.

A contrainte imposée, l'intégration de l'équation rhéologique donne

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{\eta} \int_{-\infty}^t \sigma(s) f'(t-s) ds \quad (4)$$

Une expérience de fluage s'exprime par:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J (1 - e^{-t/J\eta}) \quad (5)$$

$\eta/G = J\eta$ est homogène à un temps, on l'appelle *temps de retardation*.

Une expérience de relaxation n'est pas possible puisque le terme $\dot{\gamma}$ ne permet pas une croissance brusque de la déformation.

De très nombreux solides visco-élastiques peuvent être représentés par une généralisation de l'équation du solide de Voigt-Kelvin obtenue par une introduction d'une complaisance élastique instantanée J_0 et d'un spectre d'un temps de retardation et des complaisances J_i correspondantes:

$$\varepsilon(t) = J_0 \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \sigma(s) \sum_i \frac{1}{\eta_i} f'(t-s) ds \quad (6)$$

La fonction de fluage devient:

$$\frac{\varepsilon}{\sigma_0} = F(\sigma_0, t) = J_0 + \sum_i J_i (1 - e^{-t/J_i \eta_i}) \quad (7)$$

$\epsilon(t)$ tend vers une limite finie. Le corps ne présente pas d'écoulement, et la déformation permanente est nulle.

Les corps plastiques sont ceux qui n'accusent une déformation qu'à partir d'un certain seuil de contrainte. Pour un corps solide inélastique parfaitement plastique, il n'y a pratiquement pas de déformation tant que la contrainte est inférieure à une valeur σ_p caractéristique du corps. Dès que la contrainte atteint σ_p , le solide se déforme mais il n'est plus possible d'accroître σ . Si on annule alors la contrainte, le corps conserve la déformation maximale subie.

Dans le cas des solides parfaitement plastoélastiques, le corps se déforme élastiquement tant que le seuil plastique σ_p n'est pas atteint.

Dans le cas du solide plastoélastique général, il y a élasticité jusqu'à un certain seuil, et plasticité par la suite. La première partie de la déformation n'est pas nécessairement linéaire, mais elle est instantanément réversible. Pendant la deuxième partie, la contrainte n'est pas nécessairement constante, mais la déformation qui lui correspond est indépendante du temps et en majeure partie permanente.

b) - Comportement rhéologique des liquides

Pour les liquides purement visqueux, il existe une relation univoque entre σ et $\dot{\gamma}$. Le temps n'intervient pas. On a une relation de type $\sigma = f(\dot{\gamma})$

La courbe de fluage correspondante est une droite puisque σ fixé entraîne $\dot{\gamma}$ constant. Après disparition de la contrainte, la déformation concerne la valeur qu'elle a atteinte. Si σ est proportionnelle à $\dot{\gamma}$ on dit que le liquide est **newtonnien**: $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. Les liquides **non newtonniens** sont dits anormaux.

On parle de **rhéofluidification** lorsque pour une durée t donnée, la viscosité apparente est une fonction décroissante de $\dot{\gamma}$ (ou de σ). La rhéofluidification est dite stable progressivement ou dégressive selon que, lorsque t croît, $\dot{\gamma}$ étant maintenue constante, la viscosité apparente ne varie pas, décroît ou croît.

Il y a **rhéoépaississement** si, pour une durée t , la viscosité apparente est fonction croissante de $\dot{\gamma}$ (ou de σ). Le rhéoépaississement est dit stable, progressif ou dégressif suivant que, quand la durée t augmente, la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ restant constante, la viscosité apparente croît ou décroît.

Pour un corps rhéofluidifiant, il y a **thixotropie** si, après un long repos, $\dot{\gamma}$ (ou de σ) étant brusquement appliquée puis maintenue fixe, la viscosité apparente est fonction décroissante de la durée d'écoulement, et si le corps reprend son état initial après un repos assez long. Lorsque dans les mêmes conditions la viscosité apparente est fonction croissante de la durée d'écoulement, et que le corps retrouve son état initial après un temps de repos suffisamment long, on dit qu'il y a antithixotropie. Dans les deux cas, lorsque l'état initial n'est pas intégralement recouvré, la thixotropie et l'antithixotropie sont dites partielles.

Les **liquides viscoélastiques** sont doués d'une certaine élasticité, en partie retardée pour les déformations rapides, mais ils s'écoulent lentement et irréversiblement sous l'effet d'une contrainte si faible soit-elle.

Un cas particulier de liquide viscoélastique est le liquide de Maxwell pour lequel la déformation est la somme d'une déformation purement élastique et d'une déformation visqueuse.

En faisant une expérience de fluage $\sigma = 0$ pour $t < 0$ et $\sigma = \sigma_0$ pour $t > 0$, la courbe de fluage est représentée par:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_0 + \sigma_0 \sum_i J_i (1 - e^{-t/J_i \eta_i}) + \frac{\sigma_0}{\eta_\infty} t \quad (8)$$

En faisant une expérience de relaxation, $\varepsilon = \varepsilon_0$ à partir de $t = 0$, la fonction de relaxation prend la forme

$$R(t) = \sum_j G_j e^{-G_j t / \eta_j} \quad (9)$$

III - PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX DISPENSES EN REGIME STATIONNAIRE

Pour les milieux dispersés (comme par exemple les suspensions de globules rouges), la viscosité η dépend de la température T , de la viscosité η_F du fluide suspensé, de la fraction volumique ϕ des particules et de l'écoulement, c'est-à-dire du cisaillement $\dot{\gamma}$ [2,5,6].

$$\eta = f(T, \eta_F, \phi, \dot{\gamma}) \quad (10)$$

En première approximation, la dépendance $\eta(T)$ provient surtout de $\eta_F(T)$ (comparable elle-même à celle de l'eau). La viscosité relative $\eta_r = \eta(T) / \eta_F(T)$ est donc pratiquement indépendante de T .

Depuis longtemps, la dépendance de $\eta(\dot{\gamma})$ (c'est-à-dire le comportement non-newtonien du milieu dispersé) a été attribuée aux variations de structure internes sous l'action du cisaillement $\dot{\gamma}$. On parle alors de *viscosité structurale*.

III -1- Modèles rhéologiques en régime stationnaire

L'essentiel est de rendre compte des variations de η avec la température T , avec la fraction volumique ϕ et avec le cisaillement $\dot{\gamma}$.

a) - Variations de la viscosité $\eta(\phi)$ avec la fraction volumique ϕ , à $\dot{\gamma}$ fixé.

La variation $\eta(\phi)$ est très rapide d'autant plus que ϕ est proche d'une fraction volumique d'empilement maximum, ϕ_m pour laquelle $\eta \rightarrow \infty$. A très faible fraction volumique,

Einstein a donné, pour une suspension de sphères dures, la relation suivante qui se généralise sous la forme:

$$\eta(\phi) = \eta_F (1 + k_\varepsilon \phi) \quad (11)$$

où k_ε est un facteur dépendant de la forme des particules. Le facteur k_ε est **appelé viscosité intrinsèque**. Pour les fractions volumiques élevées, différentes lois phénoménologiques ont été proposées. Les plus classiquement utilisées sont les lois exponentielles et les lois de puissance. Pour une discussion de ces différentes lois phénoménologiques, consulter Quemada [2].

Signalons que seules deux lois méritent une attention particulière

* - loi exponentielle

$$\eta(\phi) = \eta_F \exp(k_\varepsilon \phi) \quad (12)$$

Cette loi donne bien la bonne limite pour $\phi \rightarrow 0$, mais n'est pas acceptable à forte fraction volumique, puisque pour $\phi \rightarrow \phi_M$, η ne tend pas vers l'infini. Néanmoins, la loi (12) est couramment utilisée dans un domaine limité de ϕ , mais k_ε perdant alors toute signification physique

* - loi de puissance

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-n} \quad (13)$$

Cette loi, au contraire est satisfaisante dans les deux limites $\phi \rightarrow 0$ et $\phi \rightarrow \phi_M$ à condition d'avoir $n = k_\varepsilon \phi_m$; ce qui conduit à la loi de Krieger - Dougherty [7].

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-k_\varepsilon \phi_m} \quad (14)$$

Un modèle basé sur l'hypothèse de dissipation minimale d'énergie, a permis à Quemada [8,9]. d'obtenir une loi de type (13) , plus précisément un cas particulier de la loi de Krieger - Dougherty avec $k_\varepsilon \phi_m = 2$.

Comme nous allons le voir, notre approche théorique conduit à une ***nouvelle loi de type Krieger - Dougherty généralisée*** combinant avec satisfaction les caractéristiques d'une loi exponentielle et d'une loi en puissance.

De plus, à l'aide d'approximations adéquates, nous retrouvons toutes les lois phénoménologiques proposées et en particulier la loi de Krieger - Dougherty.

b) - Variations de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ avec le cisaillement $\dot{\gamma}$, à ϕ fixé.

La variation de $\eta(\dot{\gamma})$ a été obtenue par Quemada [5,6] à partir d'hypothèses physiques précises qui méritent d'être soulignées à cause de leur importance dans notre nouvelle approche théorique des propriétés rhéologiques du gel de déoxy-hémoglobine S.

En effet, pour prendre en compte la présence d'unités structurales (le réseau, ou des agrégats de particules, avec du fluide immobilisé entre les particules), on doit considérer un volume ϕ_p tel que $\phi_p = \phi_p(\phi, \dot{\gamma})$, qui dépend donc de la fraction volumique ϕ et de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. ϕ_p apparaît comme le seul paramètre définissant la **structure actuelle**

On peut donc écrire la relation générale (13) sous la forme :

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_p(\phi, \dot{\gamma})} \right]^{-2} \quad (15)$$

et d'introduire une **viscosité intrinsèque effective** k en posant

$$k = \frac{1}{\phi_p} \quad (16)$$

La relation (15) s'écrit alors sous la forme :

$$\eta(\phi) = \eta_F [1 - k\phi]^{-2} \quad (17)$$

De toute évidence, on observe, d'après (16) que les valeurs limites de ϕ_p et de k lorsque $\phi \rightarrow 0$ et $\phi \rightarrow \phi_m$ sont données par les relations suivantes:

$$\phi_p(0) = \frac{1}{k_\varepsilon} \quad ; \quad k(0) = k_\varepsilon \quad (18)$$

$$\phi_p(\phi_m) = \phi_m \quad ; \quad k(\phi_m) = \frac{1}{\phi_m} \quad (19)$$

La formule (16) permet une interprétation physique adéquate de ϕ_p : c'est la fraction volumique de packing virtuel qu'on obtiendrait si , sans les conditions expérimentales (ϕ et $\dot{\gamma}$ fixés), on compactait les particules sans changer leur structure actuelle (c'est-à-dire leurs degrés d'agrégation, déformation ou orientation).

L'inverse de ϕ_p ou k est donc proportionnel au volume effectif actuel des particules.

En conséquence, pour garder au modèle son caractère général, Quemada [5] introduit un paramètre de structure λ tel que $\lambda = \lambda(\phi, \dot{\gamma})$.

Ce paramètre est donc défini comme l'écart normalisé du volume effectif actuel au volume effectif à grand cisaillement, soit:

$$\lambda(\phi, \tau\dot{\gamma}) = \frac{\phi_p^{-1} - \phi_\infty^{-1}}{\phi_0^{-1} - \phi_\infty^{-1}} \quad (20)$$

avec $\phi_0 = \phi_p(\phi, \theta)$ et $\phi_\infty = \phi_p(\phi, \infty)$

En utilisant la viscosité intrinsèque effective $k = k(\phi, \tau\dot{\gamma})$ on obtient également:

où $k_0 = k(\phi, \theta)$ et $k_\infty = k(\phi, \infty)$

$$\lambda(\phi, \tau\dot{\gamma}) = \frac{k - k_\infty}{k_0 - k_\infty} \quad (21)$$

En éliminant k entre (17) et (21) ou ϕ_p entre (15) et (20), la viscosité structurale $\eta(\phi, \dot{\gamma})$ s'écrit:

$$\eta(\phi, \dot{\gamma}) = \eta_\infty [1 - (1 - \chi)\lambda(\phi, \dot{\gamma})]^{-2} \quad (22)$$

avec :

$$\chi = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/2} \quad (23)$$

où $\eta_0 = \eta(\phi, \theta)$ et $\eta_\infty = \eta(\phi, \infty)$ sont respectivement les viscosités limites à grand cisaillement et à faible cisaillement

Pour trouver la dépendance de $\lambda(\phi, \dot{\gamma})$ à ϕ fixé, Quemada [5] considère un sous-modèle pour traduire l'équilibre dynamique entre le processus d'agrégation et le processus de désagrégation de la structure, lorsque l'on change la valeur de $\dot{\gamma}$. En conséquence, si l'on considère que ces deux processus sont de type processus de relaxation, l'équation cinétique utilisée pour l'évolution de la structure s'écrit:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1 - \lambda}{\tau_A} - \frac{\lambda}{\tau_D} \quad (24)$$

où τ_A et τ_D sont respectivement le temps d'agrégation et le temps de désagrégation. L'équilibre dynamique est atteint sous régime stationnaire (à $\dot{\gamma}$ fixé) si $d\lambda/dt = 0$. Cela conduit à la valeur d'équilibre:

$$\lambda_{eq}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{1 + \theta(\dot{\gamma})} \quad (25)$$

où le paramètre $\theta(\dot{\gamma})$ est maintenant défini à partir des temps caractéristiques du système, soit:

$$\theta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_A}{\tau_D} = (\tau_c \dot{\gamma})^p \quad (26)$$

L'ajustement aux données viscosimétriques a conduit à des valeurs de p voisines de $p = 0.5$.

Notons enfin qu'en introduisant le temps de relaxation τ_R défini par:

$$\tau_R = \frac{\tau_A \tau_D}{\tau_A + \tau_D} \quad (27)$$

L'équation cinétique d'évolution de la structure (24) s'écrit sous la forme:

$$\tau_R \frac{d\lambda}{dt} = \lambda_{eq} - \lambda \quad (28)$$

En portant dans (22) la valeur λ_{eq} donnée en (25), nous obtenons la viscosité stationnaire $\eta(\dot{\gamma})$ sous la forme très simple:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty \left(\frac{1 + \theta}{\chi + \theta} \right)^2 \quad ; \quad \text{avec} \quad \theta = (\tau_c \dot{\gamma})^p \quad (29)$$

L'ajustement aux données expérimentales est fait en déterminant les paramètres η_∞ , χ , et τ (et éventuellement les valeurs de n et p si elles ne sont pas fixées préalablement à $n = 2$ et $p = 1/2$) [5].

Cependant comme il a été suggéré et vérifié, le paramètre de structure qui donne lieu à une interprétation physique plus claire est plutôt la viscosité intrinsèque effective $k(\dot{\gamma})$ déduite de (21), soit

$$k(\dot{\gamma}) = k_\infty + \frac{k_0 - k_\infty}{1 + (\tau_c \dot{\gamma})^p} \quad (30)$$

On ajustera plutôt la relation (30) aux données expérimentales. On observe que le facteur défini par $S = k_0 - k_\infty$ est une mesure du caractère non-newtonnien de la suspension puisque $k(\dot{\gamma})$ devient indépendant de $\dot{\gamma}$ si $S = 0$.

Notons, pour terminer, que le modèle de viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ donné par la relation générale (30) permet de retrouver à l'aide d'approximations adéquates les lois phénoménologiques précédemment proposées et qui peuvent se mettre sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) f(\dot{\gamma}) \quad (31)$$

où $f(\dot{\gamma})$ est une *fonction de structure* dépendante de $\dot{\gamma}$.

c) - Formes fonctionnelles exactes pour $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$.

Il n'existe à notre connaissance dans la littérature, aucune étude donnant, comme pour la viscosité structurale stationnaire $\eta(\lambda)$, des formes fonctionnelles exactes pour le module élastique structural $G(\lambda)$ et le temps de retard structural $\tau(\lambda)$. En conséquence, Quemada a utilisé des relations phénoménologiques approchées dans l'équation de type Maxwell adaptée pour décrire l'évolution de la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$, soit:

$$\frac{1}{G(\lambda)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(\lambda)} = \dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda)\ddot{\gamma}(t) \quad (32)$$

où le terme $\tau(\lambda) \ddot{\gamma}(t)$ a été rajouté afin de pouvoir décrire les expériences de relaxation de la vitesse de cisaillement sous l'action d'une contrainte appliquée. Cette équation d'évolution de la contrainte $\sigma(t)$, est associée à l'équation (24) d'évolution de la structure. Exprimée à l'aide des variables $\lambda(t, \dot{\gamma})$ et $\theta(\dot{\gamma})$, elle s'écrit:

$$\tau_A \frac{d\lambda}{dt} = 1 - (1 + \theta)\lambda \quad (33)$$

Une hypothèse fondamentale du modèle de type Maxwell (32) pour le calcul de $\sigma(t)$ est la suivante:

*** La dépendance fonctionnelle des coefficients cinétiques $\eta(\lambda_{eq})$, $G(\lambda_{eq})$ et $\tau(\lambda_{eq})$ avec la variable de structure à l'équilibre $\lambda_{eq} = \lambda_{eq}(x)$ reste valable à chaque instant t .**

Cette hypothèse formulée par Quemada [5] mérite d'être soulignée à cause de son importance dans notre nouvelle approche théorique des propriétés rhéologiques du gel de déoxy-HbS.

De plus, en ce qui concerne les théories nombreuses et variées sur la viscoélasticité non-linéaire, nous devons signaler que le modèle (32) s'est distingué par sa simplicité et sa qualité d'outil efficace au niveau de l'interprétation des données expérimentales.

En effet, la solution générale de l'équation (32) s'écrit:

$$\sigma(t) = \sigma_y + (\sigma_0 - \sigma_y) \exp[-F(t,0)] + \int_0^t G(s) \exp[-F(t,s)] e(s) ds \quad (34)$$

avec

$$F(t,s) = \int_s^t \frac{G(t')}{\eta(t')} dt' \quad (35)$$

$$e(t) = \dot{\gamma}(t) + \sigma_0(t) \ddot{\gamma}(t) \quad (36)$$

Si l'on compare cette solution à la représentation intégrale de $\sigma(t)$ dans les théories de la viscoélasticité non-linéaire, il est très utile de noter que la fonction $G(s) \exp[-F(t,s)]$ est équivalente à une fonction mémoire.

En particulier, comme dans les théories de la viscoélasticité linéaire, si l'on suppose que le rapport $\eta(\lambda) / G(\lambda) = t_M$ est constant: t_M étant alors par définition le seul temps de relaxation du système, la fonction mémoire est alors réduite à la forme $G(s) \exp[-F(t-s)/t_M]$ qui rappelle celle des fonctions mémoire proposées par plusieurs auteurs [5,6,10] et que l'on peut écrire sous la forme générale suivante:

$$m[t,s,II(s)] = \sum_{p=1}^N G_p(s) \exp\left[- \int_s^t M[t_p, II(s)] ds\right] \quad (37)$$

où $II(t)$ est le second invariant, et t_p un spectre de temps de relaxation. De toute évidence, cette forme générale contient un grand nombre de paramètres difficile à déterminer et en utilisant parfois des hypothèses arbitraires. Dans le modèle de Quemada [5], à défaut de

où $II(t)$ est le second invariant, et t_p un spectre de temps de relaxation. De toute évidence, cette forme générale contient un grand nombre de paramètres difficile à déterminer et en utilisant parfois des hypothèses arbitraires. Dans le modèle de Quemada [5], à défaut de formes fonctionnelles exactes pour $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$, les expressions approchées utilisées sont les suivantes

$$G(\lambda) = G_0 \lambda^m \quad \text{avec} \quad m > 0 \quad (38)$$

$$\tau(\lambda) = \tau_0 = \text{Cste} \quad (39)$$

Malgré ces hypothèses simplifiées, les courbes d'hystérésis calculées reproduisent qualitativement celles obtenues par les mesures expérimentales [5,6]. Comme nous allons le voir, notre nouvelle approche théorique donne pour $\eta(\lambda)$ la même forme fonctionnelle que celle obtenue par Quemada [5]. De plus, cette approche théorique auto-cohérente conduit directement à des formes fonctionnelles exactes pour $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$.

En conséquence, pour une étude précise de l'évolution de la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ le modèle de type Maxwell (32) est très bien adapté. Pour cela, il suffit d'utiliser les relations exactes obtenues pour les coefficients cinétiques $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$ au lieu des approximations (38) et (39).

IV - PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX DISPENSES EN REGIME NON STATIONNAIRE

Nous avons déjà signalé ces propriétés rhéologiques non-stationnaires dans le chapitre consacré aux définitions et concepts de base en biorhéologie [1,2,5].

Dans ce paragraphe, nous revenons sur ces trois propriétés essentielles pour donner des définitions plus précises en termes mathématiques.

En effet, nous pouvons maintenant préciser que c'est l'existence d'une structure interne de paramètre $\lambda = \lambda(t, \phi, \tau \dot{\gamma})$ obéissant à une équation d'évolution comme par exemple l'équation (33) qui confère aux milieux dispersés des propriétés dépendantes du temps à savoir:

- la thixotropie
- la viscoélasticité
- la présence simultanée d'effets viscoélastique et thixotrope.

Ces comportements rhéologiques non stationnaires sont obtenus sous l'effet d'une brusque application d'un taux de cisaillement tel que $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_\infty H(t)$ où $H(t)$ est la fonction de Heaviside.

IV- 1- La thixotropie

On observe une décroissance de la contrainte $\sigma(t)$ au cours du temps, à cisaillement $\dot{\gamma}$ constant, traduisant une décroissance de la viscosité $\eta(t) = \sigma(t) / \dot{\gamma}_\infty$ appelée thixotropie.

IV- 2- Viscoélasticité

La thixotropie n'est pas le seul type de comportement non stationnaire. Dans la mesure où le matériau possède une certaine rigidité on peut observer une croissance de $\sigma(t)$ au cours du temps à cisaillement $\dot{\gamma}_\infty$ constant traduisant une croissance de la viscosité $\eta(t) = \sigma(t) / \dot{\gamma}_\infty$ appelée viscoélasticité.

Ce comportement observé pour les polymères solides par exemple, est lié à ce que la déformation élastique du solide soumis à une contrainte n'atteint pas instantanément sa limite stationnaire en raison de l'existence de frottements internes qui ralentissent l'établissement de la structure d'équilibre sous cette contrainte.

Dans le cas du sang, de tels effets viscoélastiques seront associés à la déformation réseau de rouleaux et pour des cisaillements inférieurs à $\dot{\gamma}$ de l'ordre de $0,10 \text{ sec}^{-1}$. Pour des valeurs de $\dot{\gamma}$ plus élevées, interviendra la viscoélasticité des globules rouges individuels, c'est-à-dire de leurs membranes.

IV- 3- Présence simultanée de comportements viscoélastique et thixotrope

L'étude des fluides complexes en régime variable d'écoulement a permis de mettre en évidence d'autres phénomènes rhéologiques comme la présence simultanée de comportement viscoélastique et thixotrope.

En effet à $\dot{\gamma}(t)$ donné la réponse du système correspondant tout d'abord au comportement viscoélastique avec $\sigma(t)$ croissant lentement pour atteindre un maximum à $t = t^*$, suivi d'un comportement thixotrope avec une décroissance de $\sigma(t)$ vers sa valeur stationnaire. Ce maximum est appelé "**Overshoot**" par les Anglo-saxon. De tels comportements non stationnaires permettent d'accéder à des paramètres nouveaux qui viennent compléter les paramètres structuraux déduits en régime stationnaire.

Des études expérimentales ont confirmé cette présence simultanée de comportement viscoélastique et thixotrope au cours de la transformation **Solution** \rightarrow **Gel** de la déoxy-HbS.

Cependant, notons que ces études importantes en ce qui concerne les **propriétés rhéologiques non stationnaires** du gel de déoxy-HbS seront effectuées **au quatrième chapitre**, comme un exemple d'application de notre nouvelle approche théorique donnant les formes fonctionnelles exactes pour les coefficients rhéologiques $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$, et $\tau(\lambda)$ utiles pour la résolution de l'équation de Maxwell (32).

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS DU MODELE DYNAMIQUE NON-LINEAIRE DE LA POLYMERISATION DES MOLECULES DE DEOXY-HEMOGLOBINE S DANS UN CISAILLEMENT SIMPLE

I – INTRODUCTION

LA DREPANOCYTOSE

Qu'est ce que la drépanocytose ?

Critères diagnostiques / Définition

La drépanocytose est une maladie autosomique récessive due à une mutation unique, ponctuelle, du gène β globine situé sur le chromosome 11 (11p 11-5). La mutation du 6^{ème} codon de l'exon I (G A G \rightarrow GTG) entraîne le remplacement de l'acide glutamique N° 6 présent dans l'hémoglobine A par une valine (hémoglobine S : Hb S). Cette région de l'hémoglobine subit des changements conformationnels minimes entre les états R (oxygénés) et T (désoxygéné) de la molécule. Dans le cas de l'Hb S, seule la conformation T, entraîne dans les conditions *in vivo* une propriété nouvelle de l'hémoglobine : la polymérisation.

Cette dernière ne se produit qu'en solution d'HbS concentrée comme c'est le cas à l'intérieur des globules rouges. Le retour de l'HbS à l'état R (ré-oxygénation) provoque la dissociation des polymères. Au niveau des globules rouges, la polymérisation de l'hémoglobine S se traduit par une diminution drastique de la déformabilité, propriété essentielle de cette cellule circulant dans des vaisseaux capillaires de diamètre inférieur au sien. Quand la polymérisation a pu se produire de façon prolongée, les hématies dont la membrane est déformée par les fibres d'HbS polymérisée prennent une forme en faux. Il s'agit du processus de falciformation qui est bien visible dans le sang veineux chez les homozygotes, et peut manquer dans les autres formes génétiques *in vivo*, mais apparaît clairement dans les conditions utilisées *in vitro*. La polymérisation est un processus coopératif qui demande un certain délai d'initiation alors que la phase ultérieure est extrêmement rapide.

Ce délai joue un rôle clé dans les manifestations cliniques. En effet, il y a une sorte de course de vitesse entre le temps de passage dans le goulot d'étranglement pré-capillaire et le délai de polymérisation qui transforme un globule flexible en une particule rigide et donc susceptible de rester bloquée *in situ*. La notion de délai est capitale pour bien comprendre l'impact que peuvent avoir sur les signes cliniques de la maladie des facteurs d'environnement aussi simple que l'état d'hydratation, d'oxygénation ou de facteurs pouvant avoir un impact sur la perfusion sanguine locale : vasoconstriction, cellules adhérentes à la paroi des vaisseaux.

La drépanocytose est en fait une maladie des gènes de l'hémoglobine, protéine du sang servant à la fixation et au transport des gaz respiratoires dans le sang : oxygène et gaz carbonique. Cette maladie porte sur les gènes bêta de l'hémoglobine (qui servent à fabriquer un morceau de la protéine appelé chaîne bêta de l'hémoglobine). Les gènes bêta normaux sont appelés A, les gènes anormaux drépanocytaires sont appelés S ; ces gènes conduisent à la formation d'une protéine d'hémoglobine anormale, dont la présence dans les globules rouges conduit à leur destruction, et donc à une anémie très grave. Chaque être humain possède en principe tous les gènes de son patrimoine génétique en double exemplaire et possède donc deux gènes bêta, en combinaison pouvant être AA, AS, ou SS. Seuls les individus SS sont malades. Les AS sont transmetteurs sains mais peuvent donner naissance à des enfants drépanocytaires. Ceux qui ont un des deux gènes malade, par exemple AS, sont dits hétérozygotes ; chez eux la maladie ne s'exprime pas parce que le gène normal présent suffit à contrebalancer l'effet du gène malade : il permet de fabriquer assez d'hémoglobine normale pour empêcher la destruction des globules rouges.

Ceux qui ont les deux gènes malades, par exemple SS, sont dits homozygotes. Ce sont ces personnes qui sont malades drépanocytaires : chez elles aucun gène bêta sain n'est là pour contrebalancer les effets des gènes malades et il n'y a que des protéines anormales d'hémoglobine produites ; ces protéines ont tendance à s'agréger entre elles et à former des cristaux, dont la croissance finit par déchirer la membrane du globule rouge, qui est alors détruit. Il y a aussi d'autres formes homozygotes comme SC, CC. Par rapport aux autres maladies génétiques, la drépanocytose est la plus répandue : la trisomie 21 (mongolisme) atteint un enfant sur 400 partout dans le monde, Dans les détails et dans l'état actuel des connaissances, les populations touchées sont :

Celles à très haut risque : Afrique intertropicale, Inde (certaines régions)
 Celles à haut risque : Antilles, Amérique du Sud (Brésil), Noirs américains
 Celles à moyen risque : Afrique du Nord, Sicile, Grèce
 Celles à faible risque : Portugal, Turquie, Israël.

La drépanocytose est ainsi répandue parce que qu'à l'état hétérozygote, la présence du gène drépanocyttaire contribue à protéger son porteur du paludisme (la présence de protéines d'hémoglobine anormales empêche le parasite – Plasmodium – de rentrer dans les globules rouges), et lui procure donc un avantage sélectif par rapport aux porteurs des gènes normaux AA, qui eux sont vulnérables au plasmodium.

Description clinique

Les syndromes drépanocytaires se manifestent selon 3 modes principaux : aigu, chronique et séquellaire. Les épisodes aigus peuvent se manifester selon tous les degrés d'urgence. L'état optimal inter critique des patients servant de référence individuelle, est défini comme l'état basal (steady state).

L'histoire naturelle met en évidence plusieurs faits important :

la survenue de complications d'une extrême gravité dès l'âge de 3 mois pouvant entraîner des décès de façon quasi subite, pour lesquelles le dépistage néonatal exerce un effet préventif majeur,
 une modification en fréquence et en nature des manifestations pathologiques, au cours de la vie de ces patients,

de profondes disparités de sévérité même chez des patients que rien ne vient différencier (en apparence) au plan génétique.

-Les syndromes drépanocytaires appartiennent à la famille des anémies hémolytiques chroniques qui exposent les patients à toute la palette des complications communes à ce genre de maladie : épisodes d'anémie aiguë, troubles nutritionnels secondaires, hypersplénisme aigu et chronique, complications lithiasiques des voies biliaires, troubles du métabolisme du fer, effets secondaires des transfusions.

-Le risque infectieux bactérien est fortement majoré (pneumocoque, *haemophilus*, mycoplasme et salmonelle).

Deux accidents infectieux sont particulièrement redoutés : les septicémies) pneumocoques, les ostéites à salmonelles.

Le paludisme est d'une gravité particulière car induisant non pas des accès pernicioeux, mais des anémies profondes.

-Les accidents vaso-obstructifs aigus dont la forme la plus fréquente est la crise algique osseuse, surviennent de façon chaotique en apparence. Leur fréquence, leur durée, et leur intensité sont variables. Typiquement une crise algique affecte le rachis, le thorax ou les membres, entraîne une invalidité temporaire complète et est résolutive en 3 à 10 jours.

Les autres épisodes de cette nature sont plus rares mais redoutables : priapisme, infarctus rénal, placentaire, syndrome thoracique aigu qui reste une cause de décès non négligeable.

-Les atteintes vasculaires évolutives.

Rétinopathie-artériopathie cérébrale ; hépato ou néphropathie ischémique ; myocardiopathie ; ulcère de jambes.

-Les séquelles de nécroses antérieures. Ici prédominent les atteintes osseuses aseptiques des fémurs et humérus ; les syndromes restrictifs pulmonaires ; les surdités ; les impuissances; les déficits moteurs.

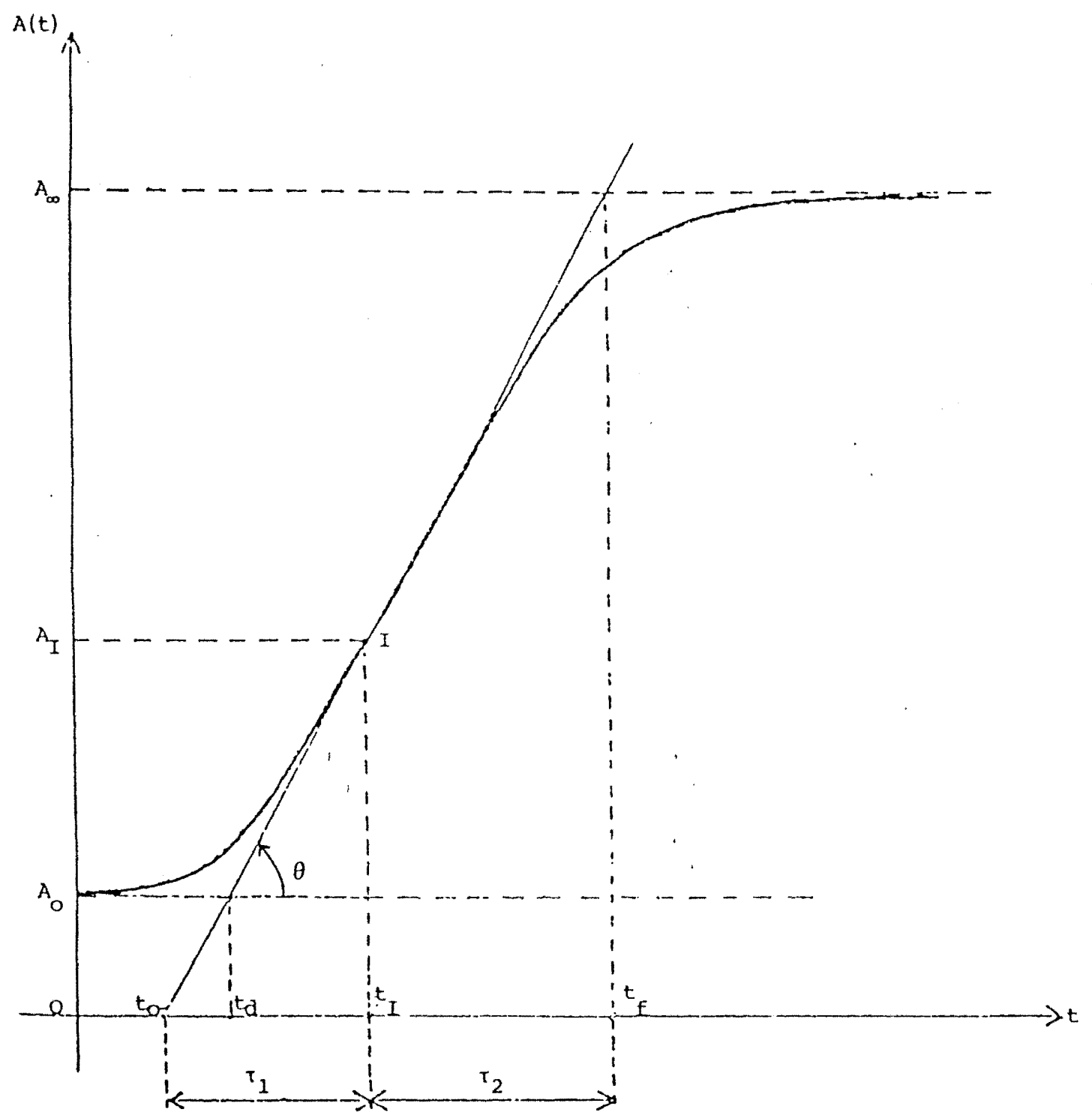
-Les atteintes d'origine iatrogène, loin d'être négligeables.

-Les multiples souffrances, l'hypothèque permanente souvent renforcée par les soignants d'une mort prématurée et certains contextes individuels morbides, ainsi que quelques cas de dépendance aux antalgiques nourrissent une psychopathologie qui peut parfois prendre le pas sur les circonstances qui la génèrent.

Nous résumons dans ce travail une contribution aux travaux de modélisation mathématique de la cinétique d'agrégation de la déoxy-HbS élaborée par Olatunji et al [34].

Fig. 1

Determination of the kinetic parameters τ_1 and τ_2 from the Absorbance curve $A(t)$



II - LES EQUATIONS DE LA DYNAMIQUE DE POLYMERISATION DE LA DEOXY-HEMOGLOBINE S

Les courbes expérimentales de l'absorbance $A(t)$ mesurée en turbidité sur des solutions de déoxy-hémoglobine S à diverses concentrations, mais en tampon phosphate donné et à pH fixé, ont toutes l'allure d'une sigmoïde schématisée sur la figure 1 [21]. Pour rechercher la forme analytique de la fonction $A(t)$ un modèle dynamique non-linéaire a été élaboré par Olatunji et al [31-34] en partant d'hypothèses physiques précises. L'équation générale obtenue pour l'évolution des déformations $Q(t)$ résultant des contraintes agissant sur les molécules de déoxy-HbS au cours du processus de polymérisation s'écrit :[34]

$$\rho\ddot{Q}(t) + \eta\dot{Q}(t) - q\frac{\dot{Q}^2(t)}{Q(t)} + GQ(t) = 0 \quad (40)$$

Comme nous le savons, la déformation $Q(t)$ est une grandeur rhéologique sans dimension.

En conséquence, les constantes positives dans l'équation (40) ont les dimensions suivantes

:

- ρ et q sont des coefficients d'inertie
- $\eta(\dot{\gamma})$ est le coefficient de viscosité
- $G(\dot{\gamma})$ est le coefficient d'élasticité

D'une manière précise, si M , L , T sont respectivement les unités de masse, de longueur,

et du temps, la contrainte σ varie comme $ML^{-1}T^{-2}$: En conséquence, les coefficients

d'inertie ρ et q varient comme ML^{-1} ; le coefficient de viscosité varie comme

$ML^{-1}T^{-1}$, et le coefficient d'élasticité comme $ML^{-1}T^{-2}$..

L'équation (40) indique que chaque molécule de deoxy-HbS est soumise à un ensemble de contraintes telles que :

$$\sigma_{visc} = \eta\dot{Q} ; \sigma_{inert} = q\frac{\dot{Q}^2}{Q} ; \sigma_{elast} = GQ \quad (41)$$

σ_{visc} est la contrainte de viscosité pour un fluide visqueux en régime non turbulent, donnant lieu à une dissipation d'énergie. η est donc homogène à un coefficient de viscosité de translation :

σ_{inert} est une contrainte d'inertie engendrée au cours de la polymérisation. C'est donc une contrainte d'agrégation qui régit la dynamique moléculaire .

σ_{elast} est de toute évidence la contrainte élastique de module G .

En effet, les molécules agrégées constituent une structure en réseau déformable et possédant une élasticité correspondant à l'adaptation progressive du réseau d'hématies aux conditions de l'écoulement à savoir, allongement ou rupture de celui-ci de façon réversible

Une hypothèse de base du modèle théorique stipule que l'absorbance $A(t)$ mesurée en turbidité, est proportionnelle à la variable dynamique $Q(t)$, soit :

$$A(t) = \kappa Q(t) \quad (42)$$

où κ est une constante positive.

3-) Généralisation de l'équation d'évolution par l'introduction d'un paramètre de structure $\lambda(t,x)$

Dans l'équation (40), les coefficients dynamiques η et G sont considérés comme des constantes indépendantes du cisaillement $\dot{\gamma}$. Cependant, pour garder au modèle son caractère général, un paramètre de structure $\lambda = \lambda(t,x)$ qui est régi par une équation cinétique d'évolution [5] a été introduit dans le modèle dynamique [34].

La variable x indépendante du temps représente ici les facteurs de contrôle des coefficients dynamiques $\eta(\lambda)$ et $G(\lambda)$.

A titre d'exemples, la variable x peut représenter la fraction volumique ϕ , l'hématocrite H , la température T , et de toute évidence un cisaillement constant $\dot{\gamma}$.

En conséquence, l'équation (40) se généralise sous la forme :

$$\rho\ddot{Q}(t) + \eta(\lambda)\dot{Q}(t) - q\frac{\dot{Q}^2(t)}{Q(t)} + G(\lambda)Q(t) = 0 \quad (43)$$

Notons que pour compléter le modèle dynamique non linéaire on doit en principe préciser le *sous-modèle* donnant l'équation cinétique d'évolution du paramètre de structure $\lambda(t, x)$.

Cependant, le modèle est *auto-cohérent* et *l'équation d'évolution de λ ne nécessite aucune recherche particulière*. [34].

4) - Solution de l'équation dynamique

4-1) - Régime stationnaire

Supposons que l'équation d'évolution de la variable de structure $\lambda(t, x)$ soit formellement de la forme :

$$\frac{d\lambda}{dt} = F(\lambda) \quad (44)$$

où $F(\lambda)$ est une fonction continue de la variable λ . Le régime stationnaire est défini par

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 \quad (45)$$

ce qui donne la valeur d'équilibre $\lambda_{\text{éq}} = \lambda_{\text{éq}}(x)$

Dans ces conditions, les coefficients dynamiques prennent leurs valeurs stationnaires $\eta(x)$ et $G(x)$, c'est-à-dire des grandeurs ne dépendant cette fois que du facteur de contrôle x .

En conséquence, l'équation (43) donne pour la variable $Q(t)$:

$$\rho\ddot{Q} + \eta(x)\dot{Q} - q\frac{\dot{Q}^2}{Q} + G(x)Q = 0 \quad (46)$$

En faisant le changement de variable :

$$f = \frac{\dot{Q}}{Q} \quad (47)$$

on transforme l'équation dynamique (46) en une équation différentielle de type Riccati [38] soit :

$$\dot{f} = -\left[1-s\right]f^2 + \mu(x)f + \omega_0^2(x) \quad (48)$$

avec les définitions suivantes

$$s = \frac{q}{\rho} ; \quad \mu = \frac{\eta}{\rho} ; \quad \omega_0^2 = \frac{G}{\rho} \quad (49)$$

En utilisant les conditions aux limites respectant la dynamique du système, l'expression donnant la variation de la fonction $f(t)$ s'écrit sous la forme [34] :

$$f(t) = \frac{(\alpha/\nu)\exp(-\alpha t)}{1 + l \exp(-\alpha t)} \quad (50)$$

où (α, l, ν) sont des paramètres de couplage des constantes rhéologiques avec les définitions suivantes :

$$\alpha = \mu\delta ; \quad \delta = \left[1 + \frac{4p\omega_0^2}{\mu^2}\right]^{1/2} \quad (51)$$

$$s = p + 1 \quad (52)$$

$$\nu = \frac{2p\delta}{1 + \delta} ; \quad l = \frac{f_0}{\alpha/\nu - f_0} \quad (53)$$

Finalement, en utilisant les équations (47) et (50) on obtient l'expression donnant la variation de $Q(t)$ en fonction du temps sous la forme:

$$Q(t) = Q_\infty \left[1 + l \exp(-\alpha t)\right]^{-1/\nu} \quad (54)$$

Finalement, en tenant compte de l'équation (42) à savoir $A(t) = \kappa Q(t)$, nous obtenons pour la variable $A(t)$, des équations similaires aux équations (57) et (58) et en particulier l'équation différentielle déterministe suivante :

$$\frac{\dot{A}}{A} = \frac{\alpha}{\nu} \left[1 - \left(\frac{A}{A_{\infty}} \right)^{\nu} \right] \quad (60)$$

4-2 – Régime non stationnaire

La présentation des résultats relatifs aux conditions non stationnaires sort du cadre de ce travail

III - VALIDITE DU MODELE DYNAMIQUE

1 - Comparaison avec les modèles déterministes utilisés en Biologie Mathématique

De nombreuses études théoriques ont été effectuées sur les phénomènes coopératifs dans les systèmes écologiques naturels [35 - 39].

En particulier, dans la dynamique des populations, des équations différentielles déterministes de formes très variées ont été utilisées pour décrire la courbe logistique bien connue, qui est la principale caractéristique de ces phénomènes coopératifs. Dans un article récent, Hallam [39] a effectué une bonne revue bibliographique sur la question.

D'une manière générale on note que les équations décrivant la dynamique de croissance sont

$$\frac{\dot{Q}}{Q} = kW \left(\frac{Q}{\theta} \right) \quad (61)$$

formulées de telle manière que le taux de croissance s'écrive:

où est (\dot{Q}/Q) la fréquence réelle de croissance, $W(Q/\theta)$ est une fonction de freinage arbitraire car pour un système fermé, le taux de croissance doit diminuer de sorte que :

$$W(Q/\theta) \rightarrow 0 \quad \text{pour} \quad Q \rightarrow \theta$$

Les deux paramètres k et θ sont définis comme des grandeurs strictement positives et sont désignés fréquence de croissance intrinsèque et capacité de charge respectivement. θ est donc une valeur asymptotique pour la variable $Q(t)$.

La première fonction de freinage utilisée est celle de Verhulst [37] pour le modèle logistique classique soit:

$$w\left(\frac{Q}{\theta}\right) = \left(1 - \frac{Q}{\theta}\right) \quad (62)$$

Il existe aujourd'hui plusieurs autres fonctions de freinage [38-39]. Les exemples simples sont construits en prenant $k > \theta$ et en choisissant le terme de densité $W(Q/\theta)$ comme une fonction du rapport (Q/θ) par analogie au modèle logistique classique.

Une famille couramment utilisée est celle conduisant à *l'équation différentielle déterministe généralisée* de type Verhulst [39]:

$$\frac{\dot{Q}}{Q} = k \left[1 - \left(\frac{Q}{\theta}\right)^n \right] \quad (63)$$

où n est un paramètre positif ($n=1$) correspond au modèle de Verhulst).

Il est très intéressant d'observer que l'équation (63) est formellement identique à l'équation (60) pour la fréquence d'agrégation.

La validité du mathématique élaboré [34], pour décrire un phénomène coopératif tel que l'agrégation des molécules de déoxy-HbS est donc clairement attestée.

Les paramètres (k, n, θ) du modèle écologique ont chacun une signification biologique précise. Le paramètre n est tel que son inverse $(1/n)$ représente le nombre de sites actifs sur chaque élément du système [39]. L'ajustement aux données expérimentales donne la valeur $n = 2$; ce qui indique que pour l'agrégation, les molécules de déoxyHbS ont deux sites. Ce résultat est également en excellent accord avec les données structurales.

En identifiant les paramètres des deux équations d'évolution (57) et (63) nous obtenons les correspondances utiles suivantes:

$$k = \frac{\alpha}{\nu} \quad ; \quad \theta = Q_{\infty} \quad ; \quad 1/n = \nu = \frac{2p\delta}{1+\delta} \quad (64)$$

2 - Comparaison avec les résultats des travaux antérieurs de Olatunji et Dejardin [31-33]

A cette étape de la discussion, il apparaît d'ores et déjà la nécessité de souligner les insuffisances des travaux antérieurs de Dejardin et Olatunji [31] et Olatunji [32]

En effet, supposons contre toute évidence que le système ne possède aucune propriété élastique, c'est-à-dire que $G = 0$. On obtient:

$$\delta = 1 \quad ; \quad \alpha = \mu \quad ; \quad \nu = p \quad ; \quad l = m = \left(\frac{A_{\infty}}{A_0} \right)^p - 1 \quad (65)$$

L'équation (58) se réduit, en prenant $A(t)$ comme variable, à la suivante:

$$\ddot{A} = -\eta\dot{A} + (p+1)\frac{\dot{A}^2}{A} \quad (66)$$

qui admet la solution :

$$A(t) = A_{\infty} \left[1 + m \exp(-\eta t) \right]^{-1/p} \quad (67)$$

On obtient également une équation différentielle déterministe de type Verhulst généralisée [39] sous la forme :

$$\frac{\dot{A}}{A} = \frac{\mu}{p} \left[1 - \left(\frac{A}{A_{\infty}} \right)^p \right] \quad (68)$$

Ces équations ont été obtenues dans les travaux antérieurs de Olatunji et Dejardin [31] par une autre approche théorique. On comprend maintenant pourquoi les résultats de ces travaux n'ont pas permis d'obtenir une description correcte des propriétés rhéologiques du gel de déoxy-HbS. Les insuffisances du modèle représenté par les équations (67) et (68) ont été étudiées par Olatunji [34] .

En effet malgré les similarités mathématiques, les équations (54) et (67), de même que les équations (58) et (66), ne décrivent pas les mêmes réalités physiques.

Par exemple en comparant les équations (58) et (66) on observe que le modèle dynamique introduit d'ores et déjà un *couplage des coefficients rhéologiques η et G* soit d'après (51) :

$$\alpha = \frac{\eta}{\rho} \left[1 + \frac{4p\rho G}{\eta^2} \right]^{1/2} \quad (69)$$

En conséquence, dans le cas de la cinétique de polymérisation de la déoxy-HbS, l'hypothèse $G = 0$ ne correspond à aucune réalité physico-chimique en ce qui concerne les propriétés rhéologiques du gel de déoxy-HbS. En effet, de nombreux résultats expérimentaux [22-26] indiquent clairement que le polymère possède des propriétés élastiques. Mieux, ces expériences montrent que le milieu a des comportements visco-élastique et élasto-thixotrope.

En particulier, Gabriel et al [25] ont établi que la variation du module élastique G en fonction de la concentration initiale $[HbS]_0$ de la déoxy-HbS est une loi empirique de type:

$$G = a[HbS]^n \quad (70)$$

avec $n > 18$ pour des concentrations supérieures à $160g/l$, mais avec une valeur de n nettement inférieure pour des concentrations très faibles.

Ainsi donc, il apparaît clairement que la nouvelle approche théorique présente l'avantage de donner à chaque paramètre du modèle une signification physique précise.

De plus, comme nous allons le voir, le modèle mathématique présenté dans cette étude nous permettra de décrire correctement toutes les propriétés rhéologiques du gel de déoxy - HbS.

3 - Ajustements aux données expérimentales

L'ajustement aux données expérimentales utilisant une méthode de régression séquentielle à partir de la relation (55) linéarisée, permet de déterminer les valeurs numériques des paramètres α , l et ν figure (2).

Les grandeurs α , l et ν finalement conservées sont celles qui conduisent au maximum du coefficient de corrélation r . Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I et II.

Comme on peut l'observer sur ce tableau, la très proche valeur de l'unité pour le coefficient de corrélation r indique un excellent accord entre le modèle théorique et l'expérience.

TABLEAU I

Détermination des paramètres α , l et ν par une méthode de régression non linéaire. Les valeurs expérimentales utilisées sont tirées de Poyart et al [21].

Concentration Déoxy-HbS (g/l)	α	l	ν	Coefficient de Corrélation r
1,35	0,2747	11,1585	0,58	0,9756
1,64	0,5083	9,1230	0,55	0,9856
2,06	0,9855	6,1985	0,50	0,9906

Fig. 2

Experimental data fitting by logarithmic regression linearization

Continuous curve (----): theoretical

Experimental data for three HbS concentrations :

● (2.06g/l) + (1.64g/l) ○ (1.35g/l)

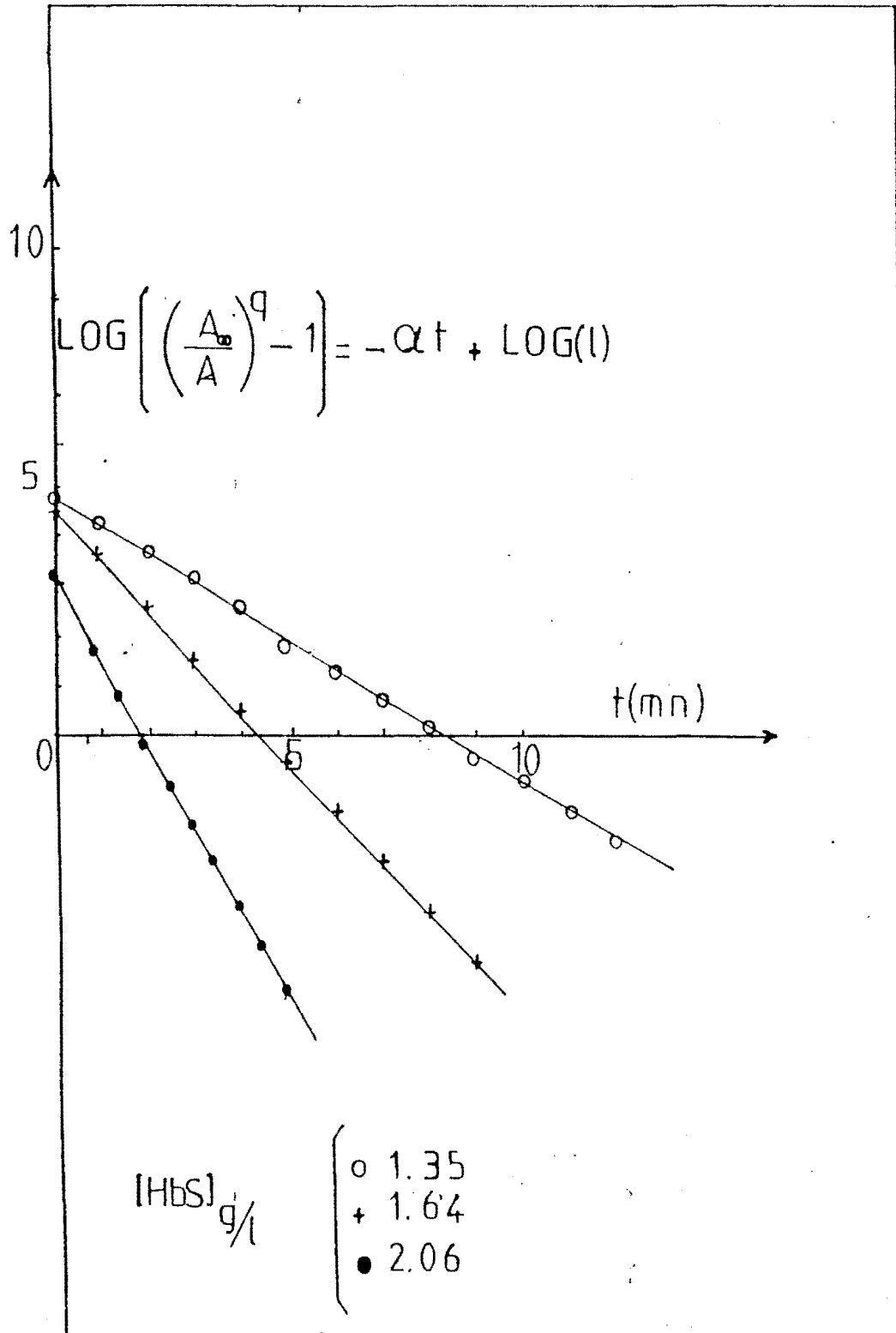


TABLEAU II

Détermination des paramètres α , l et v par une méthode de régression non linéaire. Les valeurs expérimentales utilisées sont tirées de Hofrichter et al [10].

Concentration Déoxy-HbS (g/l)	α	l	v	Coefficient de Corrélation r
233	0,02168	2,4372	0,50	0,9129
236	0,005417	17,6872	0,50	0,9223

IV- VISCOSITE STRUCTURALE ET MODULE ELASTIQUE STRUCTURAL

Nous allons dans les chapitres suivants, appliquer le modèle dynamique non linéaire précédemment décrit, à l'étude des propriétés rhéologiques stationnaires du gel de déoxy-HbS, et en général aux milieux dispersés concentrés.

D'ores et déjà, le modèle dynamique introduit les grandeurs rhéologiques caractéristiques c'est à dire la viscosité structurale $\eta(\lambda)$ et le module élastique structural $G(\lambda)$

Pour cela, écrivons l'équation d'évolution (46) sous la forme équivalente suivante :

$$\rho \ddot{A}(t) + \eta(x) \dot{A}(t) - q \frac{\dot{A}^2(t)}{A(t)} + G(x) A(t) = 0 \quad (71)$$

Le passage de l'équation (46) à l'équation (71) s'effectue à l'aide de l'équation (42) à savoir :

$$A(t) = \kappa Q(t) \quad (72)$$

L'équation (72) mérite une attention particulière à cause de son importance dans notre modèle théorique.

a) Dans l'équation (71), l'absorbance $A(t)$ est une **grandeur sans dimension**. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert [40], l'absorbance est donnée par la relation suivante :

$$A(t) = \log \left[\frac{I(t)}{I_0} \right] \quad (73)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière à l'instant $t = 0$ à la surface de la substance absorbante, et $I(t)$ l'intensité à l'instant t à une distance $x(t)$ de cette surface.

En conséquence, on peut interpréter $A(t)$ comme un déplacement relatif, c'est-à-dire une mesure de la déformation des molécules de déoxy-HbS au cours du processus d'agrégation.

b) Dans ces conditions, l'équation (71) est une équation qui traduit l'équilibre des contraintes qui agissent sur les molécules dans le milieu dispersé.

Comme nous l'avons indiqué, dans ce travail, nous allons élaborer des modèles théoriques pour les propriétés rhéologiques stationnaires du gel de la déoxy-hémoglobine S

TROISIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES STATIONNAIRES DU GEL DE LA DEOXY – HEMOGLOBINE S

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, en utilisant le modèle dynamique non-linéaire décrit au chapitre précédent,, nous allons présenter les résultats originaux obtenus en ce qui concerne les propriétés rhéologiques stationnaires du gel de déoxy-Hb S et en général pour les milieux dispersés..

En effet, jusqu'à présent, nous avons considéré la viscosité stationnaire structurale $\eta(\mathbf{x})$ et le module élastique stationnaire structural $\mathbf{G}(\mathbf{x})$ comme des constantes rhéologiques dans l'équation non-linéaire (71) régissant l'évolution de la variable dynamique $A(t)$.

Un problème important qui reste à résoudre est de savoir quelles sont les équations qui gouvernent l'évolution de ces coefficients rhéologiques avec la variable de contrôle \mathbf{x} , qui, comme nous l'avons souligné, peut représenter la fraction volumique ϕ , l'hématocrite \mathbf{H} , la température \mathbf{T} , et de toute évidence un cisaillement constant $\dot{\gamma}$.

Dans ce travail, le problème a été correctement résolu en utilisant *l'hypothèse fondamentale* formulée par Easton [41], pour l'évolution par rapport à une variable de contrôle \mathbf{x} , des coefficients d'une équation différentielle non linéaire.

En conséquence, nous formulons cette hypothèse de la manière suivante:

Les coefficients rhéologiques $\eta(x)$ et $G(x)$ admettent comme équation d'évolution une équation différentielle non-linéaire de même type que l'équation différentielle déterministe (57) vérifiée par la variable dynamique $Q(t)$.

En utilisant cette hypothèse, nous allons, dans les paragraphes suivants, établir les équations gouvernantes pour les coefficients rhéologiques $\eta(x)$ et $G(x)$.

I - LA VISCOSITE STRUCTURALE $\eta(x)$

Pour utiliser l'hypothèse de Easton [41], nous écrivons simplement l'équation d'évolution de $\eta(x)$ sous la forme d'une équation différentielle non-linéaire du premier ordre de type (57) soit :

$$\frac{1}{\eta(x)} \frac{d\eta(x)}{dx} = n\xi \left[1 - \left(\frac{\eta}{\eta_\infty} \right)^{1/n} \right] \quad (74)$$

où ξ et n sont des paramètres positifs

Hormis la solution stationnaire $\eta_\infty = \eta(\infty)$, la solution générale de l'équation (74) s'écrit:

$$\eta(x) = \eta_\infty [1 + a \exp(-\xi x)]^{-n} \quad (75)$$

où a est une constante arbitraire. En utilisant la condition initiale $\eta_0 = \eta(0)$ nous obtenons

$$a = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/n} - 1 \quad (76)$$

Nous pouvons donc écrire la fonction $\eta(x)$ sous la forme :

$$\eta(x) = \eta_\infty [1 - (1 - \chi) \exp(-\xi x)]^{-n} \quad (77)$$

En posant

$$\chi = \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} \right)^{1/n} \quad (78)$$

Comme nous l'avons indiqué, nous obtenons une nouvelle loi pour l'évolution de $\eta(x)$ qui combine avec satisfaction les caractéristiques d'une loi exponentielle et celles d'une loi de puissance.

De toute évidence, on observe d'ores et déjà que si la variable x est choisie telle que :

a) $x = \dot{\gamma}$ la nouvelle loi (77) représente une généralisation de celle obtenue par Quemada [5] en utilisant une autre approche théorique présentée en détail au premier chapitre

b) $x = \phi$, la nouvelle loi représente alors une généralisation de celle obtenue par Krieger-Dougherty [7] en utilisant la théorie du "milieu effectif" et par Quemada [5] en utilisant la théorie de dissipation minimale de l'énergie.

Dans tous les cas, nous montrons dans la suite que la nouvelle loi (77) conduit aux lois indiquées en utilisant des approximations adéquates.

Pour l'instant, nous observons que l'on peut garder au modèle (77) son caractère général en identifiant la valeur $\lambda = \lambda_{eq}(x)$ comme étant:

$$\lambda_{eq}(x) = \exp(-\xi x) \quad (79)$$

Ce qui permet d'écrire (77) sous la forme:

$$\eta(x) = \eta_{\infty} [1 - (1 - \chi)\lambda_{eq}(x)]^n \quad (80)$$

Le résultat (77) est remarquable car il indique clairement que le modèle dynamique non-linéaire est *auto-cohérent*. D'une manière précise, on observe que pour obtenir la valeur

d'équilibre $\lambda_{eq}(x)$ aucune recherche particulière n'est nécessaire pour l'équation cinétique d'évolution du paramètre de structure $\lambda(t,x)$. L'équation (79) montre également que $\lambda_{eq}(x)$ varie entre $\lambda_{eq}(0) = 1$ (lorsque les particules sont complètement agrégées) et $\lambda_{eq}(\infty) = 0$ (lorsque les particules sont complètement désagrégées).

1 - Variations de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ avec le cisaillement $\dot{\gamma}$ à ϕ fixé

Posons dans l'équation (77) $\xi x = (\tau_c \dot{\gamma})^p = \theta(\dot{\gamma})$

La nouvelle loi s'écrit donc :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty [1 - (1 - \chi)\lambda_{eq}(\dot{\gamma})]^n \quad (81)$$

avec

$$\lambda_{eq}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{\exp(\theta(\dot{\gamma}))} \quad (82)$$

Considérons maintenant le développement de $\exp(\theta)$ limité à ses deux termes, on obtient:

$$\lambda_{eq}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{1 + \theta(\dot{\gamma})} \quad (83)$$

Il est très intéressant de noter que pour $n = 2$, les relations (81) et (83) conduisent directement au résultat de Quemada [8,9] .

Pour analyser plus en détail l'écart des valeurs de la fonction (81) avec la valeur de $\lambda_{eq}(\dot{\gamma})$ définie par les équations (82) et (83), nous prenons $n=2$, $p = 0.5$ et nous faisons une étude mathématique de ces deux fonctions écrites sous les formes suivantes :

$$\eta_1(\theta) = \eta_\infty [1 + l \exp(-\theta)]^2 \quad (84)$$

$$\eta_2(\theta) = \eta_\infty \left[1 + \frac{l}{1+\theta} \right]^{-2} \quad (85)$$

en posant $l = \chi - 1 > 0$

De par leurs expressions, les deux fonctions sont positives et strictement croissantes pour $\chi > 1$. L'étude mathématique de ces deux fonctions donne les résultats suivants:

1°) - Le point d'inflexion I_1 de $\eta_1(\theta)$ a pour coordonnées

$$I_1 \left(\ln 2l, \frac{4}{9} \eta_\infty \right) \quad (86)$$

2°) - Le point d'inflexion I_2 de $\eta_2(\theta)$ a pour coordonnées:

$$I_2 \left(\frac{l-2}{2}, \frac{1}{9} \eta_\infty \right) \quad (87)$$

Le résultat (87) indique clairement qu'il faut choisir χ tel que $l > 2$. Si cette condition est satisfaite, on observe que $\eta_1(\theta) > \eta_2(\theta)$ pour toutes les valeurs de θ , et l'écart entre les valeurs prises par ces fonctions, est parfois très significatif.

2 - Variations de la viscosité $\eta(\phi)$ avec la fraction volumique ϕ à $\dot{\gamma}$ fixé

En posant comme précédemment indiqué $x = \phi$, nous obtenons à partir de l'équation (80), une nouvelle loi $\eta(\phi)$ qui s'écrit:

$$\eta(\phi) = \eta_{\infty} [1 - (1 - \chi)\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi)]^{-n} \quad (88)$$

avec

$$\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi) = \exp(-\xi\phi) \quad (89)$$

On observe de toute évidence que cette nouvelle loi est très intéressante, car elle indique clairement un comportement rhéologique inhabituel pour le gel de déoxy-Hb S.

Cependant, dans le cas présent, on peut effectuer de simples transformations mathématiques pour obtenir: l'équation de Krieger-Dougherty [7].

En effet en considérant le développement de $\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi)$ limité à ses deux premiers termes, on obtient:

$$\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi) = 1 - \xi\phi \quad (90)$$

En utilisant (90) dans (88), nous obtenons la relation utile suivante :

$$\eta(\phi) = \eta_0 [1 - \beta\phi]^{-n} \quad (91)$$

avec :

$$\eta_0 = \eta_{\infty}(\chi)^{-n} \quad ; \quad \beta = \frac{(\chi - 1)\xi}{\chi} = C^{te} > 0$$

Notons que les paramètres η_0 , β et n dans l'équation (91) découlent de toute évidence, des considérations mathématiques précédentes. En pratique, ces paramètres sont reliés aux paramètres physiques que l'on peut obtenir en considérant les limites des variations de $\eta(\phi)$.

. En conséquence :

$$a) - \text{si } \phi \rightarrow \phi_m; \quad \eta(\phi) \rightarrow +\infty$$

cette condition est satisfaite si

$$\beta = \frac{1}{\phi_m} \quad (92)$$

La solution (91) s'écrit alors:

$$\eta(\phi) = \eta_0 \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-n} \quad (93)$$

$$b) - \text{si } \phi \rightarrow 0, \quad \eta(\phi) = \eta_F (1 + k_\varepsilon \phi)$$

on obtient donc l'identité suivante:

$$\eta_0 \left[1 + \frac{n\phi}{\phi_m} \right] = \eta_F (1 + k_\varepsilon \phi)$$

d'où l'on tire:

$$\eta_0 = \eta_F \quad ; \quad n = k_\varepsilon \phi_m \quad (94)$$

En substituant (94) dans (93) on obtient la dernière relation de la série, soit:

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-k_\varepsilon \phi_m} \quad (95)$$

Nous retrouvons donc très exactement la loi de Krieger-Dougherty [7]. Comme nous l'avons déjà indiqué, cette loi a été également obtenue par Quemada [8,9] avec $k_{\varepsilon}\phi_m = 2$, en utilisant un modèle théorique basé sur l'hypothèse de dissipation minimale de l'énergie.

III - LE MODULE ELASTIQUE STRUCTURAL $G(x)$

Comme nous l'avons déjà indiqué, il n'existe à notre connaissance dans la littérature, aucune étude donnant comme pour $\eta(x)$ une forme fonctionnelle exacte pour le module élastique structural stationnaire $G(x)$.

Ce problème théorique important a été indiqué par Quemada [2,5] en particulier, lorsque le facteur de contrôle x est égal au cisaillement constant $\dot{\gamma}$.

En particulier, à défaut d'une forme fonctionnelle exacte, l'approximation (38) à savoir $G(t, \dot{\gamma}) = G_0 \lambda(t, \dot{\gamma})^m$ a été utilisée dans l'équation de Maxwell (32) adaptée pour décrire l'évolution de la contrainte $\sigma(t)$.

Dans ce travail, ce problème théorique important est correctement résolu. En effet, le modèle dynamique non-linéaire proposé par Olatunji et al [34] est auto-cohérent. En conséquence, nous pouvons écrire formellement l'équation gouvernant l'évolution du module élastique stationnaire $G(\dot{\gamma})$ sous la forme suivante de type (81) :

$$G(\dot{\gamma}) = G_{\infty} \left[1 - (1 - \kappa) \lambda_{eq}(\dot{\gamma}) \right]^m \quad (96)$$

avec

$$\kappa = \left(\frac{G_{\infty}}{G_0} \right)^{1/m} \quad (97)$$

où m est un entier positif et $\lambda_{eq}(\dot{\gamma})$ toujours défini par l'équation (82) soit:

$$\lambda_{eq}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{\exp(\theta)}$$

avec $\theta(\dot{\gamma}) = (\tau_c \dot{\gamma})^p$

IV - LE TEMPS DE RETARD STRUCTURAL $\tau(x)$

La forme fonctionnelle exacte pour le temps de retard $\tau(x)$ constitue également un problème théorique non résolu dans la recherche d'une théorie unifiée pour les propriétés rhéologiques des milieux dispersés [5].

En particulier, à défaut d'une forme fonctionnelle exacte, l'approximation (39) à savoir $\tau(\lambda) = \tau = Cste$ a été utilisée dans l'équation de Maxwell (32) adaptée pour décrire l'évolution de la contrainte $\sigma(t)$.

Dans ce travail et comme précédemment nous pouvons écrire formellement l'équation gouvernant l'évolution de $\tau(\dot{\gamma})$ sous la forme (81), soit:

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_\infty \left[1 - (1 - \zeta) \lambda_{eq}(\dot{\gamma}) \right]^{-\ell} \quad (98)$$

avec

$$\zeta = \left(\frac{\tau_\infty}{\tau_0} \right)^{1/\ell} \quad (99)$$

où ℓ est un paramètre positif et $\lambda_{eq}(\dot{\gamma})$ toujours défini par l'équation (82).

Comme $\sigma(t)$ est solution de l'équation de type Maxwell (32); on observe que

pour une étude précise, il suffit maintenant d'utiliser les formes fonctionnelles exactes obtenues pour les coefficients cinétiques $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$. Cette étude très utile pour les propriétés rhéologiques du gel de la déox-HbS sera abordée dans la quatrième partie de ce travail.

V - LE COEFFICIENT DE VISCOELASTICITE STRUCTURALE $\delta(x)$

Les formes fonctionnelles exactes ayant été obtenues pour $\eta(x)$ et $G(x)$, l'expression exacte du coefficient de viscoélasticité structurale stationnaire $\delta(x)$ est directement donnée par l'équation (51), soit: en utilisant les définitions (49) :

$$\delta(x) = \left[1 + \frac{4p\rho G(x)}{\eta^2(x)} \right]^{1/2} \quad (100)$$

La fréquence de croissance intrinsèque $\alpha(x)$ s'écrit donc

$$\alpha(x) = \frac{\eta(x)}{\rho} \delta(x) \quad (101)$$

QUATRIEME PARTIE

APPLICATIONS DE LA NOUVELLE APPROCHE THEORIQUE A L'ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MILIEUX DISPERSES

I – INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà indiqué, les nouvelles équations fonctionnelles obtenues pour les coefficients rhéologiques $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$; et $\tau(\lambda)$, permettent d'obtenir des relations plus générales pour décrire les propriétés rhéologiques les milieux dispersés concentrés.

Dans ce chapitre, nous allons étudier en détail quelques problèmes particuliers en explicitant la signification physique des paramètres introduits dans le modèle mathématique.

II – MODELISATION DU COMPORTEMENT NON NEWTONIEN.

L'équation générale obtenue pour la viscosité $\eta(\phi)$ s'écrit (88) :

$$\eta(\phi) = \eta_{\infty} \left[1 - (1 - \chi) \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi) \right]^{-n} \quad (102)$$

avec

$$\chi = \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} \right)^{1/n} \quad (103)$$

$$\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi) = \exp(-\phi / \phi_m) \quad (104)$$

où ϕ_m est la fraction volumique d'empilement maximum qui est donc une valeur critique.

L'évolution de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ s'écrit (81)

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} \left[1 - (1 - \chi) \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) \right]^{-n} \quad (105)$$

avec

$$\lambda_{\acute{e}q}(\dot{\gamma}) = \mathbf{exp}(-\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c) \quad (106)$$

où $\dot{\gamma}_c$ est un cisaillement critique. Si une loi de puissance $\sigma = C(\dot{\gamma})^P$ est choisie comme approximation pour la contrainte de cisaillement du volume [47], on peut effectivement introduire l'effet du cisaillement à travers une grandeur sans dimension de la forme

$$\theta(\dot{\gamma}) = (\tau_c \dot{\gamma})^P \quad (107)$$

On peut donc écrire la valeur d'équilibre sous la forme :

$$\lambda_{\acute{e}q}(\dot{\gamma}) = \mathbf{exp}(-\theta) \quad (108)$$

Les équations (104) et (108) indiquent clairement qu'en réalité, la variable scalaire

$\lambda_{\acute{e}q}$ est une fonction des variables ϕ et $\dot{\gamma}$ soit :

$$\lambda_{\acute{e}q} = \lambda_{\acute{e}q}(\phi, \dot{\gamma}) \quad (109)$$

En conséquence, on observe que pour ϕ fixé, $\lambda_{\acute{e}q} = 1$ pour $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (lorsque les particules sont complètement agrégées) et $\lambda_{\acute{e}q} = 0$ pour $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ (lorsque les particules sont complètement désagrégées).

Ainsi donc, on observe que les changements de structure induits par l'écoulement, peuvent être décrits par une viscosité structurale $\eta = \eta(\phi, \dot{\gamma})$ définie comme une fonction de ϕ et de $\dot{\gamma}$.

Trouver la relation qui donne la viscosité $\eta(\phi, \dot{\gamma})$ comme une fonction des paramètres des variables structurales est la difficulté principale dans plusieurs modèles phénoménologiques pour les comportements non newtoniens

Dans la littérature, les équations phénoménologiques proposées s'écrivent sous la forme :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})f(\dot{\gamma}) \quad (110)$$

où $f(\dot{\gamma})$ est une *fonction de structure* dépendante de $\dot{\gamma}$. dont la détermination présente encore des difficultés.

Ces difficultés sont éliminées en utilisant deux méthodes théoriques que nous allons exposer dans les paragraphes suivants :

METHODE N° 1

Définition de la valeur d'équilibre $\lambda(\phi, \dot{\gamma})$ comme un écart normalisé d'un paramètre de structure $k(\phi, \dot{\gamma})$.

Cette méthode découle directement des résultats obtenus par notre nouvelle approche théorique des propriétés rhéologiques stationnaires des milieux dispersés.

En effet, la viscosité structurale stationnaire $\eta(\phi)$ est donnée par la relation fonctionnelle exacte (102) contenant la valeur d'équilibre . $\lambda_{\text{éq}}(\phi, \dot{\gamma}) = \exp(-\theta)$

En conséquence, on peut garder au modèle son caractère général, en introduisant un autre paramètre de structure $k(\phi, \dot{\gamma})$ par la relation suivante :

$$\lambda_{\text{éq}}(\phi, \dot{\gamma}) = \frac{k - k_{\infty}}{k_0 - k_{\infty}} \quad (111)$$

où $k_0 = k(\phi, 0)$ et $k_{\infty} = k(\phi, \infty)$ sont respectivement les valeurs limites de k pour $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ et $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. En utilisant la relation (111) dans l'équation (102), on obtient la loi de viscosité cherchée soit :

$$\eta(\phi) = \eta_F (1 - k\phi)^{-n} \quad (112)$$

avec les définitions suivantes :

η_F est la viscosité du fluide suspendant.

$$\eta_0 = \eta_F (1 - k_0 \phi)^{-n} \quad (113)$$

$$\eta_\infty = \eta_F (1 - k_\infty \phi)^{-n} \quad (114)$$

ce qui donne la valeur du paramètre χ en fonction des grandeurs structurales soit :

$$\chi = \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \right)^{1/n} = \frac{1 - k_0 \phi}{1 - k_\infty \phi} \quad (115)$$

On observe bien comme il se doit, d'après la relation (112), que $k(\phi, \dot{\gamma})$ est la **viscosité effective intrinsèque**, dont l'inverse peut être considéré comme une fraction volumique de packing : $\phi_p = \phi_p(\phi, \dot{\gamma})$ soit :

$$k(\phi, \dot{\gamma}) = \frac{1}{\phi_p} \quad (116)$$

En utilisant la relation (116) dans l'équation (112), la loi de viscosité s'écrit :

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_p(\phi, \dot{\gamma})} \right]^{-n} \quad (117)$$

Les valeurs limites de ϕ_p sont définies par l'équation (112) ce qui donne :

$$\phi_0 = \frac{1}{k_0} \quad \text{pour } \dot{\gamma} \rightarrow 0 ; \text{ et } \quad \phi_\infty = \frac{1}{k_\infty} \quad \text{pour } \dot{\gamma} \rightarrow \infty$$

On obtient les relations équivalentes suivantes pour la loi de viscosité (117) soient :

$$\eta_0 = \eta_F (1 - \phi / \phi_0)^{-n} \quad (118)$$

$$\eta_{\infty} = \eta_F (1 - \phi / \phi_{\infty})^{-n} \quad (119)$$

ce qui donne également la valeur du paramètre χ en fonction des grandeurs structurales soit :

$$\chi = \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} \right)^{1/n} = \frac{1 - \phi / \phi_0}{1 - \phi / \phi_{\infty}} \quad (120)$$

La relation (116) permet également une seconde définition de l'écart normalisé pour $\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi, \dot{\gamma})$ soit :

$$\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\phi, \dot{\gamma}) = \frac{\phi_p^{-1} - \phi_{\infty}^{-1}}{\phi_0^{-1} - \phi_{\infty}^{-1}} \quad (121)$$

METHODE N° 2

Définition d'une fraction volumique effective ϕ_{eff} pour toute la suspension.

Dans cette méthode élaborée par Quemada [6], on considère dans une première étape, la loi de viscosité (13) obtenue en appliquant le principe de dissipation minimale d'énergie soit :

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right]^{-n} \quad (122)$$

Dans une seconde étape, pour éviter les difficultés signalées dans la modélisation de la viscosité non newtonnienne, on considère que dans la relation (122) ϕ est en réalité, une fraction volumique effective $\phi_{eff} > \phi$ qui prend en compte la présence d'unités

structurales (le réseau, ou des agrégats de particules, avec du fluide immobilisé entre les particules). On écrit donc la loi de viscosité sous la forme suivante :

$$\eta(\phi) = \eta_F \left[1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m} \right]^{-n} \quad (123)$$

Ceci étant, il reste à trouver l'expression analytique de ϕ_{eff} pour obtenir une loi de viscosité bien adaptée.

Pour cela, supposons que le système est composé de $N_1 + N_2 + N_3 + \dots = N$ particules par unité de volume. Soit $N_m (1 < N_m \leq N)$ le nombre d'agrégats de m particules distribués de manière homogènes dans le volume. La taille des agrégats doit en principe contenir les informations significatives pour décrire la structure. Cependant, la caractérisation de la structure doit être effectuée par un nombre si possible réduit de variables structurales.

Comme exemple de telles variables, prenons **la fraction agrégée** à l'instant t définie par la relation suivante.

$$\lambda(t) = \sum_{m=2, N} \frac{mN_m}{N} = \frac{\phi_A}{\phi} \quad (124)$$

où ϕ_A est la fraction volumique des particules agrégées.

Cependant, une conséquence primaire de la formation des amas, est le changement de ϕ_A en une fraction volumique effective ϕ_{Aeff} qui inclus la quantité de fluide suspendant, immobilisée à l'intérieur des agrégats.

Nous devons prendre également en compte, une autre variable de structure $\alpha(t)$ définie par la relation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\phi_{Aeff}}{\phi_A} \quad (125)$$

En général, le paramètre $\alpha(t)$ reflète la dépendance par rapport à ϕ , de la distribution d'un agrégat (en dimension, forme, structure interne, et de toute évidence de la fraction volumique ϕ .)

D'une manière précise, si ϖ_m est la valeur moyenne de la fraction solide dans n'importe quel agrégats de particules, on obtient :

$$\alpha(t) = \frac{\left(\sum_{m=2,N} \frac{mN_m}{\varpi_m} \right)}{\sum_{m=2,N} mN_m} = \frac{\phi_{Aeff}}{\phi_A} \quad (126)$$

En conséquence, on peut définir **une fraction volumique effective** ϕ_{eff} pour toute la suspension par la relation suivante :

$$\phi_{eff} = \phi_1 + \phi_{Aeff} \quad (127)$$

où $\phi_1 = \phi - \phi_A$ est la fraction volumique des particules individuelles.

En utilisant les équations (124-127), on obtient donc l'expression suivante :

$$\phi_{eff} = \phi [1 + (\alpha - 1)\lambda(t)] \quad (128)$$

avec

$$\alpha(t) = \frac{\phi_{Aeff}}{\phi \lambda(t)} \quad (129)$$

La fraction agrégée est régie par l'équation cinétique (24) soit

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1-\lambda}{\tau_A} - \frac{\lambda}{\tau_D} \quad (130)$$

avec la valeur d'équilibre donnée par (25) soit :

$$\lambda_{\text{éq}}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{(1+\theta)} \quad ; \quad \theta(\dot{\gamma} = (\tau_c \dot{\gamma})^p) : \quad (131)$$

La fraction volumique effective à l'équilibre s'écrit donc :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left[1 + (\alpha - 1) \lambda_{\text{éq}}(\dot{\gamma}) \right] \quad (132)$$

Cependant, nous allons souligner trois cas importants :

1° - Si ϖ_m a la même valeur ϖ_0 pour tous les agrégats (comme dans les systèmes concentrés) avec la valeur ϖ_0 proche de celle du packing maximum, alors $\phi_{A\text{eff}} = \frac{\phi_A}{\varpi_m}$ ce qui donne $\alpha = 1/\varpi_m$.

2° - Si le système est composé de particules individuelles très polydispersées, et pouvant ainsi former des agrégats très compacts (où les espaces vides entre les grosses particules , sont comblées par les petites) la valeur de ϖ_m est alors proche de l'unité quel que soit m , ce qui donne $\alpha = 1$ et $\phi_{\text{eff}} = \phi$.

3° - Si l'agrégat de m particules a une structure fractale $\varpi_m = m^{(D-3)/D}$ où D est la dimension fractale., on a également $\alpha = \text{Cte}$.

Pour les comportements non newtonniens, remplaçons la relation (132) dans l'équation (123) on obtient

$$\eta(\phi) = \eta_F (1 - k\phi)^{-n} \quad (133)$$

en posant :

$$k(\phi, \dot{\gamma}) = [1 + (\alpha - 1)\lambda_{\text{eq}}] / \phi_m \quad (134)$$

On observe bien comme il se doit, que $k(\phi, \dot{\gamma})$ est la viscosité effective intrinsèque, dont l'inverse est la fraction volumique de packing : $\phi_p = \phi_p(\phi, \dot{\gamma})$.

Les valeurs limites de ϕ_p sont définies par l'équation (134) ce qui donne :

$$\phi_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{\phi_m}{\alpha} \quad \text{pour } \dot{\gamma} \rightarrow 0 ; \text{ et } \quad \phi_\infty = \frac{1}{k_\infty} \quad \text{pour } \dot{\gamma} \rightarrow \infty$$

Si la relation (134) est exprimée en termes de ces valeurs limites, on obtient le résultat suivant soit ::

$$k(\phi, \dot{\gamma}) = k_\infty + (k_0 - k_\infty) \lambda_{\text{eq}}(\dot{\gamma}) \quad (135)$$

Nous retrouvons l'expression de l'écart normalisé qui est le point de départ de la première méthode

Nous venons donc de démontrer comment, sans aucune équation cinétique pour l'évolution du paramètre de structure $\lambda = \lambda(t, \phi, \dot{\gamma})$, le modèle dynamique non linéaire élaboré par Olatunji et al [34] conduit directement à la valeur d'équilibre $\lambda_{\text{eq}} = \lambda_{\text{eq}}(\phi, \dot{\gamma}) = \exp(-\theta)$. En définissant cette valeur d'équilibre comme un écart normalisé de la viscosité effective intrinsèque $k = k(\phi, \dot{\gamma})$, nous obtenons une viscosité structurale stationnaire $\eta = \eta(\phi, \dot{\gamma})$ bien adaptée pour décrire la viscosité non newtonienne des milieux dispersés.

L'équation générale (117) obtenue directement par notre approche théorique et par Krieger-Dougherty [7] et Quemada [5], est évocatrice des expressions obtenues pour les coefficients de transport dans la théorie des phénomènes critiques, avec n comme exposant critique.

L'équation (117) ajuste très bien les données expérimentales concernant les suspensions de particules rigides, en particulier, le cas des suspensions de particules de silicates qui se comportent comme des suspensions de sphères dures [48].

Une application importante de l'équation (117) concerne également la modélisation des propriétés rhéologiques des micro émulsions [49]. En effet, les micro émulsions sont des dispersions originales, stables du point de vue thermodynamique, transparentes, et très fluides.

La viscosité des micro émulsions est connue comme dépendant fortement des changements de structures. Dans ces milieux, les pics de viscosité sont observés aux voisinage de transitions de type percolation. Une équation de type (123) été utilisée pour modéliser les variations de viscosité dans un modèle bien déterminé où des variations de salinité induisent des changements de structure.

La formation d'amas de particules, la coalescence dans ces amas et l'apparence des structures bi - continues sont bien expliqués par ce modèle. Il est donc très intéressant de préciser les fondements théoriques de ce modèle, et d'évaluer les modifications qui peuvent être induites dans les interprétations des propriétés rhéologiques, à la lumière des résultats de notre nouvelle approche théorique.

La détection de la répulsion électrique entre les particules dispersées, permet d'écrire pour la viscosité des micro émulsions une loi de type (123) soit :

$$\eta = \eta_F \left[1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_{m0}} \right]^{-n} \quad (136)$$

avec

$$\phi_{eff} = \phi \left(1 + \frac{\lambda_D}{R} \right)^3 \quad (137)$$

$\phi_{m0} = \phi_m$ étant la fraction volumique d'empilement géométrique des particules avec par exemple $\phi_{m0} = 0.74$ pour un cristal cubique a face centrée.

D'une façon précise, la relation (136) avec une fraction volumique effective des micelles garnies (de rayon $R + \lambda_D$) comme des sphères dures, ces dernières ayant une fraction volumique d'empilement ϕ_{m0} .

Dans l'équation (137), λ_D est l'épaisseur de la double couche ionique de Debye, qui dépend de la salinité (S), et que l'on calcul par la relation suivante [49] ;

$$\lambda_D = \frac{\Gamma}{\sqrt{S}} \quad ; \quad \Gamma = 7,37 A(\text{gr}/100\text{ml})^{1/2}$$

L'évolution de la courbe de viscosité $\eta = \eta(S)$ en fonction de la salinité S est très complexe [49]. Ce comportement de la viscosité des micro émulsions est bien expliqué en tenant compte du fait que la fraction volumique ϕ croît avec la salinité à partir d'une valeur critique S_c .

En considérant l'équation (117) où la fraction volumique effective ϕ_{eff} est donnée d'une part par la relation (137), et d'autre part par la relation (132), on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{1}{\phi_{m0}} \left(1 + \frac{\lambda_D}{R} \right)^3 = k(\dot{\gamma}) = [k_\infty + (k_0 - k_\infty) \lambda_{eq}(\dot{\gamma})] \quad (138)$$

La relation (138) est très importante car elle relie les paramètres caractéristiques des propriétés rhéologiques des micro émulsions, à la viscosité effective intrinsèque $k(\dot{\gamma})$ permettant de décrire le comportement non newtonien de ces milieux.

Nous observons avec satisfaction, que la relation (138) donne les caractéristiques des micro émulsions en fonction de la fraction agrégée à l'équilibre dont l'expression analytique exacte (108) soit $\lambda_{eq}(\dot{\gamma}) = \exp[-(\tau_c \dot{\gamma})^p]$ est obtenue par notre nouvelle approche théorique.

En conséquence, les trois paramètres k_0 , k_∞ , et τ_c , peuvent être utilisés pour la caractérisation rhéologique des micro émulsions.

III- VARIATION DU TEMPS DE RETARD A L'AGREGATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

Généralisation de l'équation empirique de Hofrichter et al [20]

Hofrichter et al [20] ont montré que le temps de retard à l'agrégation de la déoxy-HbS t_d , dépend de la température T , de la concentration initiale totale c , de la solubilité c_e à l'équilibre, où la solubilité est prise égale à la concentration de déoxy-HbS dans *la solution*, après sédimentation du polymère par ultracentrifugation.

La dépendance de t_d par rapport à la température et à la concentration a été caractérisée par Hofrichter et al [20] à l'aide d'une équation empirique de la forme :

$$\frac{1}{t_d} = \gamma S^n \quad (139)$$

avec

$$S = \frac{c}{c_e} \quad (140)$$

et γ une constante expérimentale.

Par analogie au processus de cristallisation ou de condensation, le rapport S est désigné sous le nom de rapport de supersaturation.

Le nombre entier positif n dans l'équation (139), représente le nombre de monomères dans le noyau critique. En effet, la théorie de nucléation homogène proposée par Hofrichter et al [20] indique qu'il y a deux événements cinétiques séparés ; une étape de nucléation, très lente au cours de laquelle le noyau croît par adition progressive de monomères pour former le noyau critique de taille n .

Lorsque le noyau critique est formé, la polymérisation s'effectue alors suivant un processus autocatalytique. La dépendance explicite du temps de retard t_d par rapport à la température absolue T , et le calcul théorique du nombre n , sont reportés dans les travaux de Kowalczykowski et al [16]. Notons simplement ici, que Mullin [53] a démontré que la

différence d'énergie libre ΔG_c entre un agrégat solide et le soluté en solution atteint une valeur maximale pour la valeur n , soit :

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT \log S)^2} \quad (141)$$

où σ est la tension interfaciale, v le volume molaire, k la constante de Boltzman, et T la température absolue.

Ainsi, il existe une barrière d'énergie libre initiale pour la nucléation avant la phase de croissance autocatalytique du polymère de déox-HbS. La vitesse J de l'état stationnaire de nucléation, peut être exprimée sous la forme d'une loi de type Arrhénius soit :

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (142)$$

Ce qui donne en utilisant la relation (141) dans (142) :

$$J = A \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\log S)^2}\right) \quad (143)$$

On peut donc calculer la taille n approximative du noyau critique par la relation suivante :

$$n = \frac{d \log J}{d \log c} \quad (144)$$

L'équation (143) ne prédit pas explicitement le temps de retard t_d à l'agrégation. Cependant, si l'on considère que ce temps est essentiellement le temps requis pour la nucléation, c'est à dire l'apparition du noyau critique de taille n , on peut écrire que t_d est proportionnel à l'inverse de J . Il en résulte que :

$$\log(t_d) = C \frac{\sigma^3}{T^3 (\log S)^2} \quad (145)$$

C est la constante de proportionnalité.

La relation (143) indique que la courbe représentative de $\log(t_d)$ en fonction de $(\log S)^{-2}$ est une droite. On notera également comme déjà indiqué, la dépendance explicite de t_d par rapport à la température absolue T .

Nous allons maintenant obtenir une généralisation de l'équation empirique établie par Hofrichter et al [20], en utilisant les résultats de notre nouvelle approche théorique pour les propriétés rhéologiques stationnaires du gel de la déoxy-HbS.

Pour cela, notons que la fréquence de croissance intrinsèque $\alpha(x)$ dépendant du facteur de contrôle x est un paramètre du modèle dynamique non linéaire élaboré par Olatunji et al [34]. En conséquence, en prenant $x = S = c/c_e$ comme variable de contrôle, l'hypothèse de Easton [41] donne directement la loi d'évolution de $\alpha(S)$ sous la forme suivante :

$$\alpha(S) = \alpha_\infty [1 - (1 - \delta)\lambda_{\text{éq}}(S)]^{-n} \quad (146)$$

avec

$$\delta = \left(\frac{\alpha_\infty}{\alpha_0} \right)^{1/n} \quad (147)$$

$$\lambda_{\text{éq}}(S) = \exp(-S) \quad (148)$$

$\lambda_{\text{éq}}(S)$ étant la valeur d'équilibre du paramètre de structure dépendante du temps soit : $\lambda = \lambda(t, S)$ La valeur d'équilibre étant obtenue dans notre modèle théorique sans utiliser aucune équation cinétique particulière.

Nous poursuivons la modélisation théorique en notant que, la relation entre la fréquence de croissance intrinsèque $\alpha(S)$ et le temps de retard à l'agégation t_d , s'écrit d'après Olatunji et al [34] :

$$\frac{1}{t_d} = K\alpha(S) \quad (149)$$

où K est une constante expérimentale définie par la relation suivante :

$$K = \frac{A_0}{A_\infty(1+\nu)^{(1+1/\nu)}} \quad (150)$$

où ν est un paramètre positif, A_0 et A_∞ représentent respectivement l'absorbance mesurée en turbidité à l'instant $t = 0$ et à la limite $t \rightarrow \infty$. Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le Tableau I suivant les concentrations de la déoxy-HbS.

Finalement, en utilisant la relation (173) dans (176), on obtient l'équation générale recherchée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{t_d} = K\alpha_\infty [1 - (1 - \delta)\exp(-S)]^{-n} \quad (151)$$

On observe de toute évidence $1/t_d$ en fonction de S est une courbe généralisée de type Verhulst [35] et par conséquent, une sigmoïde. Ainsi donc, la loi proposée par Hofrichter et al [20] est réellement empirique.

Ceci étant, considérons les approximations suivantes qui méritent une attention particulière.

* $\lambda_{\text{éq}}(S) = \frac{1}{1+S}$: Ceci représente le développement de $\frac{1}{\exp(S)}$ limité au premier ordre en

S

* Si $\delta \gg 1$, on peut écrire : $\alpha(S) = \alpha_\infty \left[1 + \frac{\delta}{1+S}\right]^{-n}$

* Si $\frac{\delta}{1+S} \gg 1$, on obtient : $\alpha(S) = \alpha_\infty \left[\frac{\delta}{1+S}\right]^{-n}$

* $S \gg 1$ on obtient : $\alpha(S) = \alpha_\infty (\delta)^{-n} S^n \quad (152)$

Finalement, en utilisant (152) dans la relation (149), on obtient l'équation empirique de Hofricter et al [20] soit :

$$\frac{1}{t_d} = K\alpha_0 S^n \quad (153)$$

En comparant les relations (139) et (153) on trouve l'expression de la constante expérimentale γ soit :

$$\gamma = K\alpha_0 \quad (154)$$

IV- VARIATION DU MODULE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

Généralisation de l'équation empirique de Gabriel et al [25]

En prenant également comme variable de contrôle le rapport de supersaturation S , nous écrivons l'équation empirique de Gabriel et al [25] sous la forme suivante :

$$G(S) = a S^m \quad (155)$$

En utilisant les résultats de notre nouvelle approche théorique, la relation (96) donne directement :

$$G(S) = G_\infty [1 - (1 - \kappa)\lambda_{\acute{e}q}(S)]^{-m} : \quad (156)$$

avec

$$\kappa = \left(\frac{G_\infty}{G_0} \right)^{1/m} \quad (157)$$

$\lambda_{\acute{e}q}(S)$ étant toujours défini par la relation (148). On observe que la forme fonctionnelle exacte de $G(S)$ est également une fonction généralisée de type Verhulst [35].

En conséquence, l'équation empirique de Gabriel et al [25] peut être obtenue en utilisant les approximations effectuées au paragraphe précédent. Cependant nous pouvons directement utiliser ici la relation (101) donnant la fréquence de croissance intrinsèque en fonction du module élastique $G(S)$ soit :

$$\alpha(S) = \frac{\eta(S)}{\rho} \left[1 + \frac{4p\rho G(S)}{\eta^2(S)} \right]^{1/2} \quad (158)$$

On observe immédiatement que si $4p\rho G(S)/\eta^2(S) \gg 1$, on obtient directement la relation suivante :

$$G(S) = \frac{1}{4p} \alpha^2(S) \quad (159)$$

En utilisant l'expression approchée (152) de $\alpha(S)$, on obtient l'équation suivante ::

$$G(S) = \frac{\rho}{4p} \alpha_\infty^2 S^{2n} \quad (160)$$

ce qui conduit à l'équation empirique de Gabriel et al [25], soit :

$$G(S) = a S^m \quad (161)$$

en posant :

$$m = 2n \quad ; \quad a = \frac{\rho \alpha_\infty^2}{4p} \quad (162)$$

On observe avec satisfaction, que le paramètre expérimentale a fait intervenir comme il se doit le moment d'inertie de la molécule.

V- MODELISATION DE LA VISCO-ELASTICITE ET DE LA THIXOTROPIE

Introduction aux propriétés rhéologiques non stationnaires

En réalité, nous avons affaire ici à des **propriétés rhéologiques non stationnaires**.

Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, ayant obtenu des formes fonctionnelles exactes pour les coefficients rhéologiques $\eta(\dot{\lambda})$, $G(\dot{\lambda})$, et $\tau(\dot{\lambda})$, il est intéressant de tester la validité de notre nouvelle approche théorique, en résolvant l'équation de Maxwell (32) donnant l'évolution de la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ pour les trois cas suivants :

- Relaxation de la contrainte de cisaillement
- Formation de la contrainte de cisaillement
- Etude des courbes d'hystérésis.

Pour cela, nous rappelons ici les relations fonctionnelles exactes obtenues pour ces coefficients rhéologiques ::

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} \left[1 - (1 - \chi) \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) \right]^{-n} \quad (163)$$

avec

$$\chi = \left(\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} \right)^{1/n} \quad (164)$$

$$G(\dot{\gamma}) = G_{\infty} \left[1 - (1 - \kappa) \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) \right]^{-m} \quad (165)$$

avec

$$\kappa = \left(\frac{G_{\infty}}{G_0} \right)^{1/m} \quad (166)$$

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_{\infty} \left[1 - (1 - \zeta) \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) \right]^{-\ell} \quad (167)$$

avec

$$\zeta = \left(\frac{\tau_{\infty}}{\tau_0} \right)^{1/\ell} \quad (168)$$

Pour décrire les propriétés non linéaires de ces systèmes telles que la visco élasticité et la thixotropie, il suffit de résoudre l'équation de Maxwell (32) soit :

$$\frac{1}{G(\lambda)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(\lambda)} = \dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda) \dot{\gamma}(t) \quad (169)$$

Cette équation d'évolution de la contrainte $\sigma(t)$ est donc associée à l'équation d'évolution du paramètre de structure $\lambda(t, \phi, \dot{\gamma})$.

Le modèle dynamique non linéaire élaboré par Olatunji et al [34] est **auto cohérent**

L'équation d'évolution de $\lambda(t)$ ne nécessite aucune recherche particulière. Nous écrivons

tout simplement d'après Easton [41] que $\lambda(t)$ est solution d'une équation différentielle de premier ordre de type (57) soit :

$$\frac{\dot{\lambda}}{\lambda} = \mu\omega \left[1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_f} \right)^{1/\mu} \right] \quad (170)$$

qui admet la solution générale suivante :

$$\lambda(t) = \lambda_f(\dot{\gamma}) \left[1 - (1 - \xi) \exp(-\omega t) \right]^{-\mu} \quad (171)$$

avec

$$\xi = \left[\frac{\lambda_f}{\lambda_i} \right]^{1/\mu} \quad (172)$$

où $\lambda_i = \lambda(0)$ est la valeur de λ à l'instant $t = 0$, et $\lambda_f = \lambda_{\text{éq}}(\dot{\gamma})$ la valeur exacte définie par l'équation (108), ω est la fréquence de relaxation du système.

A ce stade de la modélisation, il est intéressant de noter qu'une forme utile approchée de (147) s'obtient par linéarisation ($\mu = -1$) ce qui donne:

$$\lambda(t) = \lambda_f + (\lambda_i - \lambda_f) \exp(-\omega t) \quad (173)$$

avec $\lambda_f = \lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma})$, nous notons avec satisfaction, que la solution (173) n'est rien d'autre que la solution obtenue par Quemada [5,6] en utilisant l'équation (28).

En conséquence, sans vouloir polémiquer sur les tentatives effectuées par d'autres auteurs [pour introduire un autre paramètre de structure dans les coefficients rhéologiques de base], nous observons de toute évidence que seul le paramètre de structure $\lambda = \lambda(t, \dot{\gamma})$ introduit par Quemada [5,6], possède une base théorique rigoureuse, et une interprétation physique précise. En effet, comme nous le savons, le paramètre λ est sans dimension tel que la valeur d'équilibre $\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) = 1$; (lorsque les particules sont complètement agrégées) et $\lambda_{\dot{\epsilon}q}(\dot{\gamma}) = 0$; (lorsque les particules sont complètement désagrégées).

Ainsi donc, si l'on tient compte des résultats de notre nouvelle approche théorique à savoir :

1° - des formes fonctionnelles exactes pour les coefficients $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$;

2° - l'équation cinétique adaptée (170) découlant du modèle dynamique non linéaire [34] ;

on peut admettre que le modèle élaboré par Quemada [5,6] est très cohérent, ce qui permet de déterminer l'évolution de la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ par deux méthodes différentes ; la méthode analytique et la méthode numérique de simulation.

En effet, quand elle existe, la solution analytique de l'équation d'état du fluide, doit être préférée à toute solution numérique directe car elle fournit une solution juste et généralement de calcul plus rapide que les autres méthodes d'intégration.

Les méthodes numériques doivent être utilisées si on ne peut pas intégrer analytiquement l'équation d'état. Dans le cadre de la modélisation, nous allons décrire les deux méthodes dans les paragraphes suivants :

VI – METHODE ANALYTIQUE

La solution générale de l'équation de Maxwell (169) s'écrit:

$$\sigma(t) = \sigma_y + (\sigma_0 - \sigma_y) \exp[-F(t,0)] + \int_0^t G(s) \exp[-F(t,s)] [\dot{\gamma}(s) + \tau(s) \ddot{\gamma}(s)] ds \quad (174)$$

avec

$$F(t,s) = \int_s^t [G(t')/\eta(t')] dt' \quad (175)$$

Comparant cette solution avec les équations $\sigma = \sigma(t)$ de type intégrales découlant des théories de la visco-élasticité non linéaire, il est très utile de noter que la fonction $G(t) \exp[-F(t,s)]$ joue le rôle d'une fonction mémoire.

En effet, si le rapport $\left(\frac{\eta(t)}{G(t)} = \tau_M\right)$, τ_M étant le temps de Maxwell est constant, on retrouve le résultat de la visco-élasticité linéaire soit :

$$\sigma(t) = \eta \dot{\gamma} [1 - \exp(-t/\tau_M)] \quad (176)$$

De plus, cette forme $G(t) \exp[-F(t,s)]$ est évocatrice des expressions proposées par plusieurs auteurs ; par exemple Maeister [50] a proposé une fonction mémoire que l'on peut écrire sous la forme générale suivante :

$$m[t,s,II(s)] = \sum_{p=1,N} G_p \exp \left[- \int_s^t M[t_p,II(s)] ds \right] \quad (177)$$

où $II(t)$ est le second invariant du tenseur de vitesse de déformation, et τ_p un spectre de temps de relaxation.

Comme autre exemple d'application de notre nouvelle approche théorique, nous allons donner les expressions de $\sigma(t)$ pour la formation de la contrainte et pour la relaxation de la contrainte.

Notons tout d'abord que pour le paramètre $\theta(\dot{\gamma}) = (\tau_c \dot{\gamma})^P$, une variation arbitraire de $\dot{\gamma}(t)$ ne peut être autorisée. Par exemple, un cisaillement périodique peut être appliqué sans pour autant produire aucun effet de destruction si la fréquence est assez élevée.

En conséquence, la dépendance de $\theta(\dot{\gamma})$ par rapport à $\dot{\gamma}(t)$ obtenues dans les conditions stationnaires peut être utilisée seulement dans deux cas particuliers.

1° - La fonction $\dot{\gamma}(t)$ est un échelon rectangulaire.

Cette fonction est utilisée dans les expériences de formation et de relaxation de la contrainte avec un cisaillement $\dot{\gamma}_1$ constant.

a) - Formation de la contrainte

On écrit la fonction $\dot{\gamma}(t)$ sous la forme suivante.

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_1 H(t)$$

où $H(t)$ est la fonction échelon unité de Heaviside soit :

$$H(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t > 0 \\ 0 & \text{si } t < 0 \end{cases}$$

b) - Relaxation de la contrainte

On écrit la fonction $\dot{\gamma}(t)$ sous la forme suivante.

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_1 [1 - H(t)]$$

2° - La fonction $\dot{\gamma}(t)$ est un échelon triangulaire.

Cette fonction est utilisée pour l'étude des courbes d'hystérésis. En effet, la fonction doit être assez lente pour que la solution quasi statique soit jugée valable. Ainsi, pour l'étude des courbes d'hystérésis, on prend les échelons triangulaires avec $\dot{\gamma}(t)$ croissant linéairement avec la vitesse $\ddot{\gamma}(t) = \beta = \text{Cste}$ jusqu'à la valeur maximum $\dot{\gamma}_m$ atteinte à $t = T$, puis décroissant à la même vitesse jusqu'à 0 à l'instant $t = 2T$.

A – RELAXATION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT

Nous allons maintenant étudier les courbes de relaxation de la contrainte de cisaillement après cessation de l'écoulement stationnaire. On considère l'équation de Maxwell suivante [51]:

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}_1 [1 - H(t)] \quad (178)$$

La solution de l'équation (178) s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 \exp[-F(t)] \quad (179)$$

où la fonction $F(t)$ est définie par la relation suivante :

$$F(t) = \int_0^t \frac{G(t')}{\eta(t')} dt' \quad (180)$$

La solution analytique $F(t)$ obtenue s'écrit : (ANNEXE C)

$$F(t) = -[\ln(\exp(-t/\tau_{MS}) + q(x - x_0))] \quad (181)$$

en posant :

$$\begin{cases} q = \left(\frac{a-b}{a}\right)^n \frac{1}{\omega \tau_{MS} (m-1)} \\ x(t) = (1 + a e^{-\omega t})^{-m-1} \quad ; \quad x_0 = x(0) \end{cases}$$

On obtient donc pour $\exp[-F(t)]$ la relation suivante :

$$\exp[-F(t)] = \exp(-t/\tau_{MS}) \exp[q(x - x_0)] \quad (182)$$

En conséquence, nous pouvons écrire finalement la fonction $\sigma(t)$ pour la relaxation de la contrainte de cisaillement, soit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 \exp(-t/\tau_{MS}) \exp[q(x - x_0)] \quad (183)$$

On observe comme il se doit, que la fonction obtenue vérifie les conditions aux limites à savoir ;

$$a) \quad \sigma(0) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 = \sigma_l$$

$$b) \quad \sigma(\infty) = \sigma_y$$

De plus , comme indiqué, cette fonction est très bien adaptée pour les ajustements aux données expérimentales. Cependant, il faut noter que notre approche théorique conduit à un nouveau résultat important : En effet contrairement aux travaux antérieurs [5,6] la valeur $m=1$ est interdite d'après notre relation (181) définissant la fonction $F(t)$. Cette situation découle directement sans aucun doute, du modèle empirique utilisé par ces auteurs pour le module élastique soit : $G(\lambda) = G_0 \lambda^m$.

Cependant, signalons qu'après ajustements aux données expérimentales pour le sang normal, les valeurs $m=2$ et $m=0,5$ ont été obtenues..

B – FORMATION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT

Pour la formation de la contrainte, on considèrera l'équation de Maxwell suivante [51]

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}_1 H(t) \quad (184)$$

La solution de l'équation (184) s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \int_0^t G(t') \exp[-(F(t) - F(s))] ds \quad (185)$$

Une étude analytique complète de cette solution donne le résultat suivant : (ANNEXE C)

$$\begin{aligned} \sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1 \left(1 + b e^{-\omega t}\right)^{-n} \left(1 + a e^{-\omega t}\right) \\ - \dot{\gamma}_1 \eta_1 \left(1 + b\right)^{-n} \left(1 + a\right) \exp[-F(t)] \end{aligned}$$

On observe comme il se doit, que la fonction $\sigma(t)$ vérifie bien les conditions aux limites.

$$a) \quad \text{si } t=0 \quad \sigma(0) = \sigma_y$$

En effet, on a $\exp[-F(0)] = 1$ et par définition ; $\eta_1 (1+b)^{-n} = \eta(0)$

$$b) \text{ si } t = \infty \quad \sigma(\infty) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1 = \sigma_l$$

En effet, on a $\exp[-F(\infty)] = 0$ et par définition ; $\eta_1 (1 + b e^{-\omega t})^{-n} \rightarrow \eta_1$

C – LES COURBES D'HYSTERESIS

Pour ces études, on utilisera l'équation générale de Maxwell (145) soit :

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda) \ddot{\gamma}(t) \quad (186)$$

Comme déjà indiqué, on prendra un cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ défini par un échelon triangulaire. Les réponses aux échelons se présentent sous forme de boucles (qui correspondent à un phénomène d'hystérésis) avec un croisement lorsque $\dot{\gamma}_m$ est assez élevé, ce qui correspond au cas de l'Overshoot des échelons rectangulaires, c'est à dire à la présence de thixotropie.

V2 – METHODE NUMERIQUE

Le modèle complet se résume à deux équations différentielles de premier ordre couplées où $\sigma(t)$ et $\lambda(t)$ sont les variables :

$$\begin{cases} \frac{d\sigma}{dt} = G(\lambda) \left[\dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda) \ddot{\gamma}(t) - \frac{\sigma}{\eta(\lambda)} \right] \\ \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\tau_R} (\lambda_{\text{éq}} - \lambda) \end{cases} \quad (187)$$

Pour résoudre le système d'équations (187) la méthode retenue est celle de Runge-Kutta. Elle s'applique à tous les systèmes différentielles de type $y' = f(y)$ où $y = [y_1(t), y_2(t), \dots, y_n(t)]$. L'erreur de troncature est estimée à chaque pas de calcul ; le pas d'intégration est ensuite géré : division du pas en cas d'erreur de troncature trop importante pour garantir une précision imposée ; augmentation du pas en cas d'erreur de troncature faible pour accélérer les calculs.

Si h est le pas d'intégration, les relations suivantes permettent de calculer le vecteur y_{n+1} à partir du vecteur d'état y_n (où y_n représente soit σ_n soit λ_n) et $f(t_n, y_n)$, représente soit $d\sigma/dt$, soit $d\lambda/dt$:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4] \quad (188)$$

$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_2 = hf(x_n + h/2, y_n + k_1/2) \quad (189)$$

$$k_3 = hf(x_n + h/2, y_n + k_2/2)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3)$$

Cette méthode précise et rapide apparaît ainsi particulièrement bien adaptée aux problèmes de modélisation en hémorhéologie non stationnaire.

V3 – RESULTATS DES CALCULS

L'étude des courbes d'hystérésis et la résolution de l'équation de Maxwell par la méthode de simulation directe, sortent du cadre de ce travail. Par contre, nous donnons (*ANNEXE C*), les résultats complets des calculs effectués par une méthode analytique originale.

Il est intéressant d'observer que la courbe de relaxation de la contrainte de cisaillement, $\sigma(t)$ donnée par l'équation (183) est une courbe décroissante en accord avec les données expérimentales.

La figure (3) indique la variation de $\sigma(t)/\sigma_l$, où $\sigma_l = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1$ est la solution stationnaire pour $t \rightarrow \infty$.

On observe que pour une faible valeur du cisaillement $\dot{\gamma}_1$, la courbe de formation de la contrainte de cisaillement indique un comportement visco-élastique linéaire classique. Pour des valeurs élevées de $\dot{\gamma}_1$, on obtient le maximum « Overshoot » bien connu et caractéristique de la réponse transitoire d'une classe étendue des systèmes de polymères concentrés [52].

THEORETICAL CURVES OF STRESS FORMATION $\sigma(t)/\sigma_0$

1 - Shear rate : 10 sec⁻¹

2- Shear rate : 1 sec⁻¹

3 - Shear rate : 0.01 sec⁻¹

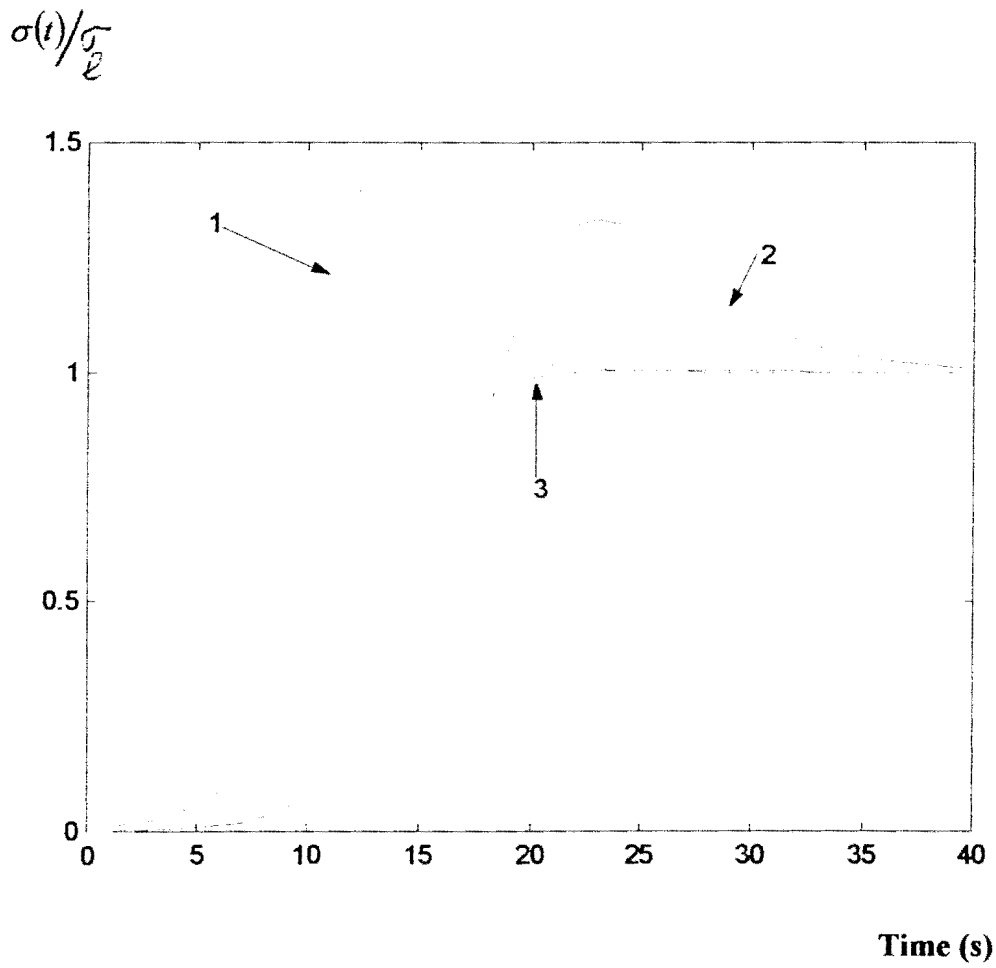


fig. 3

CONCLUSION

L'objectif de nos études théoriques, était la recherche d'un *modèle unifié* permettant de décrire les propriétés rhéologiques stationnaires, du gel de déoxy-HbS. Les résultats obtenus s'appliquent au cas des milieux dispersés concentrés [7,8,9].

En effet, il est maintenant unanimement admis que seul un modèle est capable de décrire correctement les caractéristiques microcirculatoires.

Dans ce travail, ce problème théorique important a été résolu de la manière suivante:

1°- Dans une première partie, nous avons tout d'abord rappelé les concepts de base en biorhéologie et les résultats des études antérieures afin de mieux situer le centre d'intérêt de nos travaux.

2°- Dans la deuxième partie, nous donnons les équations gouvernantes du modèle dynamique non linéaire proposé par Olatunji et al [33,34] pour décrire la cinétique d'agrégation des molécules de déoxy-HbS dans un cisaillement simple $\dot{\gamma}$.

Ce modèle dynamique est basé d'une part, sur des hypothèses physiques précises et sur des équations constitutives pour les coefficients cinétiques, et d'autre part, sur l'hypothèse fondamentale proposée par Quemada [5,6] pour la dépendance par rapport au temps de ces coefficients cinétiques, à savoir , la viscosité structurale $\eta(\lambda)$, le module élastique structural $G(\lambda)$, et le temps de retard structural $\tau(\lambda)$.

Dans ces relations, $\lambda = \lambda(t, \mathbf{x})$ est le paramètre de structure régi par une équation cinétique d'évolution, et \mathbf{x} un facteur de contrôle qui peut représenter la fraction volumique ϕ , l'hématocrite H, la température T, et de toute évidence le cisaillement constant $\dot{\gamma}$

Le modèle dynamique non linéaire proposé est *auto-cohérent* et l'équation cinétique d'évolution du paramètre de structure $\lambda(t, \mathbf{x})$ ne nécessite aucune recherche particulière.

L'équation obtenue pour l'évolution de la variable dynamique $Q(t)$ se ramène très aisément à l'équation différentielle déterministe de type Verhulst généralisé, couramment utilisée en

Biologie Mathématique [39]. En conséquence, la validité du modèle dynamique élaboré pour décrire un phénomène coopératif tel que l'agrégation des molécules de déoxy-HbS est clairement attestée. De plus, un résultat également remarquable, réside dans le fait que chaque paramètre du modèle dynamique, possède une signification biologique précise.

3°- Dans la troisième partie, nous avons reporté les résultats obtenus en ce qui concerne les *propriétés rhéologiques stationnaires* du gel de déoxy-HbS et en général pour les milieux dispersés concentrés. En effet, comme nous l'avons indiqué, il n'existe à notre connaissance dans la littérature, aucun *modèle unifié* conduisant à des *équations fonctionnelles exactes* pour l'évolution, en fonction de la variable de contrôle x , des grandeurs rhéologiques stationnaires $\eta(x)$, $G(x)$, et $\tau(x)$. Dans ce travail, ce problème théorique important a été correctement résolu .

La méthode utilisée est basée sur l'hypothèse fondamentale de Easton [41] en ce qui concerne l'évolution par rapport à une variable de contrôle x , des coefficients d'une équation différentielle non linéaire. Cependant, il convient de noter que ce résultat résulte également du caractère auto-cohérent du modèle dynamique non linéaire proposé par Olatunji et al [33,34], qui donne directement la valeur d'équilibre $\lambda_{eq}(x) = \exp(-\xi x)$ sans aucune recherche particulière pour l'équation d'évolution du paramètre de structure $\lambda(t,x)$. En conséquence :

a) - Si $x = \dot{\gamma}$, c'est à dire que si la variable de contrôle x ne dépend que du cisaillement constant $\dot{\gamma}$, nous obtenons les équations fonctionnelles exactes pour $\eta(\dot{\gamma})$ (81), $G(\dot{\gamma})$ (96), et $\tau(\dot{\gamma})$ (98). La relation donnant $\eta(\dot{\gamma})$ avec $n = 2$, est exactement celle obtenue par Quemada [5,8,9] par une autre approche théorique, basée sur l'hypothèse de dissipation minimale d'énergie .

Par contre, la relations (96) donnant $G(\dot{\gamma})$, et la relation (98) donnant $\tau(\dot{\gamma})$ sont nouvelles. On observe de toute évidence, une similarité mathématique entre ces trois équations fonctionnelles : En conséquence, nous avons donc effectivement obtenu le *modèle unifié* recherché.

b)- Si $x = \phi$, c'est à dire que si la variable de contrôle x ne dépend que de la fraction volumique ϕ , nous obtenons pour $\eta(\phi)$, l'équation fonctionnelle exacte (88). Cette équation

de type Krieger-Dougherty généralisé est nouvelle et intéressante, car elle indique un comportement rhéologique inhabituel, combinant avec satisfaction, les caractéristiques d'une loi exponentielle, et celle d'une loi de puissance.

Cependant, en utilisant des approximations adéquates, nous obtenons *très exactement* l'équation (95) de Krieger-Dougherty [7] ou l'équation obtenue par Quemada [5,8,9] avec $k_s \phi_m = 2$

4°- Dans la quatrième partie, nous avons utilisé notre nouvelle approche théorique pour quelques problèmes importants en biorhéologie.

a) - La modélisation du comportement non newtonien des biofluides

Trouver la relation qui donne la viscosité $\eta(\phi, \dot{\gamma})$ comme une fonction des paramètres des variables structurales est la difficulté principale dans plusieurs modèles phénoménologiques pour les comportements non newtoniens

Ces difficultés sont éliminées en utilisant une méthode qui découle directement de nos résultats théoriques.

En effet, en considérant la valeur d'équilibre $\lambda_{eq}(\phi, \dot{\gamma})$ comme un écart normalisée d'un paramètre de structure $k(\phi, \dot{\gamma})$ par la relation (111), on obtient pour la viscosité la relation (112) où $k(\phi, \dot{\gamma})$ est la **viscosité effective intrinsèque**, dont l'inverse peut être considéré comme une fraction volumique de packing : $\phi_p = \phi_p(\phi, \dot{\gamma})$.

On retrouve ainsi le résultat obtenu par Quemada [5,6] en introduisant dans son modèle de viscosité stationnaire, le concept d'une fraction volumique définie par la relation (132).

Finalement, en utilisant ces résultats, nous obtenons pour la première fois, l'équation (138) qui permet d'étudier correctement les caractéristiques des micro émulsions.

b) - Variation du temps de retard t_d en fonction de la concentration de déoxy-HbS

Si $x = S$, c'est à dire que si la variable de contrôle x ne dépend que du rapport de super saturation $S = c/c_e$, nous obtenons la relation fonctionnelle exacte (146) pour la fréquence

de croissance intrinsèque $\alpha(S)$, qui est directement liée par la relation (149) au temps de retard t_d à l'agrégation des molécules de déoxy-HbS. Nous obtenons ainsi une généralisation de la relation de Hofrichter et al [20].

Cependant en utilisant des approximations adéquates que nous avons précisé, nous retrouvons très exactement sous sa forme standard, la relation (139) de Hofrichter et al [20]

c)- Variation du module élastique en fonction de la concentration de déoxy-HbS

En utilisant directement la relation (165) donnant le module élastique $G(x)$ en fonction de la variable de contrôle x , nous obtenons l'équation d'évolution recherchée en prenant également $x = S$.

Cependant, en utilisant directement la fréquence de croissance intrinsèque donnée par la relation (101) et prenant en compte le coefficient de visco-élasticité, on retrouve l'équation d'évolution recherchée. ; et en particulier, après une simple approximation, on obtient sous sa forme standard, la relation empirique (155) de Gabriel et al [25].

d)- Modélisation de la visco-élasticité et de la thixotropie

En réalité, nous avons affaire ici à des propriétés rhéologiques non stationnaires. Cependant, ayant obtenu des relations fonctionnelles exactes pour les coefficients rhéologiques $\eta(\lambda)$, $G(\lambda)$ et $\tau(\lambda)$, il était devenu intéressant de résoudre l'équation de Maxwell (169) donnant l'évolution de contrainte $\sigma(t)$ pour trois cas importants à savoir :

- Formation de la contrainte de cisaillement
- Relaxation de la contrainte de cisaillement
- Etude des courbes d'hystérésis

Les résultats obtenus sont très satisfaisants, dans la mesure où ils confirment et précisent les résultats obtenus dans les travaux antérieurs [3,6, 53]

Les travaux théoriques relatifs à la recherche d'un *modèle unifié* sont très limités. Les résultats obtenus dans ce travail sont donc *nouveaux* et *importants* en ce qui concerne les propriétés rhéologiques stationnaires du gel de déoxy-HbS.

Comme nous l'avons observé, ces résultats peuvent être étendus à d'autres systèmes dispersés concentrés [7, 8, 9, 42- 46] ayant de nombreuses applications en Physique, en Chimie et en Biologie. Citons par exemple, le cas des micro émulsions qui sont des dispersions originales thermodynamiquement stables, transparentes et très fluides. Ces micro émulsions sont utilisées dans les applications suivantes :

- - la synthèse des colloïdes métalliques et les grains magnétiques pour les ferrofluides
- - la photochimie et la conversion d'énergie
- - la biotechnologie du sang artificiel (micro émulsions avec surfactants fluorés)
- - la fabrication des médicaments.

En conséquence, ce travail de recherche théorique mérite d'être poursuivi en particulier, en ce qui concerne les **propriétés rhéologiques non stationnaires du gel de la déoxy -HbS, et en général des milieux dispersés**. Cette étude très intéressante sort du cadre de ce travail. Cependant, les méthodes théoriques développées ont déjà montré la faisabilité de l'objectif assigné.

ANNEXE A

Solution analytique de l'équation dynamique [34]

L'équation différentielle ordinaire de type Riccati obtenue pour la fréquence d'agrégation $f(t)$ s'écrit:

$$\frac{df}{dt} = -\left[(1-s)f^2 + \mu f + \omega_0^2 \right] \quad (\text{A1})$$

Le problème consiste donc à résoudre (A1) en utilisant les conditions aux limites convenables. Pour cela, nous observons que, partant d'un état initial où aucun polymère ne s'est formé, leur fréquence ou probabilité de formation correspondant à $f(0) = f_0$ est donc maximale (état complètement désagrégé), et en conséquence on a une force de frottement d'intensité minimale.

Lorsque le temps s'écoule, nous admettons que le système se relaxe sous l'action du processus d'agrégation avec une constante de temps caractéristique. Au cours de ce processus, les molécules de déoxy-HbS s'agglutinent entre elles, l'espace intramoléculaire se réduit au fur et à mesure donnant lieu à une gêne stérique croissante. La fin de formation du gel de déoxy-HbS se traduit donc par $f(\infty) = 0$ (état complètement agrégé) et en conséquence, une force de frottement d'intensité maximale. Cet état correspond de toute évidence à un état stationnaire stable.

Pour résoudre l'équation dynamique (A1) nous allons donc procéder comme suit:

1) - Recherche des solutions stationnaires ζ_1 et ζ_2 de l'équation de Riccati

Les solutions stationnaires de l'équation (A1) sont obtenues en posant $df/dt = 0$, ce qui donne une équation du second degré en f :

$$\left[(1-s)f^2 + \mu f + \omega_0^2 \right] = 0 \quad (\text{A2})$$

Le discriminant de l'équation (A2) s'écrit:

$$\Delta = \mu^2 - 4(1-s)\omega_0^2 \quad (\text{A3})$$

Si $\Delta \geq 0$, on peut écrire:

$$\sqrt{\Delta} = \pm \mu \delta$$

En posant:

$$\delta = \left[1 - \frac{4(1-s)\omega_0^2}{\mu^2} \right]^{1/2} \geq 0 \quad (\text{A4})$$

Lorsque ces conditions sont satisfaites, les deux solutions stationnaires recherchées s'écrivent sous la forme:

$$\zeta_1 = \frac{-\mu}{2(1-s)}(1-\delta) \quad (\text{A5})$$

$$\zeta_2 = \frac{-\mu}{2(1-s)}(1+\delta) \quad (\text{A6})$$

2) - Recherche de la solution dynamique $f(t)$ de l'équation de Riccati

L'équation de Riccati (A1) est une équation à variables séparables.

$$\frac{df}{[(1-s)f^2 + \mu f + \omega_0^2]} = \frac{df}{Q(f)} = -dt$$

La décomposition en éléments simples de la fraction $1/Q(f)$ donne:

$$\frac{1}{Q(f)} = \frac{A_1}{f - \zeta_1} + \frac{A_2}{f - \zeta_2}$$

avec

$$A_1 = \frac{1}{Q'(\zeta_1)} \quad ; \quad A_2 = \frac{1}{Q'(\zeta_2)}$$

on a:

$$Q'(\zeta_1) = 2(1-s)\zeta_1 + \mu = \mu\delta$$

$$Q'(\zeta_2) = 2(1-s)\zeta_2 + \mu = -\mu\delta$$

L'équation à variables séparées s'écrit donc sous la forme:

$$\left[\frac{1}{f - \zeta_1} - \frac{1}{f - \zeta_2} \right] df = -\alpha dt \quad (\text{A7})$$

En posant $\alpha = \mu \delta$

l'intégration de l'équation (A7) est immédiate , ce qui donne:

$$\frac{f - \zeta_1}{f - \zeta_2} = C \exp(-\alpha t) \quad (\text{A8})$$

où C est une constante arbitraire .

En utilisant la condition initiale $f(0) = f_0$, on obtient

$$C = \frac{f_0 - \zeta_1}{f_0 - \zeta_2} \quad (\text{A9})$$

En utilisant (A9), l'équation (A8) s'écrit:

$$\frac{f - \zeta_1}{f - \zeta_2} = \frac{f_0 - \zeta_1}{f_0 - \zeta_2} \exp(-\alpha t) \quad (\text{A10})$$

De toute évidence, les constantes ζ_1 et ζ_2 ont la dimension d'une fréquence. D'une manière précise, ce sont des grandeur strictement positives ou nulles. En conséquence, la condition de compatibilité s'écrit d'après (A5) et (A6) : $s = p + 1$ où p est une constante réelle et positive.

On obtient:

$$\begin{cases} \zeta_1 = \frac{\mu}{2p}(1-\delta) & \text{(A11)} \\ \zeta_2 = \frac{\mu}{2p}(1+\delta) & \text{(A12)} \end{cases}$$

avec une expression utile pour le coefficient de visco-élasticité stationnaire δ soit :

$$\delta = \left[1 + \frac{4p\omega_0^2}{\mu^2} \right]^{1/2} = \left[1 + \frac{4p\rho G}{\eta^2} \right]^{1/2} > 1 \quad \text{(A13)}$$

Cependant, comme $\delta > 1$, ceci implique directement une condition nécessaire et suffisante pour la solution stationnaire ζ_1 à savoir

$$\zeta_1 = 0 \quad \text{(A14)}$$

En conséquence, la solution analytique $f(t)$ vérifiant les conditions aux limites convenables est obtenue en prenant la forme réduite de l'équation (A10) soit:

$$\frac{f}{f - \zeta_2} = \frac{f_0}{f_0 - \zeta_2} \exp(-\alpha t) \quad \text{(A15)}$$

En résolvant l'équation (A15) par rapport à $f(t)$ on obtient la solution dynamique sous la forme:

$$f(t) = \frac{\zeta_2 l \exp(-\alpha t)}{1 + l \exp(-\alpha t)} \quad (\text{A16})$$

où l est une constante positive définie par la relation suivante :

$$l = \frac{f_0}{\zeta_2 - f_0} > 0 \quad (\text{A17})$$

Par définition on a:

$$\nu = \frac{2p\delta}{1+\delta} \quad ; \quad \alpha = \mu\delta \quad (\text{A18})$$

En utilisant ces paramètres on obtient $\zeta_2 = \alpha / \nu$, ce qui permet d'écrire finalement $f(t)$ sous la forme donnée dans le texte, soit:

$$f(t) = \frac{(\alpha l / \nu) \exp(-\alpha t)}{1 + l \exp(-\alpha t)} \quad (\text{A19})$$

ANNEXE B

Autre méthode de résolution de l'équation dynamique

Méthode d'un flot dans R^2

Mettons l'équation dynamique non linéaire sous la forme d'un flot dans R^2 en posant:

$$x = Q \quad \text{et} \quad y = \dot{x} = \dot{Q}$$

On a le flot:

$$\begin{cases} \dot{x} = y & \text{(B1)} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{y} = -\mu y + s \frac{y^2}{x} - \omega_0^2 x & \text{(B2)} \end{cases}$$

avec $s = p+1$

Des équations (B1) et (B2), on a tire:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{y}{s \frac{y^2}{x} - \mu y - \omega_0^2 x} \quad \text{(B3)}$$

ce que nous écrivons également sous la forme

$$\frac{dx}{dy} = \frac{xy}{sy^2 - \mu xy - \omega_0^2 x^2} \quad \text{(B4)}$$

L'expression (B4) supprime la singularité à l'origine . En passant de (B3) à (B4), on n'a rien changé mathématiquement, mais la réalité physique du problème change car (B4) peut laisser croire que

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = xy$$

ce qui est faux.

Si on prend une nouvelle variable indépendante τ telle que :

$$\tau = \int_0^t \frac{dt}{x}$$

notre système devient

$$\begin{cases} \dot{x}(\tau) = xy \\ \dot{y}(\tau) = -\mu xy + sy^2 - \omega_0^2 x^2 \end{cases}$$

Utilisons la transformation $(x, y) \rightarrow (x, f = y/x)$

On obtient:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{xdy - ydx}{x^2 dx}$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{df} = \frac{x^2 dx}{xdy - ydx} = \frac{xdx}{dy - fdx} = \frac{xX_m(x, y)}{Y_m(x, y) - fX_m(x, y)}$$

$$\begin{cases} X_m(x, y) = x^2 X_m(1, f) \\ Y_m(x, y) = x^2 Y_m(1, f) \end{cases}$$

avec $X_m(1, f) = f = y/x$; et $Y_m(1, f) = -\mu f + sf^2 - \omega_0^2$

on peut écrire que:

$$\frac{dx}{df} = \frac{xX_m(1, f)}{Y_m(1, f) - fX_m(1, f)} = xZ(f)$$

on obtient :

$$\text{Log}[x(f)] = \int_0^f Z(u) du + cte$$

Posons:

$$I = \int_0^f Z(u) du = \int_0^f \frac{u}{[pu^2 - \eta u - G]} du = \int_0^f \frac{P(u)}{H(u)} du$$

où $p = s - 1$ est une constante réelle et positive

Et mettons $Z(f)$ sous la forme :

$$Z(f) = \frac{a_1}{(f - \zeta_1)} + \frac{a_2}{(f - \zeta_2)}$$

On a, pour les coefficients a_1 , et a_2 les relations suivantes:

$$a_1 = \frac{\delta - 1}{2p\delta} = \frac{1}{\xi}$$

$$a_2 = \frac{1 + \delta}{2p\delta} = \frac{1}{\nu}$$

Les solutions ζ_1 et ζ_2 ont pour expressions:

$$\zeta_1 = -\frac{\alpha}{\xi}$$

$$\zeta_2 = \frac{\alpha}{\nu}$$

Après cette décomposition en éléments simples l'intégration est immédiate; on obtient:

$$I = \text{Log} \left[C (f - \zeta_1)^{1/\xi} (f - \zeta_2)^{1/\nu} \right]$$

Comme $I = \text{Log}[x(f)]$, la solution cherchée s'écrit sous la forme paramétrique suivante:

$$\begin{cases} x(f) = K \left(1 - \frac{f}{\zeta_1} \right)^{1/\xi} \left(1 - \frac{f}{\zeta_2} \right)^{1/\nu} \\ y(f) = fx(f) \end{cases}$$

où:

$$\nu = \frac{2p\delta}{1+\delta} \quad ; \quad \xi = \frac{2p\delta}{\delta-1}$$

Ces résultats montrent que seule la solution finie pour $\delta = 1$ est physiquement acceptable:

elle correspond à la fréquence $\zeta_2 = \eta(1+\delta)/2p\delta$

Pour $t \rightarrow \infty$, $f = f_\infty$ et $x(f_\infty) = K = x_\infty$, on obtient :

$$\begin{cases} x(f) = x_\infty \left[1 - \frac{f}{\zeta_2} \right]^{1/\nu} \\ y(f) = fx(f) \end{cases} \quad (B5)$$

Des relations (B5) on tire finalement en résolvant par rapport à f :

$$\left[\frac{x}{x_\infty} \right]^\nu = 1 - \left[\frac{f}{\zeta_2} \right]$$

$$f = \zeta_2 \left[1 - \left(\frac{x}{x_\infty} \right)^\nu \right]$$

Comme $x/x_\infty = A/A_\infty$ et $\zeta_2 = \alpha/\nu$, on a :

$$f = \frac{\alpha}{\nu} \left[1 - \left(\frac{Q}{Q_\infty} \right)^\nu \right] = \frac{\dot{Q}}{Q} \quad (B6)$$

Nous retrouvons donc, la solution obtenue par la méthode utilisée dans l'annexe A

ANNEXE C

Solutions analytiques de l'équation de Maxwell, pour la formation et la relaxation de la contrainte de cisaillement

On considère l'équation de Maxwell (32) pour l'évolution de la contrainte de cisaillement, $\alpha(t)$ soit :

$$\frac{1}{G(\lambda)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(\lambda)} = \dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda) \ddot{\gamma}(t) \quad (C1)$$

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'évolution de la contrainte $\alpha(t)$ peut être déterminée par deux méthodes différentes : La méthode analytique et la méthode numérique de simulation.

Nous allons considérer en détail ici, les solutions analytiques pour la formation et la relaxation de la contrainte de cisaillement. En effet, quand elle existe, la solution analytique de l'équation d'état du fluide, doit être préférée à toute solution numérique directe car elle fournit une solution juste et généralement de calcul plus rapide que les autres méthodes d'intégration.

:

I – METHODE ANALYTIQUE

A – RELAXATION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT

Nous allons maintenant étudier les courbes de relaxation de la contrainte de cisaillement après cessation de l'écoulement stationnaire. On considère l'équation de Maxwell suivante [51]:

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}_1 [1 - H(t)] \quad (C2)$$

Dans ces conditions, nous prenons dans l'équation (149) de $\lambda(t)$;

$$\lambda_i = \lambda_{\dot{\gamma}}(\dot{\gamma}) = \exp(-\theta_1) \quad ; \quad \lambda_f = 1$$

où la valeur de $\theta_1 = (\tau_c \dot{\gamma}_1)^D$ provient de l'écoulement stationnaire avec la valeur $\gamma = \dot{\gamma}_1$ donc

$$\lambda(t) = 1 + (1 - \lambda_{\dot{e}q}) \exp(-\omega t) \quad (\text{C3})$$

La solution de l'équation (C2) s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 \exp[-F(t)] \quad (\text{C4})$$

où la fonction $F(t)$ est définie par la relation suivante :

$$F(t) = \int_0^t \frac{G(t')}{\eta(t')} dt' \quad (\text{C5})$$

En utilisant les relations fonctionnelles exactes, découlant de notre nouvelle approche théorique, on obtient :

$$F(t) = \frac{1}{\tau_M} \int_0^t \frac{[1 - (1 - \chi)\lambda(t')]^n}{[1 - (1 - \kappa)\lambda(t')]^m} dt' \quad (\text{C6})$$

$$\tau_M = \frac{\eta_\infty}{G_\infty} \quad (\text{C7})$$

où τ_M est le temps de relaxation de Maxwell.

On obtient une forme très utile des fonctions $\eta(t)$ et $G(t)$ en introduisant explicitement l'expression (149) du paramètre de structure $\lambda(t)$ dépendant du temps. On obtient :

$$G(t) = G(\dot{\gamma}) \left(1 + a e^{-\omega t}\right)^{-m} \quad (\text{C8})$$

avec

$$a = (\lambda_i - \lambda_{\acute{e}q})(\kappa - 1) \left[\frac{G(\dot{\gamma})}{G_\infty} \right]^{1/m}, \quad (C9)$$

On obtient de la même manière :

$$\eta(t) = \eta(\dot{\gamma}) (1 + b e^{-\omega t})^{-n} \quad (C10)$$

avec

$$b = (\lambda_i - \lambda_{\acute{e}q})(\chi - 1) \left[\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_\infty} \right]^{1/n} \quad (C11)$$

En utilisant les relations (C8) et (C10) on obtient :

$$F(t) = \frac{1}{\tau_{MS}} \int_0^t \frac{(1 + b e^{-\omega t'})^n}{(1 + a e^{-\omega t'})^m} dt' \quad (C12)$$

on observe que τ_{MS} est évocatrice du temps de relaxation de Maxwell et dépend comme il se doit de celui-ci d'après les relations (139) et (141).

Pour obtenir une expression analytique explicite de la fonction $F(t)$, faisons le changement

de variable : $u = 1 + b e^{-\omega t}$; on obtient :

$$F(u) = -\frac{1}{\omega \tau_{MS}} \int_{1+b}^u \frac{u^n}{(u-1)(\alpha + \beta u)^m} du \quad (C13)$$

avec : $\alpha = 1 - a/b$; $\beta = a/b$

La décomposition en éléments simples de la fonction à intégrer , permet d'écrire $F(u)$ sous la forme :

$$F(u) = -\frac{1}{\omega\tau_{MS}} \left[A \int_{a+b}^u \frac{du}{(u-1)} + B \int_{a+b}^u \frac{du}{(\alpha + \beta u)^m} \right] \quad (C14)$$

$$\text{avec } A = \frac{1}{(\alpha + \beta)^m} = 1 \quad ; \quad B = \frac{a^{m-1}}{b} (a-b)^m \quad (C15)$$

En faisant un second changement de variable $v = \alpha + \beta u$, on obtient après de simples calculs, l'expression de $F(t)$ sous la forme suivante :

$$F(t) = -\frac{1}{\omega\tau_{MS}} \left[\ln(\exp(-A\omega t)) - \frac{B}{\beta(m-1)} (x - x_0) \right] \quad (C16)$$

en posant, pour simplifier l'écriture :

$$x(t) = (1 + a \exp(-\omega t))^{1/k} \quad ; \quad k = \frac{1}{1-m} \quad ; \quad x_0 = x(0) \quad (C17)$$

Finalement, en remplaçant les coefficients A et B par leurs expressions (C15), on obtient :

$$F(t) = -[\ln(\exp(-t/\tau_{MS})) + q(x - x_0)] \quad (C18)$$

en posant :

$$q = \frac{a^{m-1}}{(m-1)\omega\tau_{MS}} \quad (C19)$$

On obtient donc pour $\exp[-F(t)]$ la relation suivante :

$$\exp[-F(t)] = \exp(-t/\tau_{MS}) \exp[q(x - x_0)] \quad (C20)$$

En conséquence, nous pouvons écrire finalement la fonction $\sigma(t)$ pour la relaxation de la contrainte de cisaillement, soit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 \exp(-t/\tau_{MS}) \exp[q(x - x_0)] \quad (\text{C21})$$

On observe comme il se doit, que la fonction obtenue vérifie les conditions aux limites à savoir ;

$$a) \quad \sigma(0) = \sigma_y + \eta_1 \dot{\gamma}_1 = \sigma_l$$

$$b) \quad \sigma(\infty) = \sigma_y$$

B – FORMATION DE LA CONTRAINTE DE CISAILLEMENT

Comme nous l'avons indiqué, on utilisera un échelon rectangulaire. Dans ce cas, $\dot{\gamma}(t)$ se réduit à une fonction delta de Dirac, ce qui donnera une très courte réponse transitoire qui sera masquée par la dynamique de l'instrument de mesure. En conséquence, pour la formation de la contrainte, on considèrera l'équation de Maxwell suivante :

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}_1 H(t) \quad (\text{C22})$$

La solution de l'équation (C2) s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \int_0^t G(t') \exp[-(F(t) - F(t'))] dt' \quad (\text{C23})$$

Ecrivons cette équation sous la forme équivalente suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \exp[-F(t)] \int_0^t \eta(t') \left(\frac{G(t')}{\eta(t')} \right) \exp[F(t')] dt' \quad (\text{C24})$$

On observe que dans l'équation (C24), l'intégrale est de la forme :

$$I_1 = \int_0^t X(t') \frac{dY(t')}{dt'} \quad (C25)$$

en posant $X(t) = \eta(t)$; $Y(t) = \exp[F(t)]$

Une intégration par parties donne :

$$I_1 = \eta(t) \exp[F(t)] - \eta(0) - I_2 \quad (C26)$$

en posant

$$I_2 = \int_0^t \exp[F(t')] \frac{d\eta(t')}{dt'} \quad (C27)$$

En utilisant les relations (C24) et (C26), la fonction $\sigma(t)$ pour la formation de la contrainte de cisaillement s'écrit :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta(t) - \dot{\gamma}_1 \eta(0) \exp[-F(t)] - \dot{\gamma}_1 \exp[-F(t)] I_2 \quad (C28)$$

Ceci étant , la fonction $\exp[-F(t)]$ est rapidement décroissante et, quelque soit le résultat du calcul de l'intégrale I_2 , on peut considérer que la contribution la plus importante à la variation de $\sigma(t)$ provient du terme $\dot{\gamma}_1 \eta(t)$.

En conséquence, nous allons utiliser une méthode de perturbation en écrivant l'équation (C28) sous la forme suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta(t) [1 + \varphi(t)] + A \exp[-F(t)] \quad (C29)$$

où A est une constante , et $\varphi(t)$ une fonction définie strictement positive et non nulle. La constante A et la fonction $\varphi(t)$ seront déterminées par les conditions aux limites habituelles vérifiées par $\sigma(t)$ soient :

$$\begin{cases} \sigma(0) = \sigma_y \\ \sigma(\infty) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1 = \sigma_l \end{cases} \quad (C30)$$

Par définition on a :

$$\eta(t) = \eta_1 \left(1 + b e^{-\omega t}\right)^{-n} ; \eta(0) = \eta_1 (1 + b)^{-n} \text{ et } \eta(\infty) = \eta_1 \quad (C31)$$

En utilisant les relations (C29) , C(30) et (C31), on obtient.

$$a) \quad \sigma(\mathbf{0}) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1 [\mathbf{1} + \varphi(\mathbf{0})] + A \exp[-F(\mathbf{0})] = \sigma_y$$

d'où l'on tire ;

$$A = -\dot{\gamma}_1 \eta_1 [\mathbf{1} + \varphi(\mathbf{0})] \quad \text{car} \quad \exp[-F(\mathbf{0})] = 1$$

$$b) \quad \sigma(\infty) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1 [\mathbf{1} + \varphi(\infty)] = \sigma_l \quad \text{car} \quad \exp[-F(\infty)] = 0$$

En conséquence, la fonction $\varphi(t)$ doit vérifier les conditions suivantes.

* $\varphi(\mathbf{0}) = a(\dot{\gamma})$ où $a(\dot{\gamma})$ est une constante positive caractéristique du système

En conséquence, on prendra pour $a(\dot{\gamma})$ la constante intervenant dans l'expression du module élastique et définie par la relation (C9).

* $\varphi(\infty) = 0$

Ces résultats indiquent clairement, que la fonction analytique la plus simple vérifiant ces conditions s'écrit :

$$\varphi(t) = a(\dot{\gamma}) e^{-\omega t} \quad (\text{C32})$$

La fonction $\sigma(t)$ pour la formation de la contrainte s'écrit finalement sous la forme suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_y + \dot{\gamma}_1 \eta_1(t) \left[\mathbf{1} + a e^{-\omega t} \right] - \dot{\gamma}_1 \eta_1(\mathbf{0})(1+a) \exp[-F(t)] \quad (\text{C33})$$

D'après (C31), une forme équivalente utile de l'équation (C33) s'écrit.

$$\sigma(t) = \sigma_y + \frac{\dot{\gamma}_1 \eta_1}{(1 + b e^{-\omega t})^n} \left(\mathbf{1} + a e^{-\omega t} \right) - \frac{\dot{\gamma}_1 \eta_1}{(1 + b)^n} (1 + a) \exp[-F(t)] \quad (\text{C34})$$

Du point de vue pratique, on observe que la fonction $\Phi(t)$ définie par la relation suivante

$$\Phi(t) = \frac{\dot{\gamma}_1 \eta_1}{(1 + b e^{-\omega t})^n} \left(\mathbf{1} + a e^{-\omega t} \right) \quad (\text{C35})$$

représente la contribution la plus importante à la variation de $\sigma(t)$. De plus, cette fonction est caractéristique des milieux visco-élastique et élasto-thixotrope. En effet, cette fonction présente un maximum au temps t^* défini par la relation suivante :

$$t^* = \frac{1}{\omega} \ln Q \quad ; \quad Q = \frac{ab(n-1)}{(a-nb)} \quad (\text{C36})$$

Par contre, si les paramètres du modèle sont tels que $\frac{d\Phi}{dt} > 0$, on obtient une évolution visco-élastique classique.

Il est intéressant de noter que notre modèle théorique, montre doré et déjà, l'influence du cisaillement $\dot{\gamma}_1$ qui est un (*coefficient multiplicateur dans la relation C35*), sur l'amplitude de l'overshoot qui est une caractéristique essentielle des effets de thixotropie.

C – LES COURBES D'HYSTERESIS

Pour ces études, on utilisera l'équation générale de Maxwell (145) soit :

$$\frac{1}{G(t)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta(t)} = \dot{\gamma}(t) + \tau(\lambda) \ddot{\gamma}(t) \quad (\text{C37})$$

Comme déjà indiqué, on prendra un cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ défini par un échelon triangulaire. Les réponses aux échelons se présentent sous forme de boucles (qui correspondent à un phénomène d'hystérésis) avec un croisement lorsque $\dot{\gamma}_m$ est assez élevé, ce qui correspond au cas de l'Overshoot des échelons rectangulaires, c'est à dire à la présence de thixotropie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] STOLTZ , J. F. Hémorhéologie et Agrégation Erythrocytaire
Edition Médicale Internationale , Paris (1986)
- [2] QUEMADA , D. Techniques Avancées en Hémorhéologie
DPIC-INPL (Nancy), pp, 132-156 (1983)
- [3] JOLY , M. La Rhéologie Fondamentale
J. Bioph. et Med.Nucl. ,4, (1980) 133
- [4] PERSOZ , B . Introduction à l'étude de la rhéologie
Edition PIL , Paris (1976)
- [5] QUEMADA , D. Towards a Unified Model of Elasto-Thixotropy of Biofluids.
Biorheology ., 21 (1984) 423
- [6] QUEMADA,D in Rheological Modelling :Thermodynamical and Statistical
Approches (: J.Casas-Vasquez ; D. JOU : Eds), 1990, Springer-Verlag.
- [7] KRIEGER , I. M . and DOUGERTY , T .J. Some Problems in Theory of
colloids
Trans . Soc . Rheol .,3 (1959) 137
- [8] QUEMADA , D . Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum
Energy Dissipation Principle I A viscosity Concentration Relationship
Rheol . Acta .,17 (1978) 82
- [9] QUEMADA , D . Rheology of Concentrated Dispersed Systems
II A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows
Rheol . Acta .,17 (1978) 632

- [10] BIRD , R . B . , ARMSTRONG , R . C . , and HASSAGER , O . Dynamics of Polymeric Fluid . Vol 11 , Wiley (1987)
- [11] WAJCMAN , H . L'hémoglobine , PUF , Paris (1980)
- [12] WAJCMAN , H . , et LABIE , D . Aspects Actuels de la biologie de la drépanocytose . Revue Générale , Masson Paris (1987) 568
- [13] INGRAM , V . M . A Specific Chemical Difference Between the Globin of Normal Human and Sickle Cell Anemia Hemoglobin
Nature , 178 , (1956) 792
- [14] BOOCKCHIM , R . M . , and NAGEL , R . L .
In "Sickle Cell Disease" Eds Abramson, H., Bertles, J. F. (1973) 140
- [15] MALFA , R . , and STEINHARDT , J . A temperature-dependent latent period in the aggregation of sickle cell deoxyhemoglobin
Biochem. Biophys. Res. Comm. , 59 (1974) 887
- [16] KOWALCZYKOWSKI , S . , and STEINHARDT , J . Kinetics of hemoglobin S gelation followed by continuously sensitive low-shear viscosity : Change in viscosity and volume on aggregation
J. Mol. Biol. , 115 (1977) 201
- [17] MOFFAT , K . and GIBSON , Q.H. The rate of polymerization and depolymerization of sickle cell hemoglobin.
Biochem. Biophys. Res. Comm. , 61 (1974) 237
- [18] MAGDOFF , F.B., POILLON, W.N. and LI, T.I. Thermodynamic studies of polymerization of deoxygenated sickle cell hemoglobin
Proc. Natl. Acad. Sci. USA. , 73 (1976) 990

- [19] ROSS, P.D., HOFRICHTER, J., and EATON, W. A
Calorimetric and Optical characterization of sickle cell hemoglobin gelation .
J. Mol . Biol ., 96 (1975) 239
- [20] HOFRICHTER, J., ROSS, P.D., and EATON, W. A.
Kinetics and Mechanism of deoxyhemoglobin S gelation . A new approach
to understanding sickle cell disease.
Proc . Natl . Acad . Sci . USA , 71 (1974) 4864
- [21] POYART, C., BOHN,E.,BURSAUX,E., and GESNON,P.
Détermination du temps de retard d'agrégation de la déoxy-hémoglobine S en
tampon phosphate concentré.
Nouv . Rev . Fr . Hématol . , 23 (1981) 17
- [22] DANISH, E.H., HARRIS, J.W, MOORE,C.R. and KRIEGER, J.M.
Rheological Studies of Deoxyhemoglobin S.
J. Mol . Biol . , 421 (191978) 421
- [23] HARRIS, J. W., and BENSUSAN, H. B. The kinetics of sol - gel
transformation of deoxyhemoglobin S by continuous monitoring of viscosity
J. Lab . Clin . Med . , 86 (1980) 564
- [24] WILSON, S. M., and MAKINEN, M. W. Electron Microscope Study of the
Kinetics of the Fiber to Crystal Transition of Sickle Cell Hemoglobin
Proc . Natl . Acad . Sci . USA , 77 (1980) 944
- [25] GABRIEL, D. A., SMITH, L. A., and JOHNSON, C. S. Elastic Properties of
Deoxyhemoglobin S .
Arch . Biochem . Biophys . , 211 (1981) 774

- [26] WENGER, G. D., and BALCERZAK, S. P. Viscosimetric and Spectrophotometric Measurements of Hemoglobin S Polymerization Kinetics
Blood., 63 (1984) 897
- [27] FERRONE, F.A., HOFRICHTER, J. and EATON, W. A.
Kinetics of Sickle Cell Hemoglobin Polymerization
Part I -Studies Using Temperature-Jump and Laser photolysé Technics
J. Mol. Biol. , 183 (1985) 591
- [28] FERRONE, F.A., HOFRICHTER, J. and EATON, W. A.
Kinetics of Sickle Cell Hemoglobin Polymerization
Part II- A Double Nucleation Mechanism
J. Mol. Biol. , 183 (1985) 611
- [29] HOFRICHTER, J. Kinetics of Sickle Cell Hemoglobin Polymerization
Part III- Nucleation Rate Determined from Stochastic Fluctuations in
Polymerization Progress Curves
J. Mol. Biol. , 189 (1985) 553
- [30] SZABO, A . Fluctuations in the Polymerization of Sickle Cell Hemoglobin :
A Simple Analytic Model
J. Mol. Biol. , 199 (1988) 539
- [31] DEJARDIN, J. L. , and OLATUNJI, L .O.
Modèle Mathématique de la Cinétique d'Agrégation de la Déoxyhémo-globin S
J. Biophys. Bioméca., 9 (1975) 75
- [32] OLATUNJI, L.O. et DEJARDIN, J.L.
Sickle cell hemoglobin polymerization – Mathematical modeling of the kinetic
progress curves.
Clinical hemorheology., Vol 7, N° 3 (1987) 394

- [33] OLATUNJI, L.O.
Nonlinear Dynamics of Sickle Cell Hemoglobin Polymerization
Biorheology., 26 (1989) 543
- [34] HOUNSOUNOU, O. K..
Dynamique stochastique non-linéaire . Application à la dynamique de polymérisation des molécules de la déoxy-hémoglobine S couplées de manière aléatoire.
Thèse de Doctorat (Physique Théorique) Université Nationale du Bénin
N° UNB/DSM/PM/98/01/01
- [35] VERHULST, P. F. Notice sur la loi que suit la population dans son accroissement *Corr. Math. Phys.*, 10 (1938) 113
- [36] VOLTERRA , V. Population growth, equilibria and extinction under specified breeding conditions : A development and extension of the logistic curve
Human ; Biol. 10 (1938), 1-11
- [37] FREEDMAN , H. " Deterministic Mathematical Models in Population Ecology " Pure and Applied Mathematics Vol 57 (1980) Marcel Dekker Inc.
- [38] JOLIVET, E. Introduction aux Modèles Mathématiques en Biologie
Edition Masson Paris (1983)
- [39] HALLAM, T. G. Population Dynamics in a Homogeneous Environment
In *Biomathematics*. Vol 17 Mathematical Ecology . Hallam, T.G. and Levin S Eds . Springer- Verlag ,Heidelberg (1986)
- [40] TONNELAT, J. – Biophysique Tome II – Propriétés hydrodynamiques et optiques des macromolécules biologiques en solution.- Masson- Paris (1979)
- [41] EASTON, D. M. Exponentiated Exponential Model (Gompertz kinetics) of Na⁺ and K⁺ Conductance Change in Squid Giant Axon .
Biophys. J., 22 (1978) 15

- [42] WILLIAMS, R. C. Concerted formation of the gel of hemoglobin S
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 70 (1973) 1506
- [43] EDELSTEIN, S. J., TELFORD, J. N., and CREPEAU, R. H.
Studies of the fibers of hemoglobin S
Proceeding of the First National Symposium on Sickle Cell Disease (1974)
- [44] BLATZ, P. and TOBOLSKI, A. V. Note on the kinetics of systems
manifesting simultaneous polymerization and depolymerization phenomenon
J. Chem. Phys., 49 (1945) 77
- [45] PEYRELASSE, J., and BONED, C. Conductivity, Dielectric relaxation,
and Viscosity of ternary Microemulsions. The role of the experimental path
and the point of view of percolation theory.
Phys. Rev. A, 41 (1990) 938
- [46] GIDLEY, M. J., and BULPIN, P. V.
Aggregation of Amylose in Aqueous Systems
Macromolecules., 22 (1989) 341-346
- [47] PEREZ-MADRID, A., RUBI, J.M., and BEDEAUX, D..
Motion of a sphere through a fluid in stationary homogeneous flow
Physica. A 163 (1990) 778-790
- [48] KRUIJF, C. G., Von LERSEL, E. M., VRIJ, A., and RUSSEL, W. B.
Hard sphere colloidal dispersions – A viscosity as a function of shear rate and
volume fraction.
J. Chem. Phys. 83 (1985) 4717-4725
- [49] QUEMADA, D.
Rheological Modelling of Microemulsions.
Journal of Theoretical and Applied Mechanics. Special Issue (1985) 201-237

- [50] MEISTER, B. J.
An Integral Constitutive Equation Based on Molecular Network Theory.
Trans.Soc.Rheol. 15 (1971) 63-87
- [51] QUEMADA , D , and DROZ, R . Blood viscoelasticity and thixotropy
from stress formation and relaxation measurements .
Biorheology., 20 (1983) 635
- [52] QUEMADA , D
An overview of recent results in the rheology of concentrated colloidal
dispersions
Prog.Colloid. Polymer.Sci. Vol. 79 (1989) 112-119
- [53] MULLIN, J. W.
Cristallization, Buterworths, (1972), London.