

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie chimique**

**Option : Génie de la formulation**

**Effet de sel monovalent (NaCl) sur le comportement  
rhéologique des solutions de xanthane en système dilué**

Présenté par :

M<sup>me</sup> ARBAOUI Maroua

M<sup>elle</sup> DJILANI Soumia

Encadré par :

M<sup>me</sup> REBIHA Mounia

M<sup>elle</sup> BOULHAYA Imene

Année universitaire 2015/2016

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A celle qui porte un cœur plein de tendresse et d'amour, à  
ma chère mère.*

*A mon père, qui m'a soutenu durant ma vie.*

*A mes chères frères Amine, Toufik et Yazid.*

*A ma chère sœur Yamina.*

*A ma belle sœur Djamila et sa petite fille adorée Rahil.*

*A tous mes amis, et surtout mon binôme Maroua.*

*A toute ma famille.*

*Merci désormais chacun à leur façon*

*DJILANI Soumia*

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*Mon ange Ranime*

*A celle qui porte un cœur plein de tendresse et d'amour, à  
ma chère mère.*

*A mon père, qui m'a soutenu durant ces années.*

*A mes chères soeurs Safaa, Raouia .*

*A ma grand-mère Saida*

*A mon mari Rafik qui m'a aidé durant cette dernière  
année*

*A tous mes amis, et surtout mon binôme Soumia.*

*A toute ma famille.*

*Merci désormais chacun à leur façon*

*ARBAOUI Maroua*

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة تأثير الملح على السلوك الريولوجي للكزنتان، للقيام بتجاربنا و للحد من عدد التجارب اخترنا منهجية تصميم التجارب .  
وقد سمح توظيف الريولوجيا لمحاليلنا من التعرف على نوعين اثنين من الاختبارات، وهي اختبار اللزوجة المطاطية الذي يقيس لناقوة محلولنا ، و منحنيات التدفق.  
التحليل الإحصائي لنتائج النمذجة مرضية ، مما يسمح لنا أن نعتمد على دراسة تأثير العوامل المختلفة .  
وقد وجد أن الملح هو المسؤول عن التغيير المتعلق بتكوين هيكل كزنتان ، التي يجري كثف على مواقع الأيونية منه .

## الكلمات المفتاحية

دراسة الخواص الريولوجية ، البوليمر " كزنتان " توظيف الريولوجيا ، والنمذجة والتصميم التجريبي .

## Résumé

Ce mémoire consiste à étudier l'effet de sel sur le comportement rhéologique de xanthane , Pour mener à bien nos expériences et pouvoir réduire le nombre d'essai à réaliser, nous avons choisi la méthodologie des plans d'expériences.

La caractérisation rhéologique de nos solutions nous a permis de cerner deux tests, à savoir le test de viscoélasticité qui mesure la rigidité de nos solutions au repos, et les courbes d'écoulement.

L'analyse statistique des résultats de la modélisation obtenus est satisfaisante, nous permettant de nous fier à l'étude d'effet des différents facteurs.

Il a été trouvé que le sel est responsable du changement conformationnel de la structure de xanthane, en s'adsorbant sur les sites anioniques de ce dernier.

## Mots clés

Rhéologie, polymère « xanthane », caractérisation rhéologique, modélisation, plan d'expérience.

## Abstract

This memory is to study the effect of salt on the rheological behavior of xanthan To carry our experiences and to reduce the number of test to perform, we chose the methodology of design of experiments.

The rheological characterization of our solutions has allowed us to identify two tests, namely the viscoelasticity test that measures the strength of our solutions at rest, and the flow curves.

Statistical analysis of the modeling results is satisfactory, allowing us to rely on the study of effect of different factors. It has been found that the salt is responsible for the conformational change of the xanthan structure, by being adsorbed on the anionic sites there of.

**Keywords**

Rheology, polymer "Xanthan" rheological characterization, modeling, experimental design.

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>01</b>
------------------------------------	-----------

### **CHAPITRE 1: LA GOMME XANTHANE**

1.1 Introduction .....	02
1.2 Gomme xanthane .....	02
1.3 Origine du xanthane .....	02
1.4 Mode de fabrication.....	03
1.5 Structure chimique .....	03
1.6 Propriétés de la gomme xanthane .....	05
1.7 Application .....	06

### **CHAPITRE 2 : LES PLANS D'EXPERIENCES**

2.1 Définition d'un plan d'expérience.....	08
2.1.1 Notion d'espace expérimental .....	08
2.1.2 Notion de surface de réponse .....	10
2.2 Vocabulaire de base des plans d'expérience.....	11
2.3 Types de plans d'expériences .....	12
2.3.1 Plans factoriels.....	12
2.3.1.1 Plan factoriel à 2 niveaux .....	12
2.4 Intérêts des plans d'expériences.....	14
2.5 Principaux avantages des plans d'expériences.....	14
2.6 Conclusion.....	15

### **CHAPITRE 3 : LA RHEOLOGIE**

3.1 Introduction.....	16
3.2 Propriétés rhéologiques des polymères .....	16
3.3 les différentes modèles de viscosité .....	17
3.3.1 Modèle Newtonien .....	17
3.3.2 Modèle Pseudo-plastique.....	18
3.3.2.1 Loi de puissance .....	18

3.3.2.2	Modèle de Sisko .....	19
3.3.2.3	Loi de Carreau .....	20
3.3.2.4	Modèle d'Ellis .....	21
3.3.2.5	Modèle de Cross .....	21
3.3.3	Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant .....	22
3.4	La viscoélasticité.....	22
3.4.1	Viscoélasticité linéaire .....	22
3.4.2	Paramètres complexes .....	23

## **CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES**

4.1	Matière première .....	25
4.2	Matériels et méthodes.....	25
4.2.1	Matériels .....	25
4.2.1	Méthodes .....	26
4.2.1.1	Méthodes de planification expérimentale.....	26
4.2.1.2	Méthodes de préparation des solutions.....	27
4.2.1.1	Méthode de caractérisation.....	29

## **CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

5.1	Matrice de réponses .....	34
5.2	Modélisation en surface de réponse .....	37
5.2.1	Analyse statistique des résultats .....	38
5.2.1.1	Tableaux de l'analyse de la variance « ANOVA » .....	39
5.2.1.2	Estimation des paramètres des modèles .....	41
5.2.1.3	Etude d'effet .....	42

<b>COCLUSION GENERALE</b> .....	47
---------------------------------	----

## **APPENDICE**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE**

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE 1 : LA GOMME XANTHANE

<b>Tableau 1.1 :</b> Applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane .....	7
--	---

### CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES

<b>Tableau 4.1:</b> la matrice d'expériences déduite du plan adopté dans cette étude.....	27
<b>Tableau 4.2 :</b> les résultats des volumes prélevés des solutions xanthane et NaCl.....	30
<b>Tableau 4.3 :</b> les valeurs de la turbidité mesurée .....	31

### Chapitre 5 : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Tableau 5.1:</b> Matrice de réponses retenues.....	37
<b>Tableau 5.2 :</b> Tableau d'ANOVA pour la turbidité.....	39
<b>Tableau 5.3 :</b> Tableau d'ANOVA pour l'indice de consistance.....	39
<b>Tableau 5.4 :</b> Tableau d'ANOVA pour la viscosité infinie.....	40
<b>Tableau 5.5 :</b> Tableau d'ANOVA pour le module de conservation $G'$ .....	40
<b>Tableau 5.6 :</b> Tableau d'ANOVA pour le module de perte $G''$ .....	41

## LISTE DES FIGURES

### CHPITRE 1 : LA COMME XANTHANE

<b>Figure 1.1:</b> Structure primaire de la gomme xanthane.....	4
<b>Figure 1.2:</b> Structure secondaire de la gomme xanthane a l'état solide.....	5

### CHAPITRE 2 : LES PLANS D'EXPERIENCES

<b>Figure 2.1 :</b> Le domaine de variation du facteur.....	8
<b>Figure 2.2 :</b> Espace expérimental.....	9
<b>Figure 2.3 :</b> Le point expérimentale.....	9
<b>Figure 2.4 :</b> Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.....	10
<b>Figure 2.5 :</b> Surface de réponses.....	11
<b>Figure 2.6 :</b> points expérimentaux d'un plan CCC pour $k = 2$ facteurs.....	13
<b>Figure 2.7 :</b> points expérimentaux d'un plan CCF pour $k = 2$ facteurs.....	13

### CHAPITRE 3 : LA RHEOLOGIE

<b>Figure 3.1 :</b> Evolution Typique de la viscosité.....	17
<b>Figure 3.2 :</b> Viscosité d'un liquide newtonien.....	18
<b>Figure 3.3 :</b> Loi de puissance.....	19
<b>Figure 3.4 :</b> Modèle de Sisko.....	20
<b>Figure 3.5 :</b> Modèle de Carreau.....	20
<b>Figure 3.6 :</b> Modèle d'Ellis.....	21
<b>Figure 3.7 :</b> Modèle de Cross.....	21
<b>Figure 3.8 :</b> courbe de viscoélasticité.....	23

### CHAPITRE 4 : METHODES ET MATERIELS

<b>Figure 4.1 :</b> courbe des modules de viscoélasticité en fonction de la déformation.....	31
<b>Figure 4.1 :</b> courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement qui représente le modèle de Sisko.....	33

### CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>Figure 5.1 :</b> Courbes de module de conservation $G'$ pour les essais 1, 2, 3, 4, 5 en fonction de la déformation.....	34
<b>Figure 5.2 :</b> Courbes de module de conservation $G'$ pour les essais 6, 7, 8, 9, 10, 11 en fonction de la déformation .....	35
<b>Figure 5.3 :</b> Courbes de module de perte $G''$ pour les essais 1, 2, 3, 4, 5 en fonction	

de la déformation.....	35
<b>Figure 5.4</b> : Courbes de module de perte $G''$ pour les essais 6, 7, 8, 9, 10, 11 en fonction de la déformation .....	36
<b>Figure 5.5</b> : Histogramme du coefficient de corrélation $R^2$ des différentes réponses....	38
<b>Figure 5.6</b> : Effet de la concentration du xanthane sur la turbidité des solutions à différentes concentrations de NaCl.....	43
<b>Figure 5.3</b> : Effet de la concentration du xanthane sur l'indice de consistance K des solutions à différentes concentrations de NaCl.....	44
<b>Figure 5.4</b> : Effet de la concentration du xanthane sur la viscosité infinie des solutions à différentes concentrations de NaCl.....	45
<b>Figure 5.5</b> : Effet de la concentration du xanthane sur le module de conservation $G'$ des solutions à différentes concentrations de NaCl.....	46
<b>Figure 5.6</b> : Effet de la concentration du xanthane sur le module de perte $G''$ des solutions à différentes concentrations de NaCl.....	46

## LISTE DES ABREVIATIONS

**pH** : Potentiel hydrogène.

**UV-VIS** : Spectroscopie ultraviolet-visible.

**Abs** : Absorbance.

**Tr**: Turbidité.

**R<sup>2</sup>**: Coefficient de détermination.

**Q<sup>2</sup>** : Coefficient de prédiction.

**PLS** : Partiel least square.

**BTP** : Bâtiments et travaux publics.

**CCC** : circumscribed central composite.

**CCF** : composite à faces centrées.

**SS** : le calcul des sommes de carrés.

**DF** : le calcul des degrés de liberté.

**MS** : le calcul des carrés moyens.

**F** : Distribution de Fisher.

**P** : probabilité.

**càd** : c'est-à-dire.



## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions *ALLAH*, qui nous a donné le courage et la patience.

Nos remerciements vont plus particulièrement à notre encadreur *M<sup>m</sup> REBIHA Mounia (MCB)*, pour nous avoir encadré dans ce travail de fin d'études, pour sa gentillesse et pour ses longues discussions, ses précieux conseils et son soutien.

Merci à la doctorante *M<sup>elle</sup> BOULHAYA Imene*, pour ces conseils avisés à la réalisation de ce travail.

Nos remerciements vont également à *Dr HADJSADOUK Abdelkader (MCA)* et professeur *ISSADI Rachid* pour leur bienveillance à notre égard qui nous ont permis de persévérer pour mener à bien ce master.

Nous remercions vivement les membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepté de juger ce modeste travail.

Nous exprimons nos gratitude à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail de loin ou de près.

Nos remerciements à tous les membres du département de la chimie industrielle.

## NOMENCLATURE

Symboles	Désignations	Unité
n	Nombre de monomères	/
x	Niveau du facteur	/
y	La réponse	/
${}^tXX,$	Matrice d'information	/
X	Matrice du modèle	/
F	Force d'animation du plateau	[N/m <sup>2</sup> ]
$\alpha$	Rayon du cercle du domaine	/
$\tau$	Contrainte de cisaillement	[Pa]
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	[s <sup>-1</sup> ]
p	le nombre de paramètres du modèle	/
u	Vecteur de la vitesse suivant l'axe X	[m/s]
v	Vecteur de la vitesse suivant l'axe Y	[m/s]
w	Vecteur de la vitesse suivant l'axe Z	[m/s]
K	Coefficient de proportionnalité	/
N	indice de pseudo-plasticité	/
$\lambda$	Constante de temps.	[s]
K	Indice de consistance	/
$\square_0$	Viscosité apparente à faible taux de cisaillement	[Pa.s]
$\eta_\infty$	viscosité apparente à cisaillement infini	[Pa.s]
n	Indice de loi de puissance.	/
$\tau_{1/2}$	taux de cisaillement à $\eta_0/2$	[Pa]
G'	Module de conservation	[Pa]
G''	Module de perte	[Pa]
$\alpha - 1$	Pente	/
$\tau^*$	Taux de cisaillement de début de la zone de pseudo-plasticité	[Pa]
R	constante molaire des gaz parfaits	[J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]
T	Température	[K]

$T_{\text{réf}}$	Température de référence	[K]
$\gamma$	Déformation	[s <sup>-1</sup> ]
$\omega$	Pulsation	[Rad/s]
$t$	Temps	s
$\mu^*(j\omega)$	la viscosité complexe	[Pa.s]
$\mu'$	La viscosité pure	[Pa.s]
$\mu''$	la viscosité élastique	[Pa.s]
$\phi$	Angle de déformation	Rad
J(t)	Fonction de fluage	/
G(t)	Fonction de relaxation	/

## INTRODUCTION GENERALE

La gomme xanthane compte parmi les nombreux représentants des polysides synthétisables par des micro-organismes. Longtemps, la gomme xanthane a été autorisée pour les applications alimentaires. C'est un polyside extracellulaire produit par fermentation de *Xanthomonas campestris* sur substrat glucidique et dans des conditions de milieu déterminées : pH compris entre 6,0 et 7,5, température entre 18 et 31°C, la souche étant conservée sous forme lyophilisée.

La structure est celle d'un  $\beta$ -D glucose lié en (1-4), portant en moyenne un branchement latéral pour deux résidus glucose. Ces chaînes latérales sont des triholosides constitués d'un  $\alpha$ -D mannose, d'un acide glucuronique et d'un  $\beta$ -D mannose terminal.

La moitié environ des résidus mannose terminaux portent un acide pyruvique chélaté entre le C-4 et le C-6. Le mannose non terminal est acétylé en C-6.

A l'état solide, les molécules sont sous forme d'hélices, avec 5 unités répétitives partour d'hélice. Les ramifications sont repliées le long de la chaîne. Ces molécules hélicoïdales peuvent être apparentées à des bâtonnets rigides n'ayant que peu de tendances à s'associer entre eux. Le comportement du xanthane seul en solution est donc plutôt celui d'un épaississant.

Les utilisations du xanthane sont très variées (dans le domaine alimentaire, pharmaceutique .....). Le xanthane a connu et connaît encore un grand développement.

Le xanthane n'est pas seul dans les différentes formulations et il pourrait s'interagir avec les autres ingrédients et donc il faut connaître ces interactions pour pouvoir les contourner. Parmi les ingrédients qui sont souvent présents et qui ont un rôle aussi bien structural que nutritif nous avons le sel, et dans notre étude on a utilisé un sel monovalent NaCl.

Il a déjà été trouvé, dans des travaux antérieurs, que le sel s'adsorbe aux sites anioniques du xanthane, causant ainsi une modification dans sa conformation, mais ceci dans le domaine semi dilué et concentré en xanthane. L'objectif général de ce travail est d'étudier l'effet de sel sur la structure du polymère par son comportement rhéologique dans le domaine dilué.

Pour répondre à notre objectif, la méthodologie des plans d'expériences a été adoptée. La structure du mémoire est organisée comme suit : on a consacré une partie à une synthèse bibliographique sur la gomme xanthane, puis un chapitre sur la méthodologie adoptée qui est celle des plans d'expériences et enfin un chapitre sur la rhéologie. Et une

partie expérimentale, dans laquelle on définit les différentes méthodes et techniques de caractérisation des solutions préparées, en passant en premier lieu par la méthode des plans d'expériences, cette dernière nous a permis à mener à bien nos expériences et de les exploiter pour pouvoir en tirer des conclusions.

Enfin, on termine par une conclusion selon les résultats obtenus et des perspectives.

**CHAPITRE 1**  
**LA GOMME XANTHANE**

## **CHAPITRE 2**

# **LES PLANS D'EXPERIENCES**

**CHAPITRE 3**  
**LA RHEOLOGIE**

**CHAPITRE 4**  
**MATERIELS ET METHODES**

## **CHAPITRE 5**

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## 1.1 INTRODUCTION

La gomme xanthane est un hétéropolysaccharide produit par voie microbienne, par *Xanthomonas campestris*. Ce biopolymère hydrosoluble possède des propriétés rhéologiques exceptionnelles et trouve des applications industrielles nombreuses et variées, principalement dans le secteur alimentaire, mais aussi dans les secteurs de la pétrochimie, des cosmétiques et des détergents. L'utilisation du xanthane est particulièrement développée aux Etats-Unis et à un degré moindre en Europe. La croissance économique, l'américanisation des modes d'alimentation en Europe et l'innovation en grande distribution sont les principaux acteurs du développement de la gomme. Dans ce contexte, la société Rhodia représente 20% de la production mondiale.

La gomme xanthane n'est pas un produit nouveau dans le monde des biotechnologies. Sa commercialisation a commencé dans les années 60. Depuis, la démarche visant à l'amélioration du procédé de fabrication est essentiellement basée sur l'empirisme. [1]

## 1.2 Gomme xanthane

Le xanthane est un polysaccharide de haut poids moléculaire (de l'ordre de  $10^6$  g/mol). C'est un polymère chargé négativement, naturel (extrait d'une souche microbienne)[2], est largement utilisé comme agent épaississant dans l'alimentation et a été nouvellement ajoutée à la liste des systèmes matriciels hydrophiles[3]. Il est commercialisé par de nombreux fournisseurs (Degussa, FlukaBiochemika, Rhodia...)[2]. Il est soluble à froid et utilisé comme additif alimentaire sous le code de E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité[4]. Ses propriétés rhéologiques sont étroitement liées au procédé de fabrication et peuvent différer d'un fournisseur ou d'un lot de production à l'autre. Pour des concentrations comprises entre 1 et 2 % en poids, la solution oxydante devient fortement visqueuse. Elle forme un gel qui résiste à l'oxydation du cérium pendant plusieurs heures[2].

## 1.3 Origine du xanthane

Le xanthane est un hétéro polysaccharide anionique ramifié, extracellulaire, produit par voie microbienne, par *Xanthomonas campestris* [6], intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant

la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruit les pores respiratoires de ces plantes [2].

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. Il est utilisé comme épaississant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces). En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. L'industrie pétrolière l'utilise pour la récupération assistée du pétrole en tant qu'agent viscosifiant. La liste des applications est encore longue (peintures, vernis, explosifs, etc...) et rend compte de l'importance de ce produit[5].

En raison de sa capacité de causer la floculation, le xanthane est considéré comme le biopolymère biodégradable et inoffensive approprié pour le traitement de l'eau et pour des applications semblables.[5]

#### **1.4 Mode de fabrication**

L'obtention du xanthane suit un processus complexe que l'on n'évoquera que sommairement ici.

La première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien. A l'issue de cette fermentation, un moût brut est récupéré. Il est stérilisé quelques dizaines de minutes à 110°C, puis purifié par filtration et précipitation dans l'isopropanol (les petites molécules restent dissoutes mais certains débris cellulaires doivent être adsorbés sur argile).

Après séchage, le résidu est broyé de façon à obtenir une poudre.

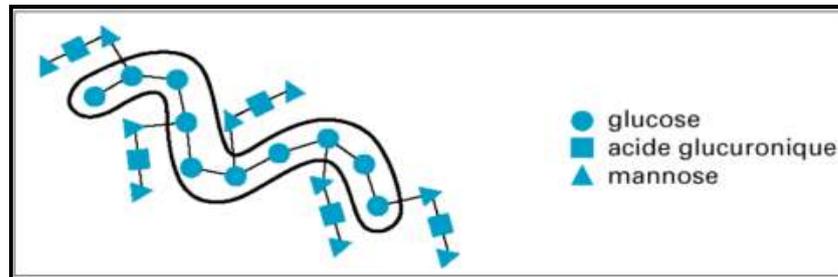
Ces différentes étapes et leur mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du polymère : composition finale de la poudre, masse moléculaire de la macromolécule, composition chimique du motif, rhéologie, etc... Comme chaque fournisseur adopte des conditions de fabrication spécifiques, il est très approximatif de considérer que l'ensemble des poudres commerciales puissent être représentées par une seule macromolécule générique sous la dénomination « xanthane » [2].

#### **1.5 Structure chimique du motif**

La composition chimique de référence du motif que nous utiliserons a été établie par Jansson et al en 1975 et confirmée par Melton et al en 1976. La gomme xanthane est une



**La structure secondaire** de la gomme xanthane fait encore l'objet d'un débat controversé. À l'état solide, la chaîne principale se présente sous forme d'une hélice droite dont le pas mesure 4,7 nm et totalise 5 unités répétitives (figure 1.2). Les chaînes ramifiées (60 % de la masse totale) sont repliées le long de la chaîne cellulosique, constituant ainsi un 2ème brin discontinu.



**Figure 1.2:** Structure secondaire de la gomme xanthane a l'état solide.[5]

### 1.6 Propriétés de la gomme de xanthane

Les solutions de gomme xanthane sont très pseudo-plastiques et ne présentent quasiment pas d'hystérésis. Cette pseudo-plasticité améliore les caractéristiques sensorielles (sensation en bouche, libération de saveur, etc.) du produit final et assure un haut degré de mélange, de pompage et de versement. Les solutions de gommexanthane sont très sensibles aux changements de pH. Entre un pH de 1 à 13, la viscosité d'une solution de xanthane est pratiquement constante.

A un pH de 9 ou supérieur, la xanthane se diacétyle progressivement, mais cela a peu d'effet sur les propriétés de la solution. La viscosité d'une solution aqueuse de gomme de xanthane est pratiquement indépendante de la température sur une fourchette assez large. La viscosité d'une solution de gomme xanthane ne se voit pratiquement pas affectée par la température depuis le point de congélation jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Par conséquent, les propriétés rhéologiques des produits finaux restent stables indépendamment de s'ils sont stockés sous réfrigération, à température ambiante ou dans des endroits chauds. La gomme xanthane interagit de manière synergique avec les galactomannanes tels que la gomme guar et la gomme caroube produisant une augmentation de la viscosité de la solution; la viscosité observée est supérieure à la somme des viscosités de chacune des deux gommes. Dans le cas de la gomme de caroube, on observe une augmentation importante de la viscosité à de faibles concentrations et à mesure qu'augmente la concentration de gomme, un gel thermo-réversible se forme. Cette synergie facilite l'utilisation de la gomme xanthane dans de nombreuses applications telles

que dans la crème glacée, le fromage à la crème pasteurisée, et aux produits à étaler, ainsi que dans une variété de desserts congelés. La gomme xanthane est résistante à la dégradation enzymatique par diverses enzymes, y compris la protéase, la cellulase, l'hémicellulase, la pectinase et l'amylase. En plus de tout cela, la xanthane est un supplément diététique utile car elle facilite le transit intestinal sans effets secondaires. La consommation de gomme xanthane augmente l'apport quotidien en fibres en améliorant la fonctionnalité du système digestif [7].

### 1.7 Applications

Au delà des caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible, etc.), les propriétés chimiques et physiques du xanthane en font un produit extrêmement utilisé, dont la principale caractéristique est de modifier les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses (Sutherland et Ellwood, 1979) [1]:

- ✓ Bonne dissolution dans l'eau chaude et l'eau froide.
- ✓ Viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration.
- ✓ Viscosité constante et indépendante du pH et de la température (jusqu'à 120°C).
- ✓ Pseudo plasticité et thixotropie.
- ✓ Récupération instantanée de la viscosité après l'application d'un cisaillement.
- ✓ Compatibilité avec un grand nombre de substances.
- ✓ Synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar.

Les industries chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques sont les principaux utilisateurs (Yalpani et Sandford, 1987) (Tableau 1.1). Les qualités exceptionnelles, décrites ci-dessus, rendent le xanthane irremplaçable pour certaines applications alimentaires, sans dose limite. Il favorise la libération rapide des arômes, offre une bonne impression gustative, est neutre en goût, est non digestible, et est compatible avec d'autres ingrédients (protéines, lipides et polysaccharides) (Morris, 1987)[1].

Dès son introduction sur le marché commercial, la gomme xanthane a présenté un vif intérêt dans des domaines aussi variés que l'alimentaire, la chimie et la récupération assistée du pétrole (Linton et coll., 1991). Mais, c'est dans ce dernier secteur que le potentiel du xanthane a été le plus exploité dans les premiers temps, correspondant aux périodes de crises pétrolières. Désormais, le domaine alimentaire connaît un essor important. En effet, environ 60% du xanthane produit est de qualité alimentaire (Sutherland, 1993), et le marché continue de progresser, notamment aux Etats-Unis, où les

habitudes alimentaires entraînent le développement de la gomme xanthane. De même, le marché de la cosmétique contribue fortement à l'essor de la gomme. En particulier, les gels douche, les crèmes, les pâtes dentifrices garantissent l'obtention de produits dont la texture satisfait aux exigences du consommateur[1].

**Tableau 1.1** : Applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane.[1]

Propriétés et domaine d'application		Exemples d'application
Agent stabilisant	Alimentaire	Sauces salades Desserts multiphasiques ou multicouches Boissons aux fruits ou chocolatées Potages Plats cuisinés Crèmes glacées
	Chimie	Peinture Vernis Savons Teinture de textile Agrochimie (herbicides, fertilisants)
Agent viscosant	Alimentaire	Préparation et acheminement de produits alimentaires (potages, sauces salades, crèmes glaées, etc.) Substitution des graisses texturantes dans les aliments basses calories
	Pétrole et BTP	Récupération assistée du pétrole Mélange de ciments et mortiers
	cosmétique	Pâtes dentifrices
	Chimie	Agents lavants (lave-glace, gels WC)

## 2.1 Définition des plans d'expériences

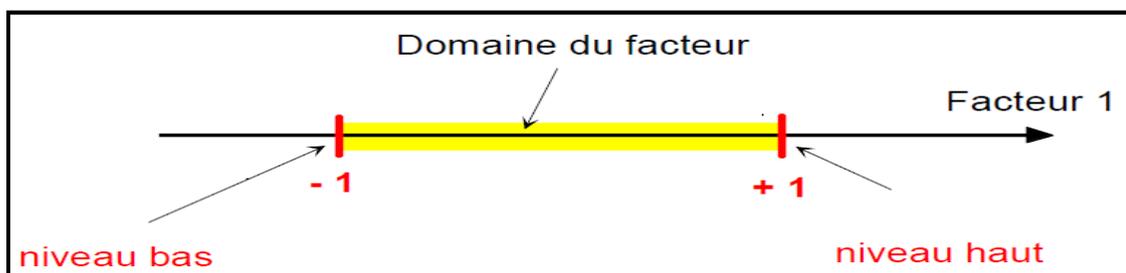
Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :  $Y=f(x_i)$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue.

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur des notions essentielles, comme **l'espace expérimental, et notion de surface de réponse.**[8]

### 2.1.1 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot **facteur**. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 2.1). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.



**Figure 2.1 :** Le domaine de variation du facteur.

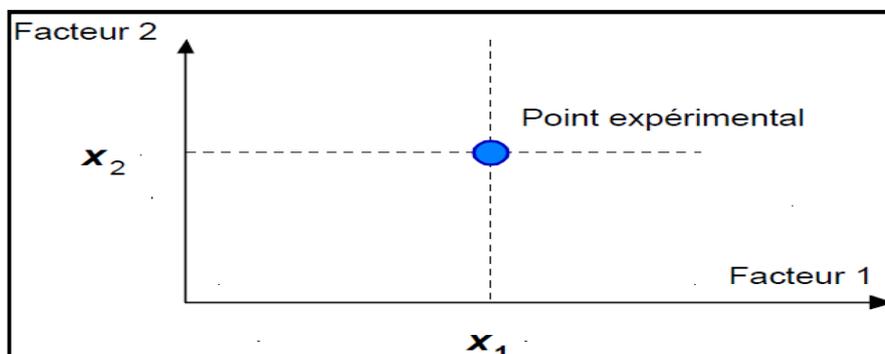
L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le **domaine** du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ .

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *l'espace expérimental* (Figure 2.2).



**Figure 2.2 :** Espace expérimental.

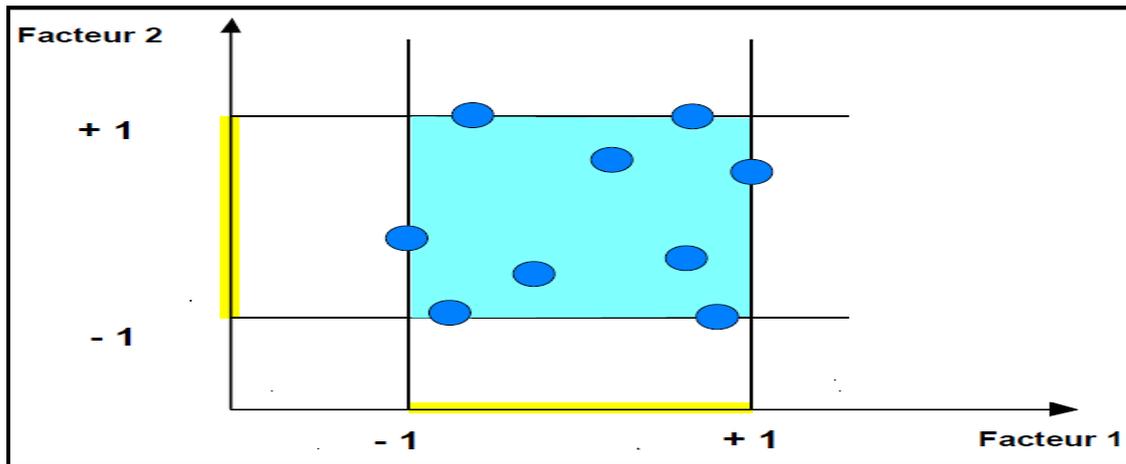
Le niveau  $x_1$  du facteur 1 et le niveau  $x_2$  du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 2.3). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.



**Figure 2.3 :** Le point expérimental.

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure 2.4).

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.



**Figure 2.4 :** Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables. Il y a les variables discrètes comme par exemple des personnes : Julien, Arthur, Louis, Simon et Nathan. On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers. [9]

### 2.1.2 Notion de surface de réponse

Les niveaux  $x_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $y$  est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 2.5).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences. [8]

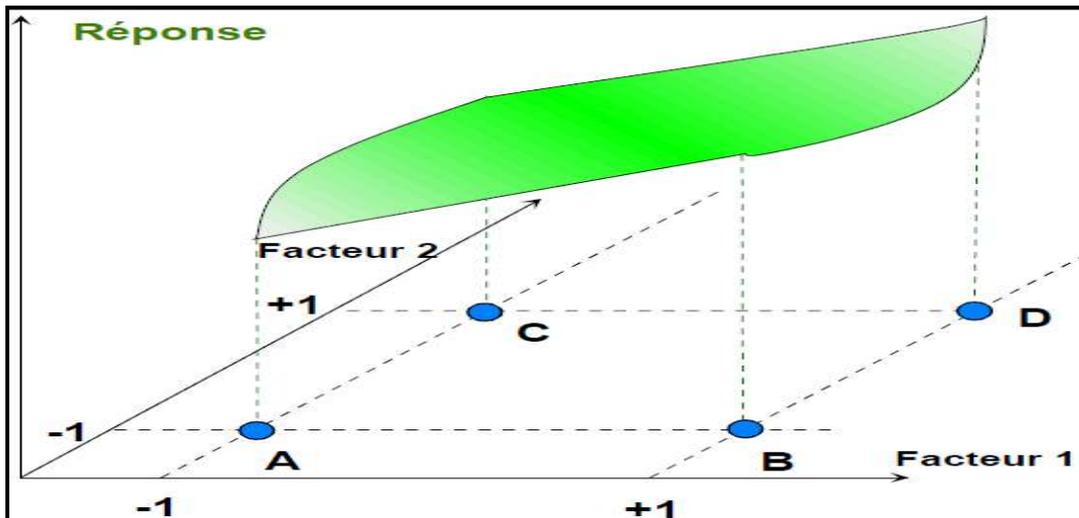
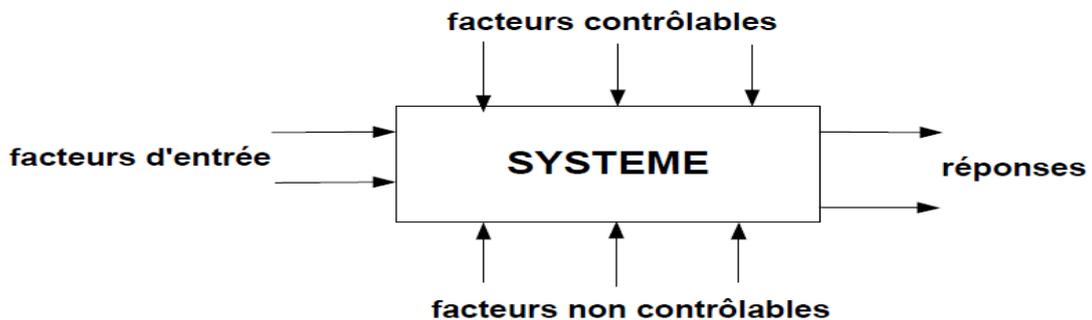


Figure 2.5 : Surface de réponses.

## 2.2 Vocabulaire de base des plans d'expérience

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.



Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. [14]. Ils existent deux types :

- Facteur quantitatifs
- Facteur qualitatifs

## 2.3 Types de plans d'expériences

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations.

- Les plans factoriels complets.
- Les plans factoriels fractionnaires.
- Les plans de Plackett et Burman.
- Les plans Taguchi.
- Les plans pour surfaces de réponses.
- Les plans de mélanges.
- Ect... [4]

Parmi ces types on est consacré étudier les plans factoriels complets

### 2.3.1 Plans factoriels

Un plan factoriel ou plan complet est obtenu lorsqu'au moins un essai pour chaque combinaison de facteur est réalisé.

#### 2.3.1.1 Plan factoriel à 2 niveaux

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. [16]

Le nombre d'expériences à réaliser se calcule par :

$$\text{le nombre d'expériences} = 2^p$$

#### a) Théorie sur les plans à surface de réponse

##### ❖ Critère de D-optimalité

Si l'on veut la plus petite variance possible sur l'ensemble des coefficients, il faut que les termes diagonaux de la matrice de dispersion soient eux-mêmes les plus petits possibles.[10]

Un plan d'expériences D-Optimal (D comme déterminant) à N expériences minimise le déterminant de la matrice de variance ou de façon équivalente maximise le déterminant de la matrice d'information ( $X^t X$ ), ce qui est numériquement plus léger [11]. où  $X$  est la matrice du modèle, soit, pour un polynôme du premier ordre [12]:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \dots & \dots & \dots & \dots & x_{1p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_{p1} & \dots & \dots & \dots & \dots & x_{np} \end{bmatrix}$$

Où  $p$  est le nombre de paramètres du modèle.

❖ **Plan composite centré ordinaire : circumscribed central composite (CCC)**

Dans ce type de plan, chaque facteur prend 5 niveaux et le domaine expérimental est un domaine sphérique. Dans ce cas, et compte tenu de la relation de codage des facteurs, le domaine expérimental est donc inscrit dans un cercle de rayon  $\alpha$  (voir figure 2.6). [13]

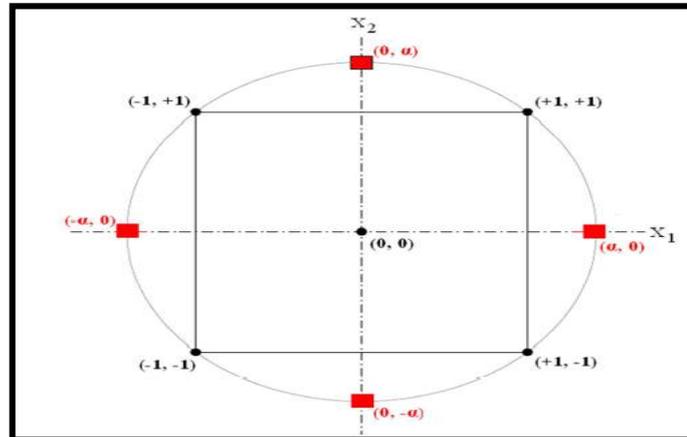


Figure 2.6 : points expérimentaux d'un plan CCC pour  $k = 2$  facteurs

❖ **Plan composite à faces centrées : central composite facecentered (CCF)**

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure 2.7). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connaît aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La valeur de  $\alpha$  est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3. [13]

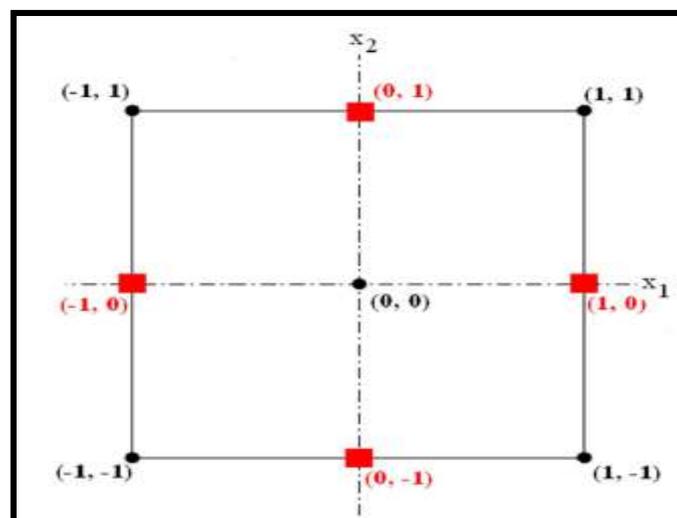


Figure 2.7 : points expérimentaux d'un plan CCF pour  $k = 2$  facteurs

## 2.4 Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- Industries mécaniques et automobiles.
- Industries métallurgiques.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé.
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure.
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié.[15]

## 2.5 Principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Diminution du nombre d'essais.
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs.
- Détection des interactions entre facteurs.
- Modélisation des réponses étudiées.
- Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.[16]

## **2.6 Conclusion**

Ce type d'étude est une étape quasi obligatoire dans la modélisation d'une réponse par l'utilisation des plans d'expériences. En effet, les plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse étant très gourmand en essais, et le nombre d'essais étant étroitement liés au nombre de facteurs de l'étude, il est nécessaire de les aborder en ne prenant en considération que les facteurs dont l'influence sur la réponse a été préalablement vérifiée.[11]

### 3.1 Introduction

La rhéologie est la science qui étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes appliquées en tenant compte du temps (ou vitesse d'application de contraintes). Plus généralement, elle étudie la relation entre la contrainte et la déformation en fonction du temps dans le matériau [17].

On peut classer la rhéologie en trois types [18]:

- La rhéologie expérimentale : elle détermine expérimentalement la relation de comportement entre les contraintes et la vitesse de déformation.
- La rhéologie structurale : elle explique le comportement du matériau à partir de sa structure.
- La rhéologie théorique : elle fournit des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.

### 3.2 Propriétés rhéologiques des polymères

Certains liquides n'obéissent pas à la loi de Newton. Il est connu expérimentalement que les polymères fondus ne sont pas newtoniens. Leur viscosité apparente est fonction décroissante du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ; cette propriété est appelée la pseudo-plasticité.

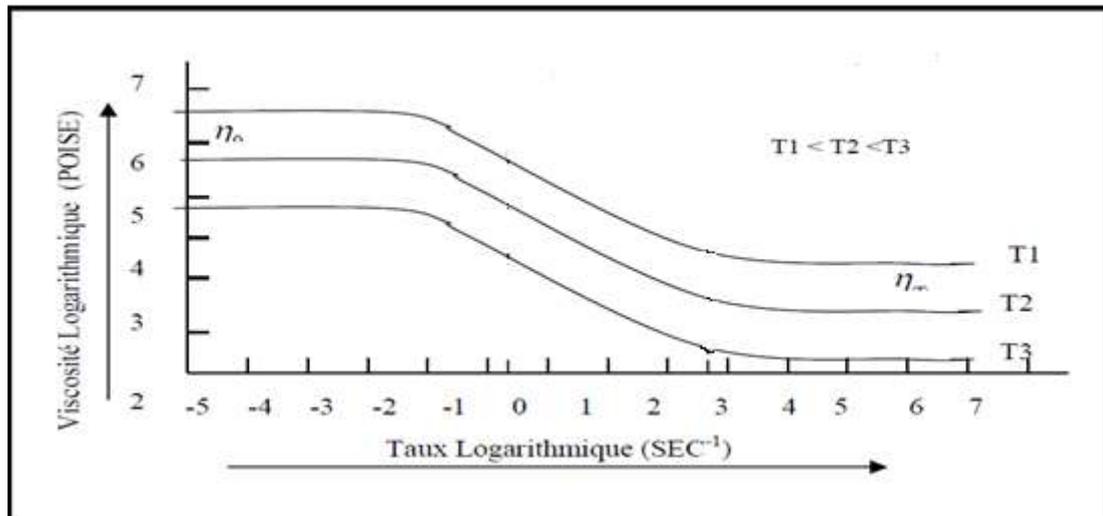
L'écoulement du polymère dans un moule; est généralement en fonction de la section de passage de ce dernier et le refroidissement au contact de la paroi de moule froid.

La basse température du moule par rapport au polymère, augmente la viscosité de ce dernier, la matière aura du mal à se couler, on dit alors que le polymère est visqueux.

La vitesse d'écoulement d'un polymère fondu entre deux bords varie (entre le cœur et la paroi), cette variation est due au caractère visqueux des polymères.

La modélisation de l'écoulement du polymère nécessite de trouver des fonctions qui donnent la viscosité en fonction du taux de cisaillement et la température, ces deux derniers sont les paramètres les plus influents.

La figure (3.1) donne des courbes typiques de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.



**Figure 3.1** : Evolution Typique de la viscosité.

### 3.3 les différents modèles de viscosité

On distingue Trois types de modèle de viscosité :

#### 3.3.1 Modèle Newtonien

La viscosité a été définie par Newton comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

Reprenons le cas d'un fluide newtonien contenu entre deux plateaux selon la figure (3.1). Le plateau inférieur est fixe. La force  $F$  nécessaire pour animer le plateau supérieur d'une vitesse  $u$  est proportionnelle à cette vitesse.  $F=Ku$

Les composantes du vecteur vitesse sont les suivantes :  $\vec{u}$   $\left\{ \begin{array}{l} u = \dot{\gamma} \cdot y \\ v = 0 \\ w = 0 \end{array} \right.$

Cette force rapportée à la surface sur laquelle elle s'exerce est la contrainte de cisaillement  $\tau = \frac{F}{S}$  proportionnellement à la vitesse de cisaillement :  $\dot{\gamma} = \frac{u}{h}$

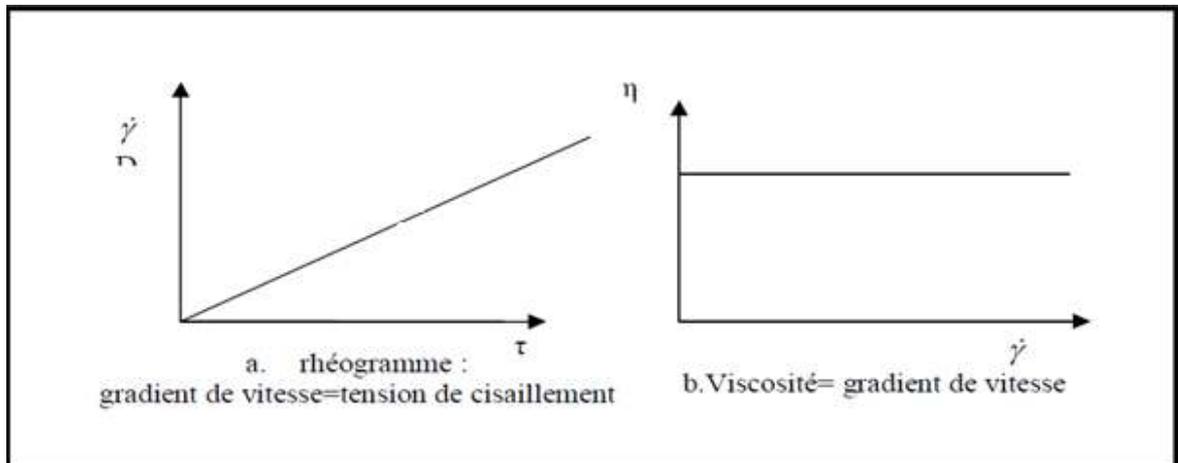
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Le coefficient de proportionnalité entre  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$  s'appelle la viscosité dynamique  $\eta$ .

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ (Loi de Newton)} \quad (3.2)$$

Si, pour une substance newtonienne quelconque, on trace le graphe représentant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, on obtient une droite qui passe par l'origine. Ce graphique est un rhéogramme (figure 3.2.a).

La viscosité représentée en fonction du gradient de vitesse donne une droite parallèle à l'axe des abscisses (figure 3.2.b) [19]



**Figure 3.2 :** Viscosité d'un liquide newtonien.

### 3.3.2 Modèle Pseudo-plastique

La plupart des polymères n'ont pas un comportement newtonien. Cela signifie que leur viscosité n'est pas indépendante de la vitesse de cisaillement mais décroît en fonction de la vitesse de cisaillement.

La pseudo-plastique est la propriété d'un matériau qui exprime le fait que la viscosité soit une fonction décroissante du taux de cisaillement. [19]

Les modèles rhéologiques proposés sont :

#### 3.3.2.1 Loi de puissance

Le premier modèle de comportement pour un fluide non gazéifié a été développé par Ostwald et de Waele.

Le modèle est basé sur l'observation d'une plage linéaire de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur un graphique log-log (Figure 3.3).

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \left[ \frac{II}{2} \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (3.3)$$

En cisaillement pur ( $II = 2 \cdot \dot{\gamma}^2$ ) ce qui conduit au modèle suivant :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \dot{K} \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.4)$$

$K$  : est la consistance du liquide [ $N \cdot sec^2/m^2$ ].

$n$  : indice de pseudo-plasticité.

La relation entre  $\eta$  et  $\dot{\gamma}$  est en général représenté en échelles logarithmiques, la loi de puissance se traduisant alors par une droite de pente  $n-1$

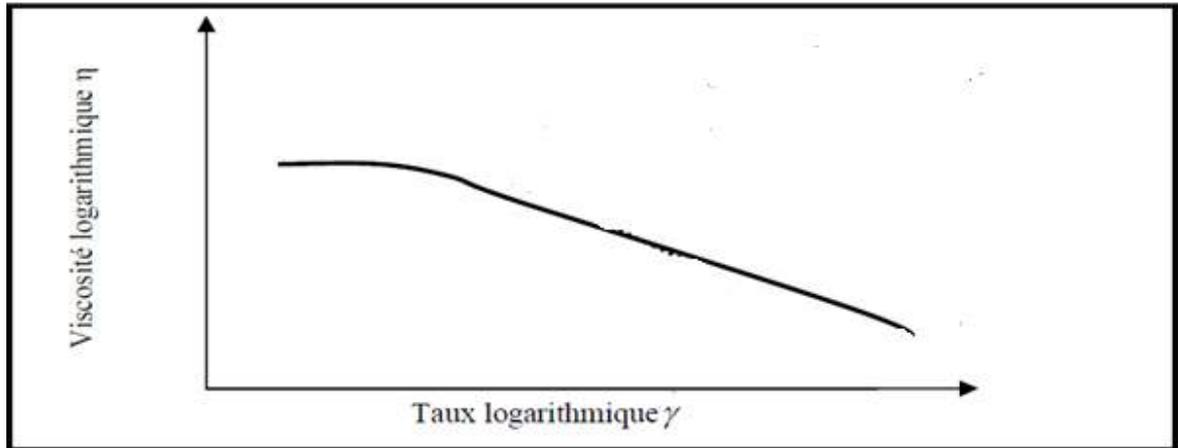


Figure 3.3 : Loi de puissance

### 3.3.2.2 Modèle de Sisko

Le modèle de Sisko est un autre modèle rhéologique, il est utile dans la description du flux dans la loi de Pouvoir (Puissance) et les régions Newtoniennes supérieures. Il s'écrit comme suit :

$$\eta = \eta_{\infty} + K_1 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.5)$$

Avec :

$\eta$  : viscosité apparente (Pa.s).

$\eta_{\infty}$  : viscosité apparente à cisaillement infini, lorsque les macromolécules sont complètement dispersées (Pa.s).

$\dot{\gamma}$  : vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

$K$  : Coefficient de consistance.

$n$  : Paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme un indice d'écoulement.

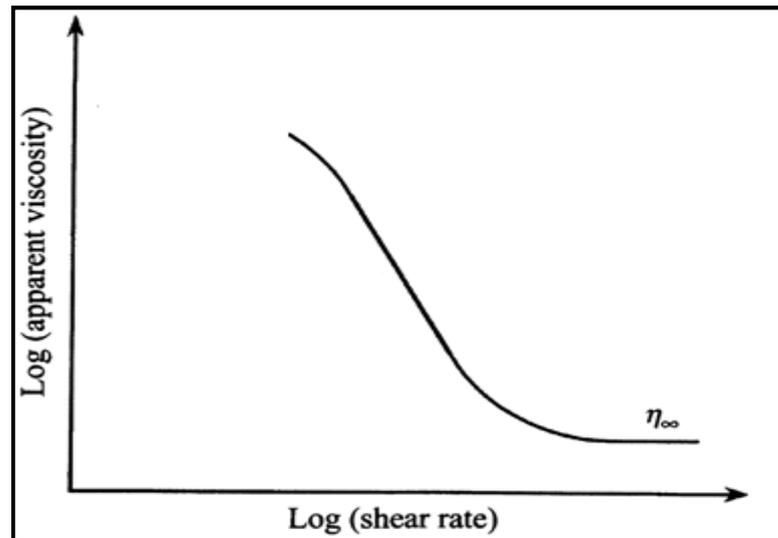


Figure 3.4 : Modèle de Sisko.

### 3.3.2.3 Loi de Carreau

Le modèle de la loi de puissance s'applique sur une plage limitée de la courbe de viscosité. En réalité à des faibles taux de cisaillement les polymères ont un comportement newtonien, c'est-à-dire que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Carreau a développé un modèle qui représente complètement la courbe de viscosité et qui prend en charge ce plateau, [19] son modèle s'écrit :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (3.6)$$

$\eta_0$  : viscosité à cisaillement nul.

$\lambda$  : Constante de temps.

$n$  : indice de la loi de puissance.

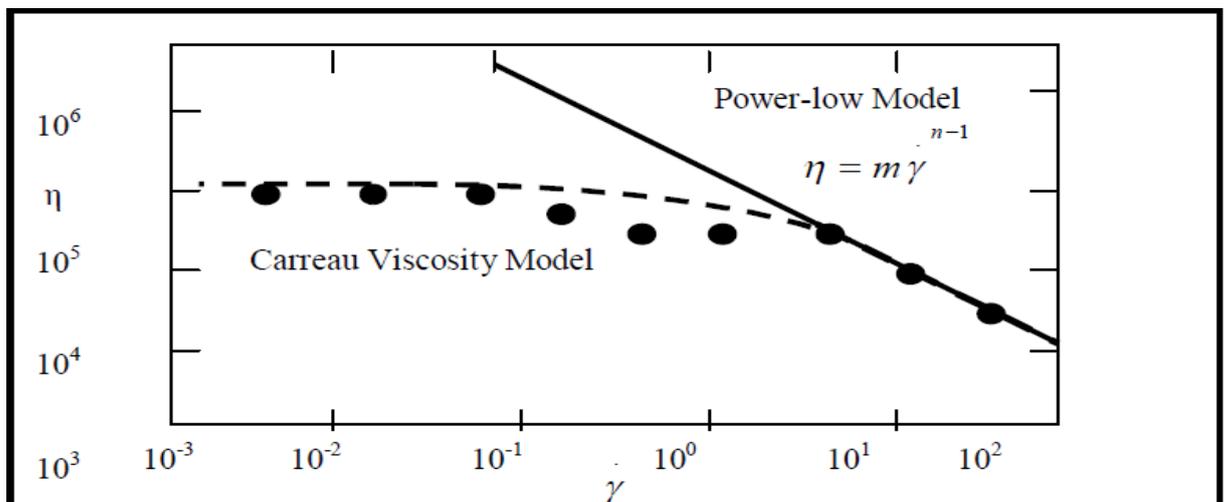


Figure 3.5 : Modèle de Carreau.

### 3.3.2.4 Modèle d'Ellis

Le modèle d'Ellis exprime la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Son équation de comportement est plus difficile à utiliser que celle de la loi de puissance, mais elle y est supérieure, car elle prédit un plateau Newtonien à faible cisaillement. [18]

$$\frac{\eta_0}{\eta(\tau)} = 1 + \left[ \frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right]^{(\alpha-1)} \quad (3.7)$$

$\eta_0$  : viscosité à cisaillement nul.

$\tau_{1/2}$  : taux de cisaillement à  $\eta_0/2$ .

$\alpha - 1$  : Pente de  $\log [\eta_0 / 2 - 1]$  versus  $\log (\tau / \tau_{1/2})$ .

$$\tau = \eta(\tau) \cdot \dot{\gamma} \quad (3.8)$$

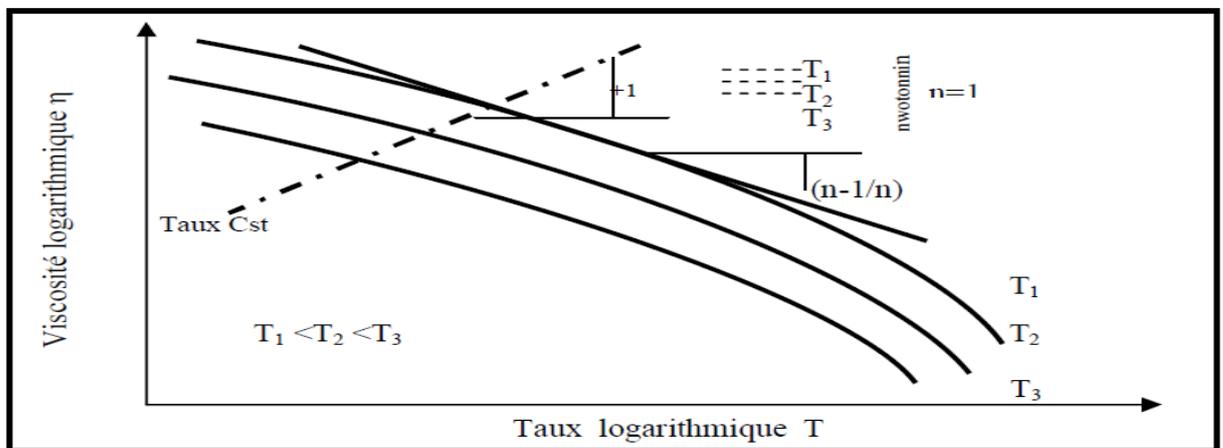


Figure 3.6 : Modèle d'Ellis.

### 3.3.2.5 Modèle de Cross

Le modèle de cross est une variante du modèle carreau, il s'écrit :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + |\lambda \dot{\gamma}|^{1-n}} \quad (3.9)$$

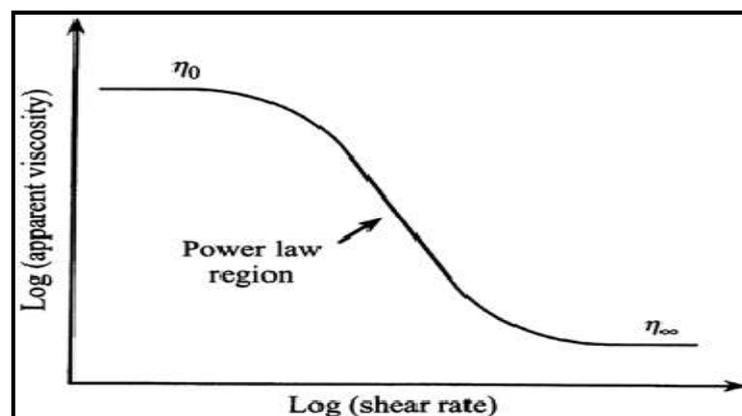


Figure 3.7 : Modèle de Cross.

### 3.3.3 Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant

Le modèle pseudo-plastique thermo-dépendant tient compte de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

Une augmentation de température résulte en une diminution de la viscosité du à l'augmentation de mobilité des chaînes de polymères. En règle générale la viscosité des polymères amorphes est plus sensible aux variations de la température que la viscosité des polymères semi-cristallins. [18]

### 3.4 La viscoélasticité

Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses, certains possédants une structure complexe peuvent également présenter des propriétés élastiques. Ce comportement se manifeste notamment lorsqu'on applique ou lorsqu'on supprime brutalement un cisaillement par l'apparition d'un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. La détermination des propriétés viscoélastiques de certains matériaux passe par la mise en place d'une analyse oscillatoire. Ce type de test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée  $\omega$ . Lors de ces tests, la contrainte  $\tau(t)$  et la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}(t)$  évoluent sinusoïdalement au cours du temps. [20]

#### 3.4.1 Viscoélasticité linéaire

Un fluide viscoélastique récupère une partie de ses déformations après suppression des contraintes et la contrainte associée à une déformation, diminue dans le temps.

La viscoélasticité linéaire caractérise le comportement élastique et dissipatif d'un matériau en petites déformations. Celle-ci peut être considérée à différentes échelles. En mécanique des structures, c'est le niveau macroscopique qui est retenu. Cependant, quelques éléments d'une approche à une échelle inférieure (ici moléculaire) permettent de comprendre le phénomène physique de dissipation dans ces matériaux, ce qui permet de déterminer ou d'expliquer l'influence de certains facteurs à prendre en compte. [21]

La notion de la viscoélasticité repose sur deux termes principaux  $G'$  et  $G''$ , tel que :  $G'$  le module de conservation et  $G''$  le module de perte, on peut caractériser un polymère selon son  $G'$  et  $G''$  comme suit :

- ✓  $G'' \gg G'$  : structure de liquide.
- ✓  $G'' = G'$  : point de gel.
- ✓  $G' > G''$  : structure d'un gel.

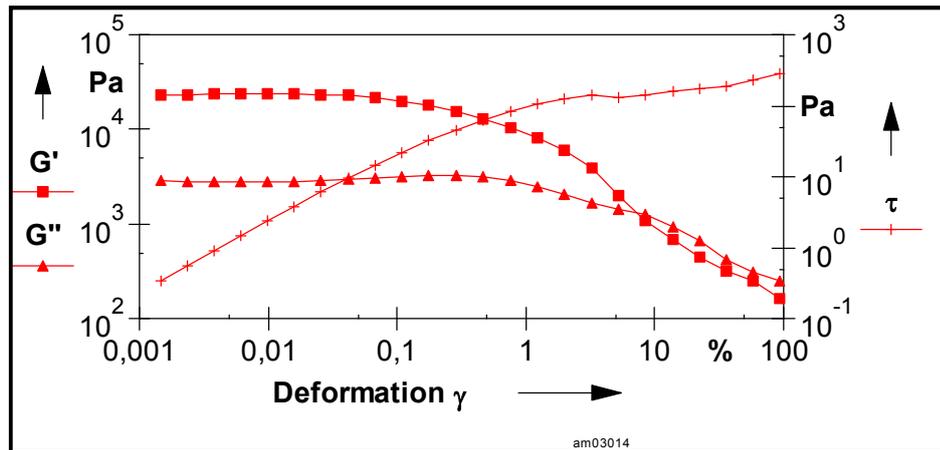


Figure 3.8 : courbe de viscoélasticité

### 3.4.2 Paramètres complexes

En mode dynamique, on applique des contraintes ou des déformations qui répondent à des fonctions sinusoïdales du temps ( $t$ ) de pulsations données ( $\omega$ ) qui ne provoquent pas l'écoulement du fluide. A l'instant initial on a :

$$\gamma(\omega) = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.10)$$

$$\tau(\omega) = \mu \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cos(\omega t + \phi) = \tau_0 \cdot \cos(\omega t + \phi) \quad (3.11)$$

La contrainte mesurée ( $\tau$ ) est en déphasage permanent avec la déformation ( $\gamma$ ) d'un angle  $\phi$  compris entre 0 et  $\pi/2$ . En fonction du temps de mesure ( $t$ ), ce décalage par rapport aux conditions initiales devient tel que :

$$\gamma(\omega t) = \gamma_0 \cdot e^{j\omega t} = \gamma_0 (\cos(\omega t) + j \cdot \sin(\omega t)) \quad (3.12)$$

$$\text{Soit } \gamma(\omega t) = \gamma'(\omega) + j \cdot \gamma''(\omega) \quad (3.13)$$

$$\text{De même } \tau(\omega t) = \tau'(\omega) + j \cdot \tau''(\omega)$$

La rigidité d'accumulation  $G'(\omega)$  traduit la capacité du fluide à conserver l'énergie sous forme élastique (en phase avec  $\gamma$ ). Les propriétés visqueuses sont exprimées par la rigidité de dissipation  $G''(\omega)$  (déphasage de  $\pi/2$  avec  $\gamma$ ).

Par analogie avec la relation de Newton, on définit la viscosité complexe  $\mu^*(j\omega)$

$$\mu^*(j\omega) = \frac{\tau(\omega t)}{\dot{\gamma}(\omega t)} = \mu'(\omega) - j \cdot \mu''(\omega) \quad (3.14)$$

$$\text{Avec :} \quad \mu' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{et} \quad \mu'' = \frac{G'}{\omega}$$

Les viscosités complexes traduisent les rapports de déphasage de la contrainte avec la vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$ . La viscosité pure  $\mu'$  (caractère visqueux) est en phase avec  $\dot{\gamma}$  alors que la viscosité élastique  $\mu''$  est déphasée de  $\pi/2$ .

L'analyse oscillatoire permet une identification très précise de la structure de l'échantillon étudié, elle peut aussi permettre la mise en évidence de transitions (température de fusion, transition vitreuse, gélification...). [21]

On présente dans ce chapitre la partie expérimentale où on définit les matériels et les méthodes qui ont été utilisés dans notre travail.

#### 4.1 Matière première

- a) **La gomme xanthane** : se présente sous forme d'une poudre blanchâtre inodore, elle est fournie par RHODIA Algérie.
- b) **Azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ )** : se présente sous forme d'un solide cristallin, blanc et inodore. Toxique et instable, il explose s'il est chauffé rapidement. Il est utilisé pour protéger nos solutions contre les contaminations bactériennes et obtenu par Sigma Chemical Co (Suisse).
- c) **Sel ( $\text{NaCl}$ )** : se présente sous forme d'une poudre blanche ou transparente, cristaux cubiques à faces lisses, souvent (agglomérés) en trémies, rarement octaédrique ou dodécaédrique, obtenu par Sigma Chemical Co (Suisse).

#### 4.2 Matériels et Méthodes

##### 4.2.1 Matériels

###### a) Matériels de préparation des solutions

- Verreries courantes de laboratoire (Béchers de 250 ml, erlenmeyers de 100 et 500 ml, tubes à essais, seringues graduée,...).
- Balance électronique.
- Agitateurs.

###### b) Matériels de caractérisation

- Rhéomètre (ANTON PAAR PHYSICA RHEOLAB MCR 302).

L'étude du comportement rhéologique des solutions est réalisée à l'aide d'un rhéomètre rotatif muni d'un système de mesure de type « plan-plan » de 20 mm de diamètre et un entrefer de 1mm. Ce dernier est piloté par un microordinateur qui permet la commande, la saisie et l'analyse des résultats de l'étude [22].

- Spectrophotomètre ultraviolet-visible : de marque SHIMADZU UV-1601 pour mesurer l'absorbance à 600 nm.

## 4.2.2 METHODES

### 4.2.2.1 Méthode de planification expérimentale

La méthode adoptée dans ce travail est les plans d'expériences. Cette méthode permet de minimiser le nombre d'essais expérimentaux et d'en assurer une meilleure qualité des résultats. Pour cela on a utilisé le logiciel MODDE 6.0 de la firme UMETRIC.

#### a) Choix des facteurs et leur domaine d'intérêt

Dans notre cas, nous avons choisi d'étudier l'influence de NaCl sur les propriétés rhéologiques du xanthane en solution.

Le domaine d'intérêt des facteurs retenus, qui sont dans ce cas: le Xanthane et NaCl est :

- Xanthane : 0.01 - 0.1 %
- NaCl : 0 - 150 mM.

Les réponses sélectionnées dans cette étude sont les caractéristiques issues du control rhéologique ainsi que la turbidité calculée à partir de l'absorbance déterminée par UV.

#### b) Matrice d'expériences

La matrice d'expériences proposée par le logiciel MODDE 6.0 est un plan factoriel à faces centrées (CCF) avec trois répétitions au centre, contenant 11 essais, elle est présentée sur le tableau 4.1 ci-dessous :

**Tableau 4.1:** la matrice d'expériences déduite du plan adopté dans cette étude.

N° Essais	Ordre aléatoire	Xanthane (%)	Sel (NaCl) (mM)
1	5	0,01	0
2	8	0,1	0
3	3	0,01	150
4	4	0,1	150
5	9	0,01	75
6	10	0,1	75
7	11	0,055	0
8	7	0,055	150
9	6	0,055	75
10	1	0,055	75
11	2	0,055	75

Nous avons utilisés le logiciel MODE 6.0.

#### 4.2.2.2 Préparation des solutions

- ✓ Tout d'abord, nous avons préparé une solution de 500 ml de contenant 3mM de conservateur ( $\text{NaN}_3$ ). (voir l'appendice A).
- ✓ Puis, préparation des solutions mères suivantes :
  - Solution mère de xanthane : 0.2% (g par 100 ml de solvant). (voir l'appendice A).
  - Solution mère de NaCl : 300 mM (0.3 M dans 250 ml de solvant). (voir l'appendice A).

❖ **Humidité** : est définie comme étant le pourcentage en eau contenu dans la masse totale d'un élément solide. Afin de la déterminer on pèse une certaine masse de l'échantillon ( $m_{\text{initiale}}$ ) du xanthane qu'on laisse sécher dans une étuve à 105°C. On pèse cette même masse chaque une heure pendant 3 jours. On s'assure du séchage complet de la matière lorsque sa masse ne varie pas en fonction du temps on prend cette valeur ( $m_{\text{finale}}$ ).

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{\text{masse initiale de l'échantillon} - \text{masse de l'échantillon après séchage}}{\text{masse initiale de l'échantillon}} * 100$$

Après les calculs on trouve le taux d'humidité de notre matière (xanthane) égale à 1.053 %.

- ✓ En dernier lieu, on prépare les mélanges xanthane, NaCl on faisant des dilutions des solutions mères afin d'obtenir les concentrations proposées par le plan d'expériences (Tableau 4.1.). Pour cela on doit calculer les volumes à prélever de la solution mère pour 10 ml de chaque mélange. (voir l'appendice A).

Les résultats sont exprimés dans le tableau 4.2 suivant :

**Tableau 4.2** : présenter les résultats des volumes prélevés des solutions xanthane et NaCl

N° Essais	Ordre aléatoire	V <sub>p</sub> xth (ml)	V <sub>p</sub> NaCl (ml)
1	5	0,5	0
2	8	5	0
3	3	0,5	5
4	4	5	5
5	9	0,5	2,5
6	10	5	2,5
7	11	2,75	0
8	7	2,75	5
9	6	2,75	2,5
10	1	2,75	2,5
11	2	2,75	2,5

#### 4.2.2.3 Caractérisation

##### a) Caractérisation physico-chimique

- Aspect visuel :

On remarque que nos mélanges sont tous homogènes et très fluides.

- Détermination de la turbidité par spectromètre :

La mesure de la turbidité du milieu correspond à la détermination de la quantité de photon 'perdus' par unité de longueur lors du passage rectiligne de la lumière incidente à travers un échantillon turbide.

Pour un échantillon isotrope la turbidité est directement liée à l'absorbance comme suit :

$$\tau = \ln \left( \frac{I_0}{I_{tr}} \right) \cdot \frac{1}{\Delta L} \quad (4.1)$$

L'instrument utilisé est un spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant à travers un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage (I<sub>0</sub>). Le rapport I / I<sub>0</sub> est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage. L'absorbance, A, est exprimée à partir de la transmittance:

$$A = -\log(T) \quad (4.2)$$

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, ...) [23].

#### **Mode opératoire**

- ✓ On lave bien les cellules de quartz avec de l'eau distillée.
- ✓ On remplit ces derniers avec le soluté.
- ✓ Puis on commence de passer les solutions à l'appareil par ordre numérique (de l'essai 1 à 11), l'appareil va afficher des valeurs de l'absorbance (Turbidité).
- ✓ Quand l'affichage se stabilise on retient la valeur finale de l'absorbance (tableau 4.3).

**Tableau 4.3 :** Tableau représente les valeurs de la turbidité mesurée.

N° Essais	Ordre aléatoire	Turbidité
1	5	0.051
2	8	0.099
3	3	0.057
4	4	0.092
5	9	0.058
6	10	0.099
7	11	0.075
8	7	0.073
9	6	0.075
10	1	0.075
11	2	0.076

#### **b) Caractérisation rhéologique**

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des solutions dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour se faire, deux tests ont été effectués :

- ✓ Le test de viscoélasticité

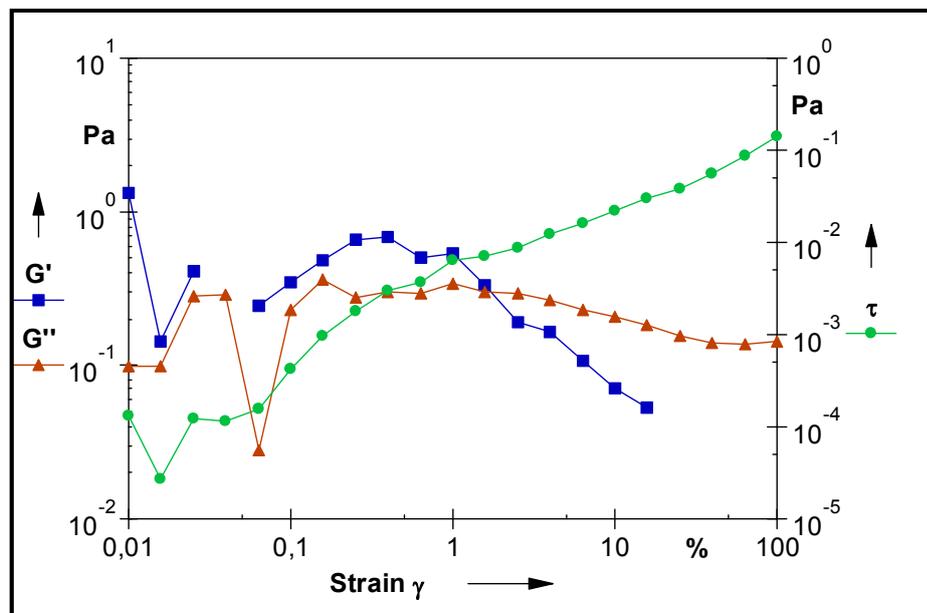
Les propriétés viscoélastiques des solutions ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,01 à 100% a été effectué à la fréquence de 1 rad/s (mode logarithmique,

10 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules  $G'$ ,  $G''$  dans le domaine linéaire viscoélastique.

Avec :

- $G'$  : appelée module de conservation [24], il représente le caractère élastique du polymère, l'énergie emmagasinée dans le matériau.
- ▲  $G''$  : appelée module de perte [24], qui représente le caractère visqueux du polymère et correspond à l'énergie dissipée.

Au cours du balayage en déformation, le module  $G'$  devait rester constant jusqu'à une certaine valeur de déformation (ou contrainte). Au-delà, le module devient dépendant de la déformation et commence à diminuer. Ce phénomène peut être interprété comme la conséquence de premières ruptures au sein du matériau. La sortie de linéarité peut-être déterminée au point où  $G'$  perd 10% de sa valeur sur le plateau.



**Figure 4.1** : courbe des modules de viscoélasticité en fonction de la déformation.

Avec :

- ✓ Des courbes d'écoulement en régime continu sous cisaillement variable, se traduisant par la viscosité apparente  $\eta_{app}$  (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ).

Pour l'obtention des courbes d'écoulement, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de  $0,001$  à  $1000 s^{-1}$ , avec un nombre de point de mesure de 50, et un

temps de mesure pour deux points successifs égale à 5 s, auquel la viscosité enregistre un palier.

Les courbes d'écoulement issues de ce test sont ensuite modélisées par des modèles mathématiques qui représentent le comportement rhéologique des solutions xanthane-NaCl à différentes concentrations à l'aide d'un logiciel « STATISTICA » qui offre une multitude de technique de méthodes d'optimisation non linéaires se basant sur un calcul itératif.

Et le modèle de Sisko est le modèle qui convient le mieux au comportement de nos échantillons. Il s'écrit comme suit :

$$\eta = \eta_{\infty} + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.3)$$

Avec :

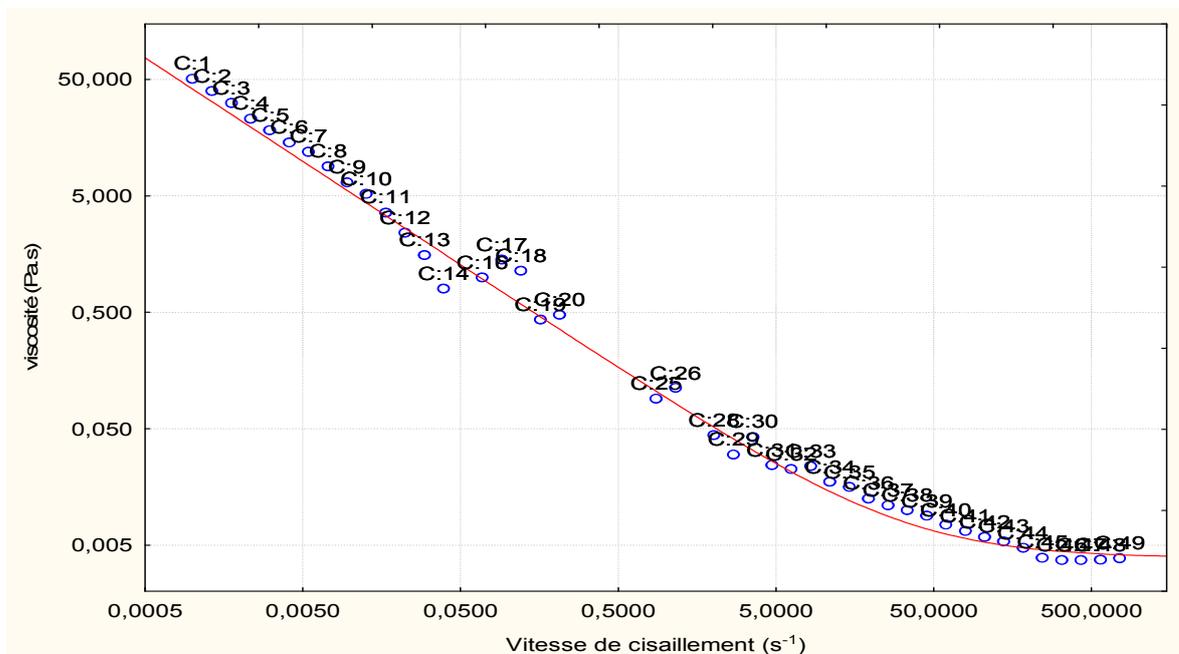
$\eta$  : viscosité apparente (Pa.s).

$\eta_{\infty}$  : viscosité apparente à cisaillement infini, lorsque les macromolécules sont complètement dispersées (Pa.s).

$\dot{\gamma}$  : vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

$K$  : Coefficient de consistance.

$n$  : Paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme un indice d'écoulement.



**Figure 4.2** : courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement qui représente le modèle de Sisko.

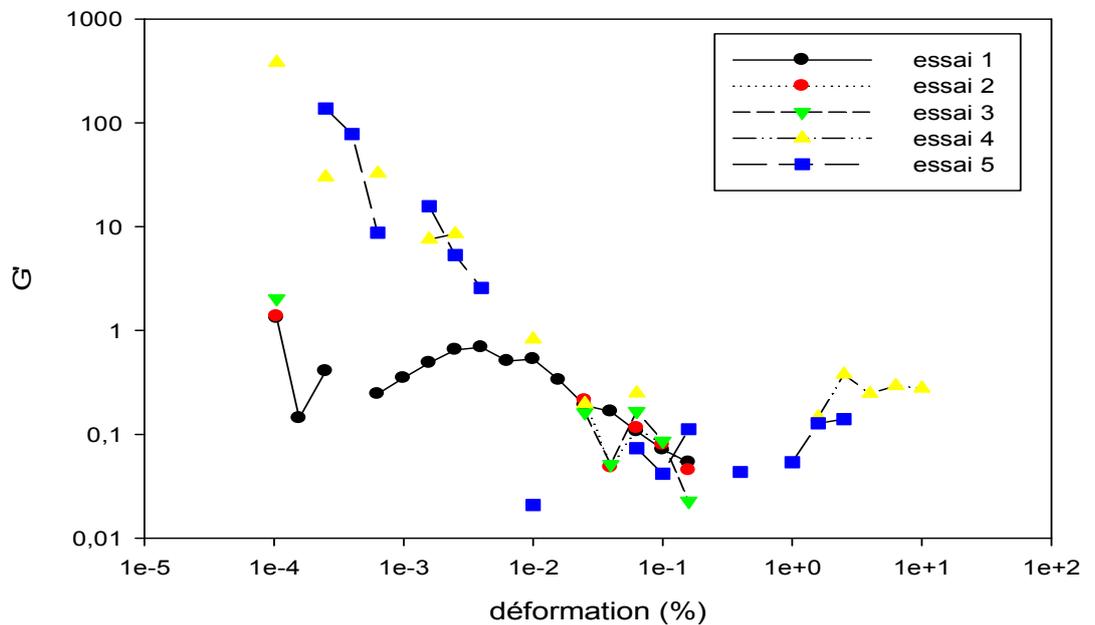
Dans cette partie nous allons exposer et présenter les résultats expérimentaux obtenues de l'étude rhéologique de notre polymère.

## 5.1 Matrice de réponses

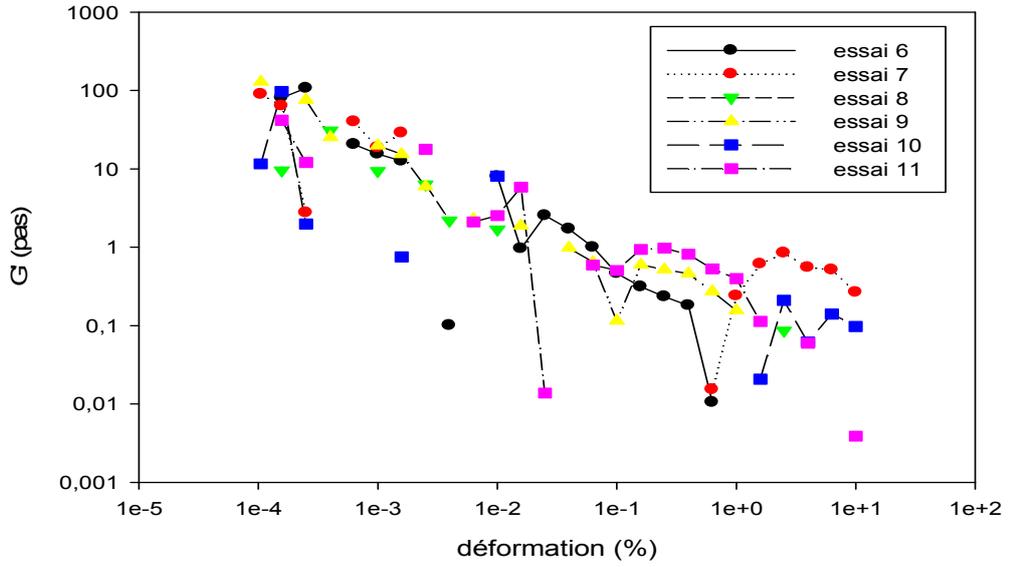
### a) Test de viscoélasticité

L'étude de la viscoélasticité nous a permis de déterminer la rigidité des solutions et de déduire les valeurs de  $G'$  et  $G''$  dans la région linéaire où le fluide est au repos. Au fait, les courbes obtenues, qui sont présentées sur les figures 5.1-4, sont difficiles à exploiter. Nos solutions sont tellement diluées qu'il est difficile au système de mesure utilisé, qui est le plan plan de capter des mesures. Il est recommandé dans ce cas d'utiliser le système couette qui est malheureusement non disponible dans notre laboratoire.

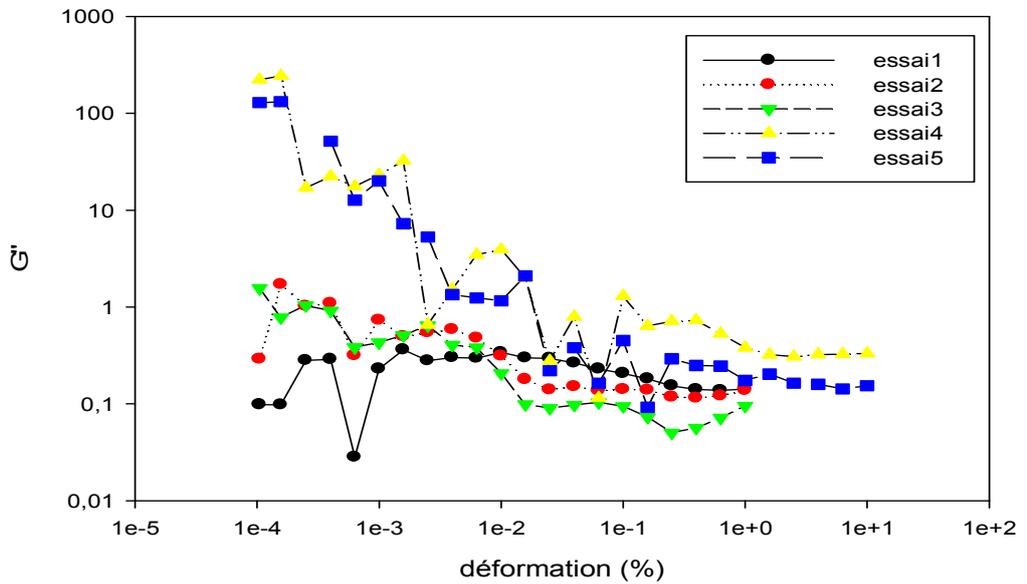
On s'est comme même efforcé à faire ressortir les valeurs de  $G'$  et  $G''$  dans la région linéaire. Les résultats sont élucidés dans la matrice de réponses qui est présentée sur le tableau 5.1.



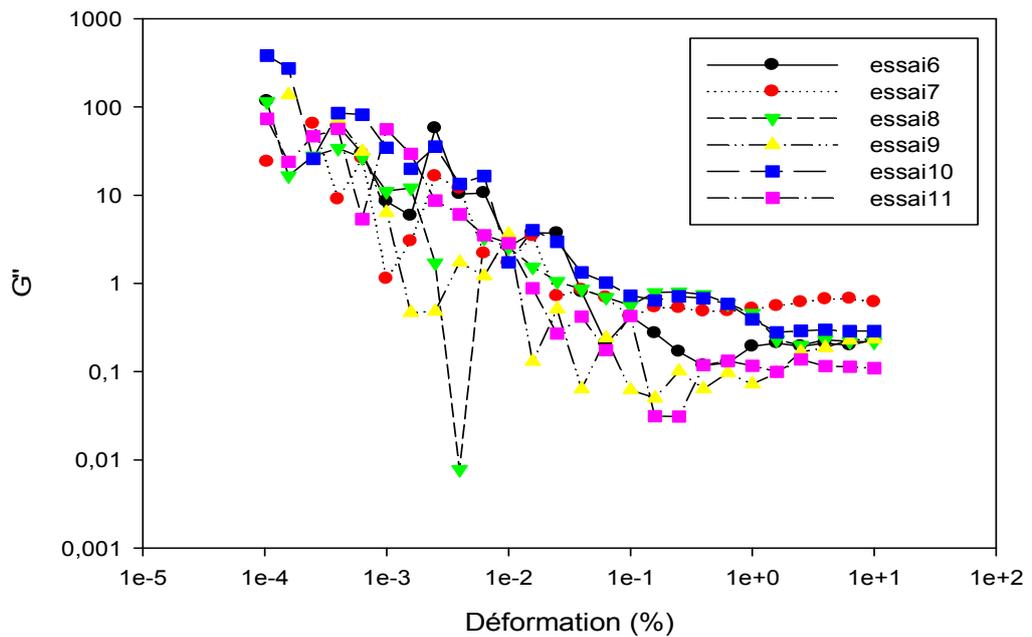
**Figure 5.1 :** Courbes de module de conservation  $G'$  pour les essais 1, 2, 3, 4, 5 en fonction de la déformation



**Figure 5.2 :** Courbes de module de conservation  $G'$  pour les essais 6, 7, 8, 9, 10, 11 en fonction de la déformation



**Figure 5.3 :** Courbes de module de perte  $G''$  pour les essais 1, 2, 3, 4, 5 en fonction de la déformation



**Figure 5.4 :** Courbes de module de perte  $G''$  pour les essais 6, 7, 8, 9, 10, 11 en fonction de la déformation

Les courbes d'écoulement obtenues suite au test réalisé, obéissent au modèle de sisko avec un coefficient de corrélation supérieur à 90%. Les paramètres donnés par ce modèle sont l'indice de consistance  $k$ , la viscosité à cisaillement infini  $\eta_\infty$  et  $n$  l'indice d'écoulement. Les valeurs de ce dernier sont toutes inférieures à 1 ce qui traduit la rhéofluidité de nos solutions. Ils sont récapitulés dans la matrice de réponses.

On trouve aussi les valeurs de la turbidité qui sont calculées à partir de l'absorbance de nos solutions par UV.

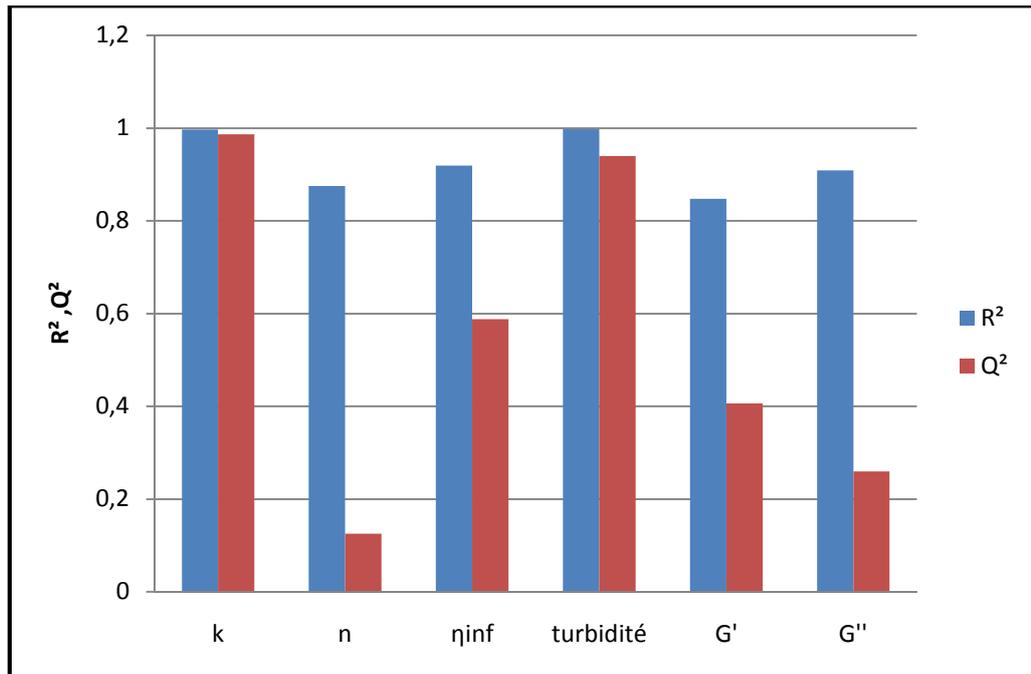
**Tableau 5.1:** Matrice de réponses retenues.

N° Essai	Ordre aléatoire	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\eta_{\infty}$ (Pa.s)	k	n	Tr (cm <sup>-1</sup> )
N°1	5	5,36	5,28	0,00113	0,04202	0,22357	0,051
N°2	8	6,38	1,71	0,002422	0,17483	0,138987	0,099
N°3	3	/	0,64	0,003189	0,063638	0,107273	0,057
N°4	4	8,78	0,65	0,001281	0,212696	0,36134	0,092
N°5	9	5,95	0,48	0,002582	0,152488	0,089469	0,058
N°6	10	/	35,6	0,00334	0,211925	0,305768	0,099
N°7	11	17,8	8,6	0,002208	0,03535	0,467631	0,075
N°8	7	19,55	16,4	0,002422	0,199186	0,16376	0,073
N°9	6	0,66	5,84	0,003883	0,068909	0,310499	0,075
N°10	1	0,65	0,27	0,003052	0,066953	0,323145	0,075
N°11	2	0,67	0,54	0,003052	0,059183	0,319162	0,076

## 5.2 Modélisation en surface de réponse

A partir des valeurs des réponses, une modélisation mathématique par un polynôme quadratique avec interaction, a été effectuée liant les réponses aux facteurs centrés réduits, X1, X2 et qui sont associés respectivement au Xanthane et au NaCl. La résolution du système d'équation polynomial s'est fait par la méthode PLS (partial least square). Suite à cela, les effets propres de chaque facteur de contrôle sur les réponses seront déduits.

La qualité représentative de ces modèles (à quel point les modèles représentent les points expérimentaux), est vérifiée par des valeurs du coefficient de corrélation R<sup>2</sup> proches de 1 et des valeurs de prédiction Q<sup>2</sup> supérieures à 0,5. Les histogrammes tracés sur la figure 5. 1 présentent les valeurs de R<sup>2</sup> et Q<sup>2</sup> en fonction des réponses étudiées.



**Figure 5.5 :** Histogramme du coefficient  $R^2$  et  $Q^2$  des différentes réponses.

Ces histogrammes montrent que les modèles de la turbidité et des paramètres rhéologiques sous écoulement déduits du modèle de sisko, sont les plus représentatifs.

### 5.2.1 Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique des résultats de la modélisation en surface de réponses est très importante, elle nous donne une idée sur la qualité prédictive de ces modèles.

D'une façon générale, en matière de régression le principe de l'ANOVA est de subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative à l'équation de régression ou au modèle utilisé, et une composante résiduelle, la première devant être testée par rapport à la deuxième.

Les composants factorielle et résiduelle seront mathématiquement représentées par des carrés moyens, c-à-d des variances.

En définitive, l'intérêt de l'analyse de variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

L'analyse de la variance s'avère incontournable, par carrés moyens des facteurs et des interactions, variance résiduelle, test de Fisher, tableau d'analyse de la variance, rejet de facteurs. [25]

### 5.2.1.1 Tableaux de l'analyse de la variance « ANOVA »

Les résultats de l'ANOVA donnés par le MODDE 6.0 sont résumés sur les tableaux suivants. Comme il a été montré par le coefficient de corrélation  $R^2$ , toutes les réponses les sont prédictives.

#### a) La turbidité

**Tableau 5.2 :** Tableau d'ANOVA pour la turbidité.

<b>Turbidité</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>SD</b>
			(variance)			
Ecart totale	9	0,05221	0,00580111			
Constante	1	0,0504751	0,0504751			
Total corrigé	8	0,00173488	0,00021686			0,0147262
Ecart de régression	5	0,00173096	0,000346192	264,816	0,000	0,0186062
Ecart résiduelle	3	3,92187e-006	1,30729e-006			0,00114337
Ecart d'ajustement	1	3,25521e-006	3,25521e-006	--	--	0,00180422
L'erreur pure	2	6,66659e-007	3,3333e-007			0,000577347

Le logiciel n'a pas pu calculer la valeur de F et P parce que si on les calcule le résultat tend vers l'infini.

#### b) Indice de consistance

**Tableau 5.3 :** Tableau d'ANOVA pour l'indice de consistance.

<b>k</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>SD</b>
			(variance)			
Ecart totale	9	0,154482	0,0171647			
Constante	1	0,113707	0,113707			
Total corrigé	8	0,0407746	0,00509683			0,0713921
Ecart de régression	5	0,0406622	0,00813244	216,944	<b>0,000</b>	0,09018
Ecart résiduelle	3	0,000112459	3,74863e-005			0,00612261
Ecart d'ajustement	1	5,95277e-005	5,95277e-005	2,24924	<b>0,272</b>	0,00771542
L'erreur pure	2	5,29313e-005	2,64656e-005			0,00514448

Nous avons une bonne qualité statistiques du modèle donc on a un modèle prédictif et représentatif des point expérimentaux.

c) Viscosité à l'infini

Tableau 5.4 : Tableau d'ANOVA pour la viscosité infinie.

$\eta_{\infty}$	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Ecart totale	9	5,98991e-005	6,65546e-006			
Constante	1	5,39343e-005	5,39343e-005			
Total corrigé	8	5,96478e-006	7,45597e-007			0,00086348
Ecart de régression	5	5,48189e-006	1,09638e-006	--	--	0,00104708
Ecart résiduelle	3	4,82886e-007	1,60962e-007			0,000401201
Ecart d'ajustement	1	2,25115e-008	2,25115e-008	--	--	0,000150038
L'erreur pure	2	4,60374e-007	2,30187e-007			0,000479778

Le logiciel n'a pas pu calculer la valeur de F et P parce que si on les calcule le résultat tend vers l'infini.

d) Module de conservation G'

Tableau 5.5 : Tableau d'ANOVA pour G'.

G'	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Ecart totale	9	882,274	98,0305			
Constante	1	481,071	481,071			
Total corrigé	8	401,203	50,1504			7,0817
Ecart de régression	5	340,081	68,0163	3,33838	<b>0,175</b>	8,2472
Ecart résiduelle	3	61,122	20,374			4,51376
Ecart d'ajustement	1	61,1218	61,1218	611216	<b>0,000</b>	7,81804
L'erreur pure	2	0,000200001	0,0001			0,01

On n'a pas obtenue une bonne qualité statistique car si on fait le rapport régression / résiduel, on aura une valeur extrêmement grande.

e) **Module de perte G''**

**Tableau 5.6** : Tableau d'ANOVA pour G''.

G''	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
Ecart totale	9	408,845	45,4273			
Constante	1	175,739	175,739			
Total corrigé	8	233,106	29,1383			5,39799
Ecart de régression	5	211,858	42,3715	5,98223	<b>0,086</b>	6,50934
Ecart résiduelle	3	21,2487	7,08289			2,66137
Ecart d'ajustement	1	1,51941	1,51941	0,154026	<b>0,733</b>	1,23264
L'erreur pure	2	19,7293	9,86463			3,1408

Nous avons une bonne qualité statistiques du modèle donc on a un modèle prédictif et représentatif des point expérimentaux.

**5.2.1.2 Estimation des paramètres des modèles**

Le modèle mathématique quadratique avec interactions proposé, s'écrit comme suit :

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 \quad (5.1)$$

Où:

$Y_i$ : représente la ième réponse.

$X_j$ : représente le jième facteur centré réduit.

$a_i$  : représentent les coefficients du modèle.

Comme chaque réponse retenue obéit à son propre modèle mathématique, on aura les modèles suivants :

**a) La turbidité**

$$y = 0,0755936 + 0,0145245 X_1 + 0,000173718 X_2 + 0,000878904 X_1^2 - 0,00121267 X_2^2 - 0,00202971 X_1X_2 \quad (5.2)$$

Avec:  $R^2 = 0.99$  et  $Q^2 = 0.40$

**b) L'indice de consistance**

$$y = 0,0572661 + 0,00362648 X_1 + 0,0580562 X_2 + 0,040296 X_1^2 + 0,030231 X_2^2 - 0,03755864 X_1 X_2 \quad (5.3)$$

Avec:  $R^2 = 0.99$  et  $Q^2 = 0.98$

**c) La viscosité infinie**

$$y = 0,00329082 + 0,000103694 X_1 + 0,000199603 X_2 - 0,00028909 X_1^2 - 0,0005865581 X_2^2 - 0,000320633 X_1 X_2 \quad (5.4)$$

Avec:  $R^2 = 0.91$  et  $Q^2 = 0.58$

**d) Module de conservation  $G'$**

$$y = 1,50265 - 3,22525 X_1 + 0,690967 X_2 - 2,15652 X_1^2 + 9,28516 X_2^2 - 2,6273 X_1 X_2 \quad (5.5)$$

Avec:  $R^2 = 0.84$  et  $Q^2 = 0.40$

**e) Module de pert  $G''$**

$$y = 1,79717 - 3,44904 X_1 + 0,767838 X_2 - 3,15297 X_1^2 + 6,55608 X_2^2 - 2,00621 X_1 X_2 \quad (5.6)$$

Avec :  $R^2 = 0.90$  et  $Q^2 = 0.25$

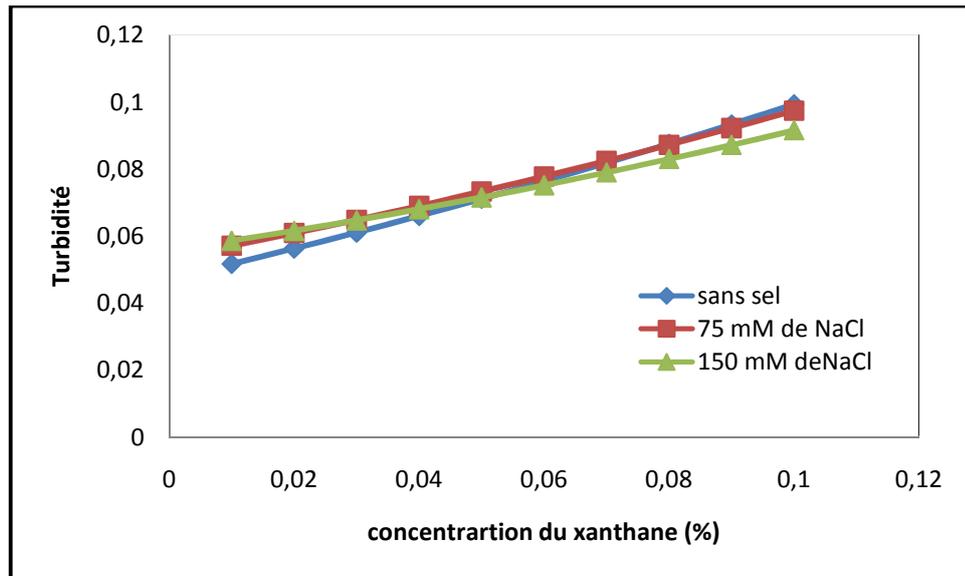
**5.2.1.3 Etude d'effet**

Les modèles précédents nous permettront dans ce qui suit de tracer les différentes courbes d'effet de la concentration du xanthane sur les paramètres étudiés, et d'en tirer l'effet de sel sur la structure du xanthane.

**a) Turbidité**

La courbe ci-dessous montre que l'augmentation de la concentration du xanthane fait augmenter la turbidité. Sachant que la turbidité mesure la quantité de photons perdus lors du passage rectiligne de la lumière dans l'échantillon. Alors l'augmentation de ce paramètre explique la présence d' « objets », qui sont les macromolécules de xanthane, dans la solution.

Le sel par contre n'a presque pas d'effet sur les valeurs de turbidité, à noter comme même qu'à faible concentration de xanthane, les solutions dépourvues de sel sont les moins turbides, par contre à 0,1% de xanthane se sont les solutions contenant 150mM de NaCl qui deviennent les moins turbides.

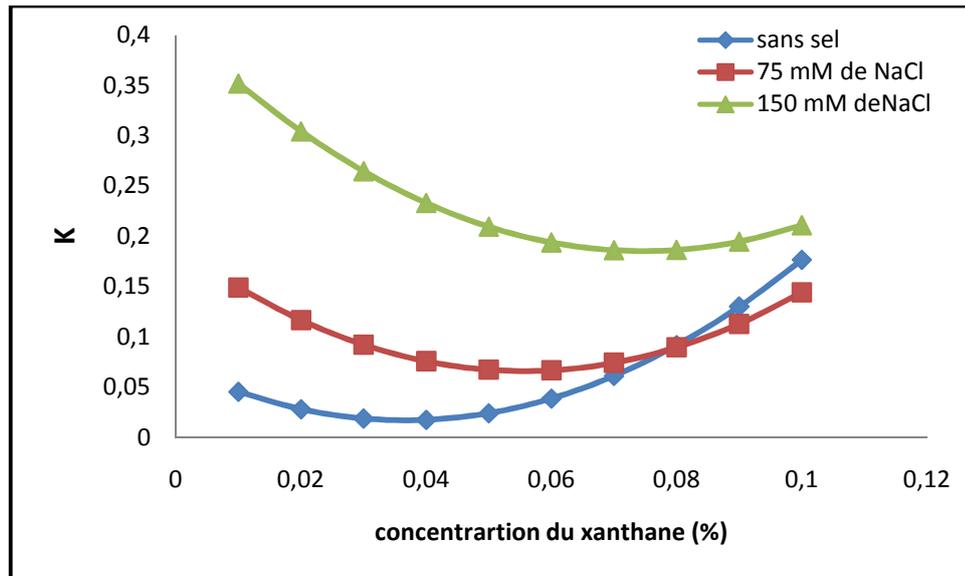


**Figure 5.6 :** Effet de la concentration du xanthane sur la turbidité des solutions à différentes concentrations de NaCl.

#### **b) L'indice de consistance, viscosité infinie**

Les paramètres rhéologiques issus de la modélisation des courbes d'écoulement par le modèle de sisko sont tracés sur les figures 5.7 et 5.8 en fonction de la concentration du xanthane à différentes concentrations de NaCl.

En absence de sel la consistance des solutions, exprimé par l'indice  $k$  demeure constante à faibles concentrations de xanthane puis elle augmente petit à petit à partir de 0,05% avec l'augmentation de la concentration en xanthane. En présence de 150 mM de NaCl par contre, l'effet du xanthane s'inverse et l'indice de consistance diminue. Et a 75 mM de NaCl, l'effet de la concentration du xanthane est non monotone sur l'indice de consistance, il diminue à de faibles concentrations après il augmente, ceci peut être expliqué par la présence de deux phénomènes. Les mêmes effets ont été aussi observés sur la viscosité à l'infini

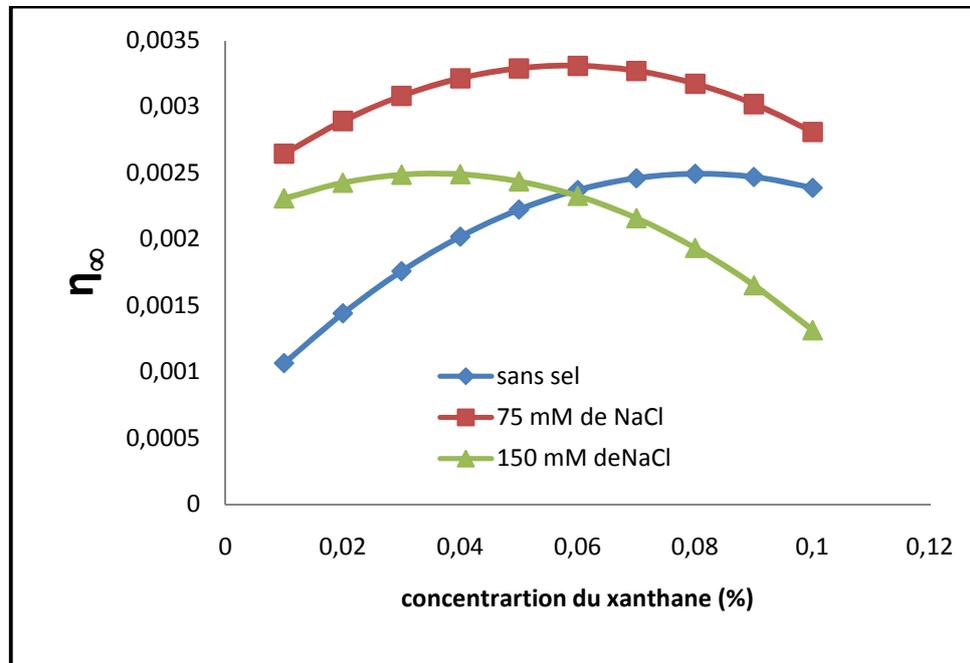


**Figure 5.7:** Effet de la concentration du xanthane sur l'indice de consistance K des solutions à différentes concentrations de NaCl.

La viscosité  $\eta_{\infty}$  est déduite par extrapolation du dernier palier newtonien vers un cisaillement extrêmement grand. A ce moment-là les macromolécules sont complètement dispersées et suivent le sens de l'écoulement. La variation de cette viscosité en fonction des concentrations du xanthane et du sel sont présentées sur la figure ci-dessous. L'effet des deux facteurs est non monotone et la présence d'interaction est bien visible. En absence de sel, la viscosité des solutions augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration en xanthane. En présence de 150 mM de NaCl par contre, l'effet du xanthane s'inverse et la viscosité chute pratiquement de moitié. Cette interaction peut être expliquée par un changement dans la structure ou la conformation de la gomme xanthane. Rappelons que le xanthane est constitué d'une chaîne principale d'unités de glucose sur laquelle il y a des ramifications chargées négativement. Ces charges négatives sont responsables des interactions électrostatiques répulsives au sein de la macromolécule. Le sel rajouté va occuper les sites anioniques sur lesquelles il va s'adsorber et donc il va contribuer à la diminution des répulsions électrostatiques, ce qui va mener au repliement de la chaîne sur elle-même. De ce fait, les macromolécules vont occuper moins d'espace et d'où la diminution de la viscosité des solutions.

Ces constatations ont déjà été observées, dans des travaux ultérieurs mais dans le domaine semi dilué et concentré (à des concentrations de xanthane supérieures à 0,1%).

A 75mM de NaCl, l'effet du xanthane n'apparaît pas, ceci peut être expliqué par la présence des deux phénomènes, c-à-d que cette quantité de sel n'est pas suffisante pour s'adsorber sur tous les sites anioniques du xanthane.



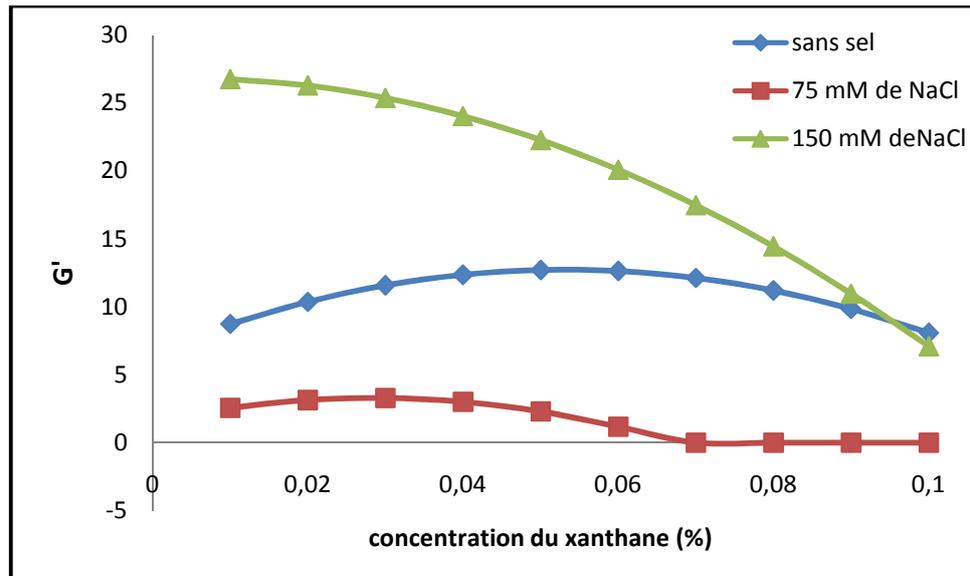
**Figure 5.4 :** Effet de la concentration du xanthane sur la viscosité infinie des solutions à différentes concentrations de NaCl.

### c) Le module de conservation $G'$ , Le module de perte $G''$

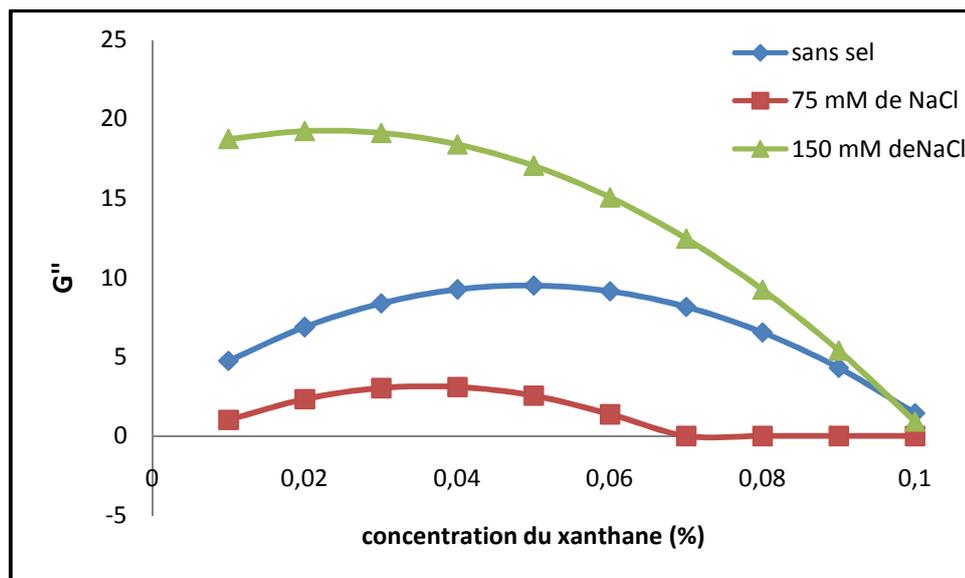
Les paramètres rhéologiques issus de la modélisation de test de la viscoélasticité sont tracés sur les figures 5.5 et 5.6 en fonction de la concentration du xanthane à différentes concentrations de NaCl.

On remarque qu'en présence de 150 mM de NaCl, les coefficients  $G'$  et  $G''$  diminuent avec l'augmentation du xanthane tout en ayant des valeurs plus élevées qu'en présence de 75 mM et carrément en absence de sel. Ceci peut être attribué au même phénomène déjà décrit, relatif à l'adsorption du sel sur les sites anioniques de biopolymère causant ses changements conformationnelles.

En absence de sel, l'effet viscosifiant du xanthane n'apparaît pas, et la rigidité des solutions demeure insensible à l'augmentation de la concentration. De même qu'en présence de 75mM de sel. On est dans le régime dilué, et la quantité de xanthane mise en solution est insuffisante pour augmenter la rigidité.



**Figure 5.5 :** Effet de la concentration du xanthane sur le module de conservation  $G'$  des solutions à différentes concentrations de NaCl.



**Figure 5.6 :** Effet de la concentration du xanthane sur le module de perte  $G''$  des solutions à différentes concentrations de NaCl.

## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, l'effet du rajout d'un sel monovalent sur la structure du xanthane en solution dans le régime dilué a été abordé. Pour mener à bien cette étude d'effet, une méthodologie de planification expérimentale a été adoptée et ce à l'aide du logiciel MODDE 6.0. La stratégie choisie est une modélisation en surface de réponses, le plan qui répond à nos besoins est un plan factoriel à faces centrées (CCF).

Les résultats de la modélisation obtenus étaient assez satisfaisants, au regard des coefficients de corrélation  $R^2$  qui est supérieurs à 80 % pour toutes les réponses et le paramètre de prédiction  $Q^2$  qui est supérieur à 50% pour la turbidité, indice de consistance  $K$  et la viscosité infinie  $\eta_\infty$  et inférieur à 50 % pour les modules viscoélastiques ( $G'$  et  $G''$ ) et  $n$  l'indice d'écoulement. Une analyse statistique de la modélisation en surface de réponses par l'analyse de la variance 'ANOVA', est importante pour nous donner une idée sur la qualité prédictive de ces modèles.

Ces résultats nous ont permis d'obtenir les modèles mathématiques des réponses étudiées et de tracer les différentes courbes d'effet et de s'efforcer de les interpréter en essayant de faire ressortir les différents phénomènes.

Il a été trouvé que le sel est responsable du changement conformationnel de la structure de xanthane, en s'adsorbant sur les sites anionique de ce dernier. Ceci s'est fait senti par la diminution des paramètres rhéologiques en fonction de la concentration du xanthane. Ce même phénomène a déjà été mis en évidence pour des concentrations supérieures à 0.1%.

Il serait intéressant de confronter ces résultats à la taille des macromolécules en faisant une mesure par DLS.

## APPENDICE A

### Préparation des solutions

- Préparation de solvant

(3mM =  $3 \cdot 10^{-3} M$  de conservateur dans 500 ml de solution)

$$C = \frac{n}{V} \text{ avec } n = \frac{m}{M} \quad \longrightarrow \quad C = \frac{m}{M \cdot V}$$

Avec  $M(N_a N_3) = 23 + (14 \cdot 3) = 65 \text{ g/mol}$

$$m = C \cdot M \cdot V$$

$$m = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 65 \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 0.0975 \text{ g} \approx 0.1 \text{ g}$$

- Préparation de solution mère de xanthane

On a :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \% \text{ de xanthane} \longrightarrow 1.053 \% \\ 0.2 \% \longrightarrow X \end{array} \right.$$

$$X = \frac{0.2 \cdot 1.053}{1} = 0.21 \% \text{ , donc on a } 0.21 \text{ g dans } 100 \text{ ml de solvant.}$$

- Préparation de solution mère de NaCl

$$C = \frac{n}{V} \text{ avec } n = \frac{m}{M} \quad \longrightarrow \quad C = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$m = C \cdot M \cdot V$$

$$m = 0.3 \cdot 58.5 \cdot 250 \cdot 10^{-3} = 4.38 \text{ g dans } 250 \text{ ml de solvant}$$

- Préparation des mélanges Xanthane / NaCl

- Pour xanthane

$$C_1 V_p = C_2 V_2 \quad \longrightarrow \quad V_p = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

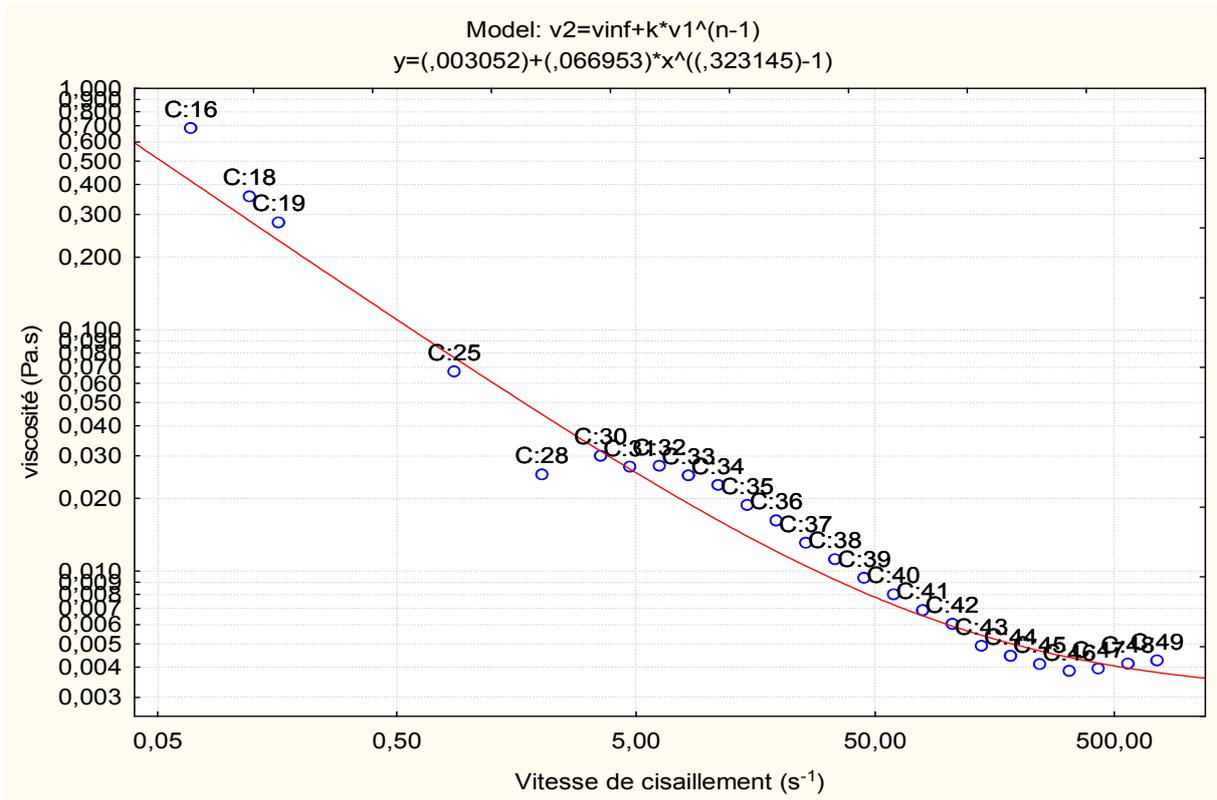
$$V_p = \frac{0.055 \cdot 10}{0.2} = 2.75 \text{ ml}$$

- **Pour NaCl**

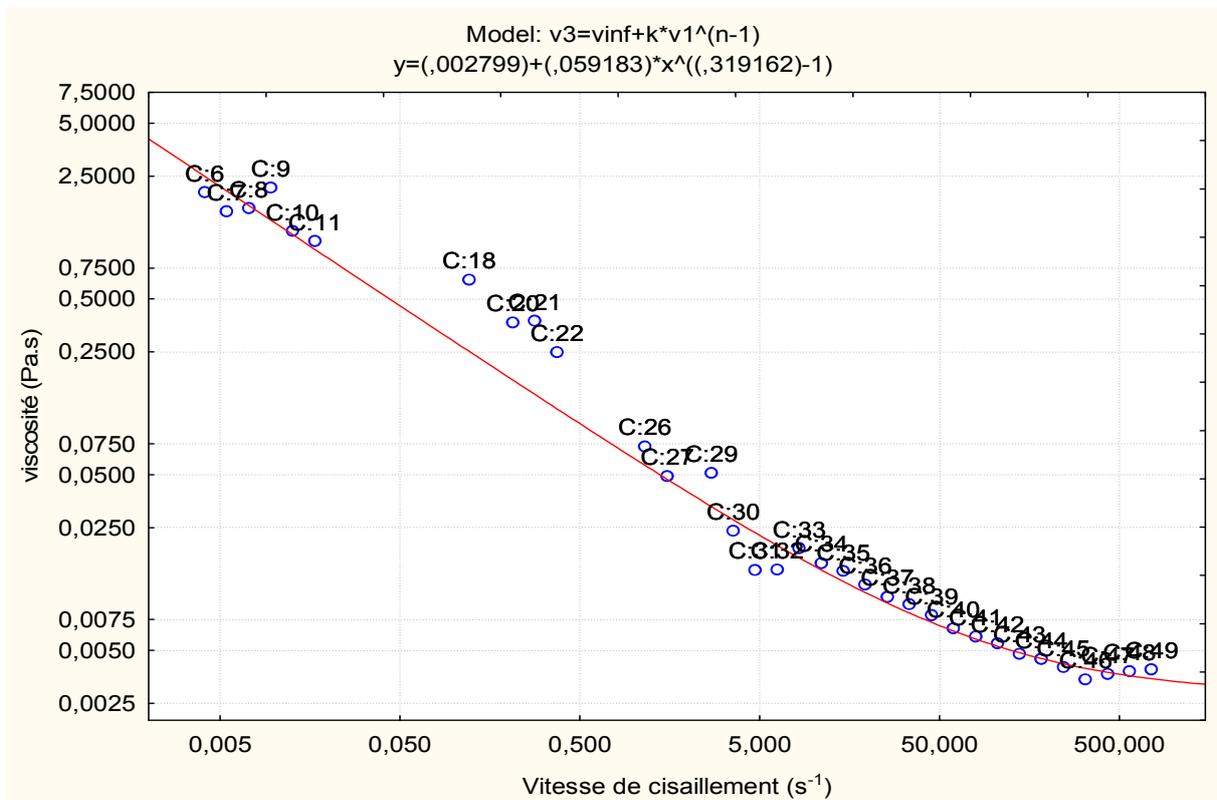
$$C_1 V_p = C_2 V_2 \quad \Longrightarrow \quad V_p = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_p = \frac{75 * 10}{300} = 2.5 \text{ ml}$$

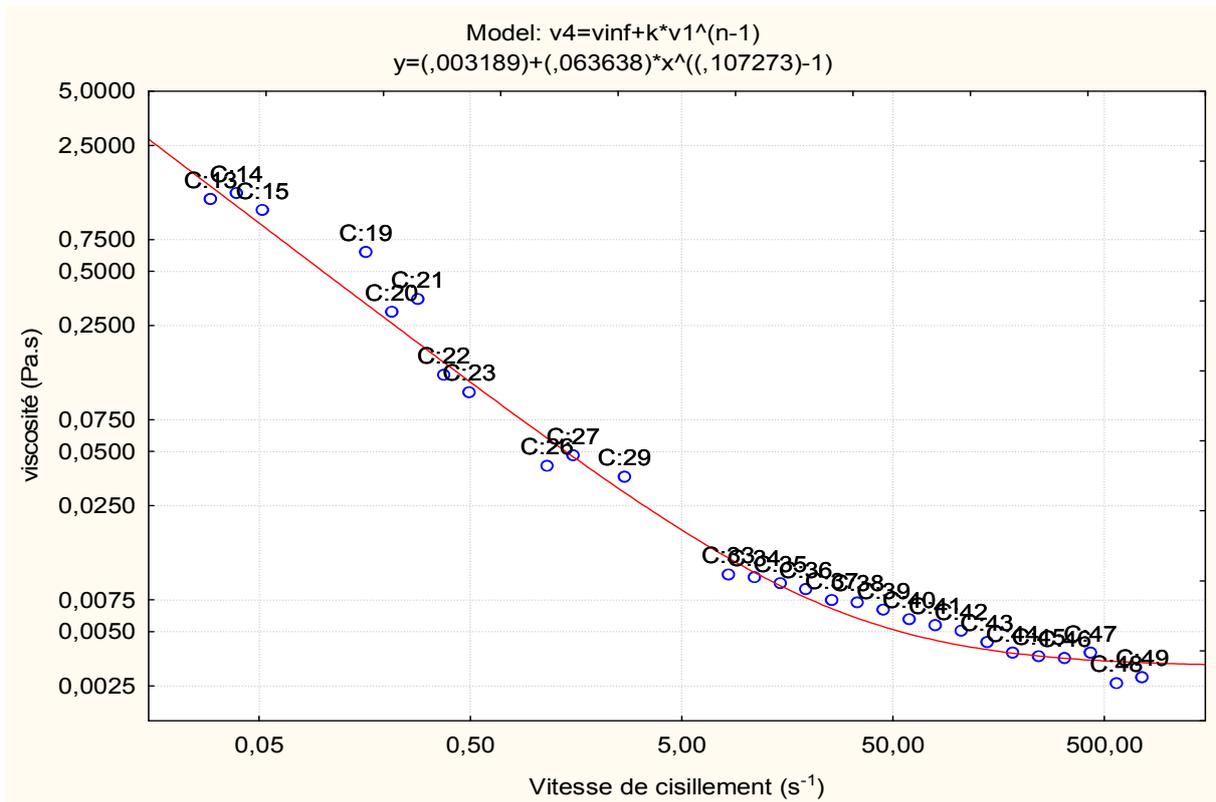
## APPENDICE B



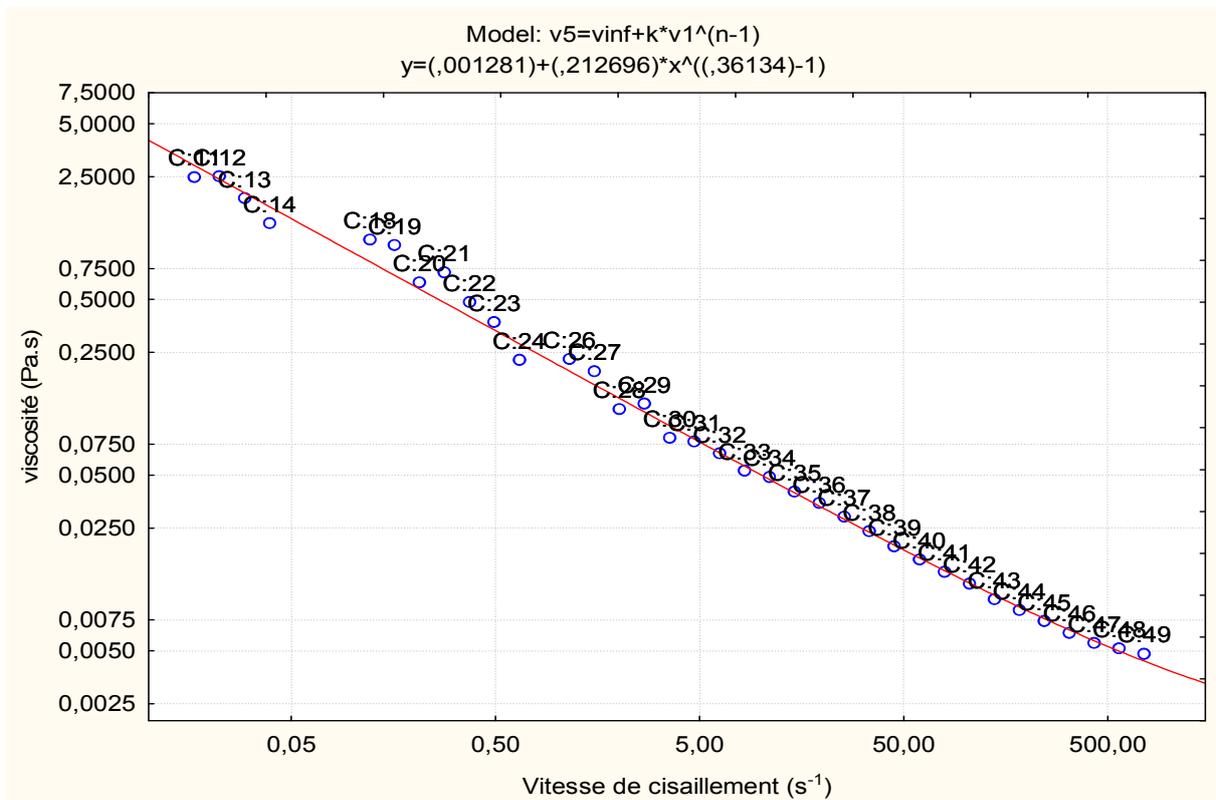
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 1**



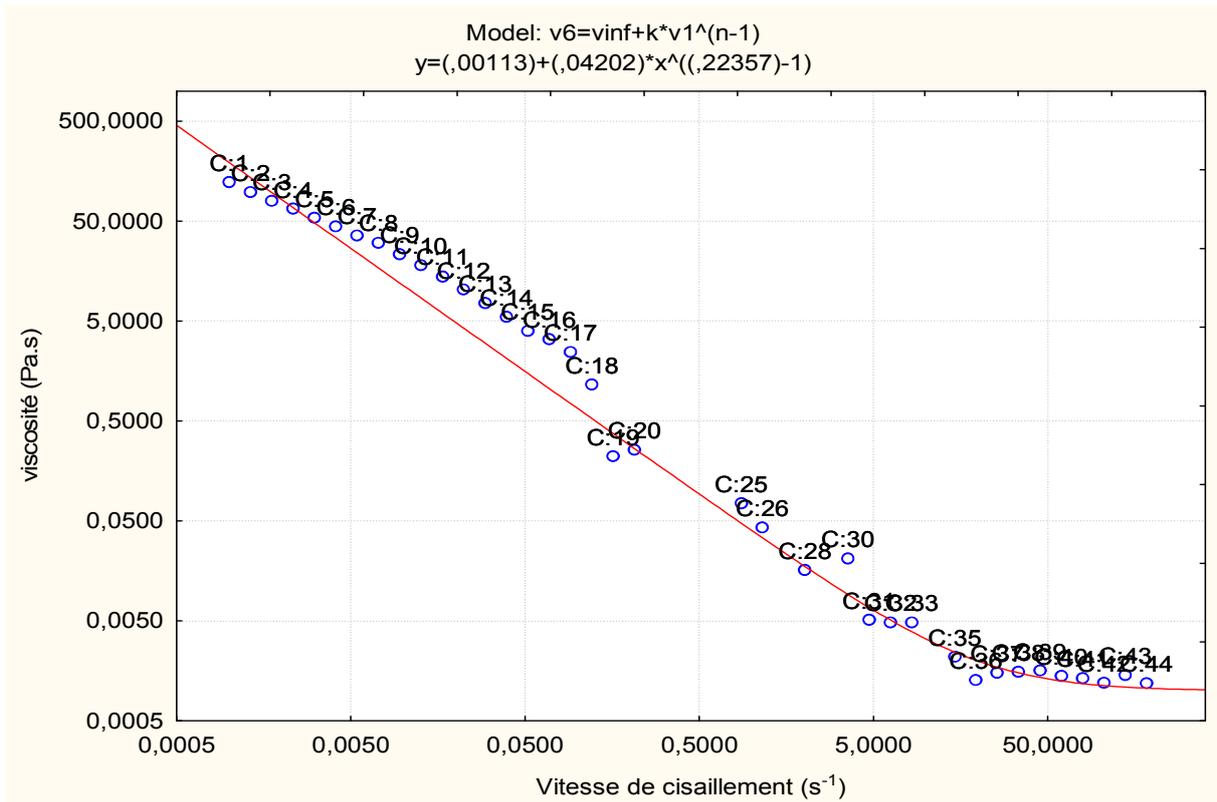
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 2**



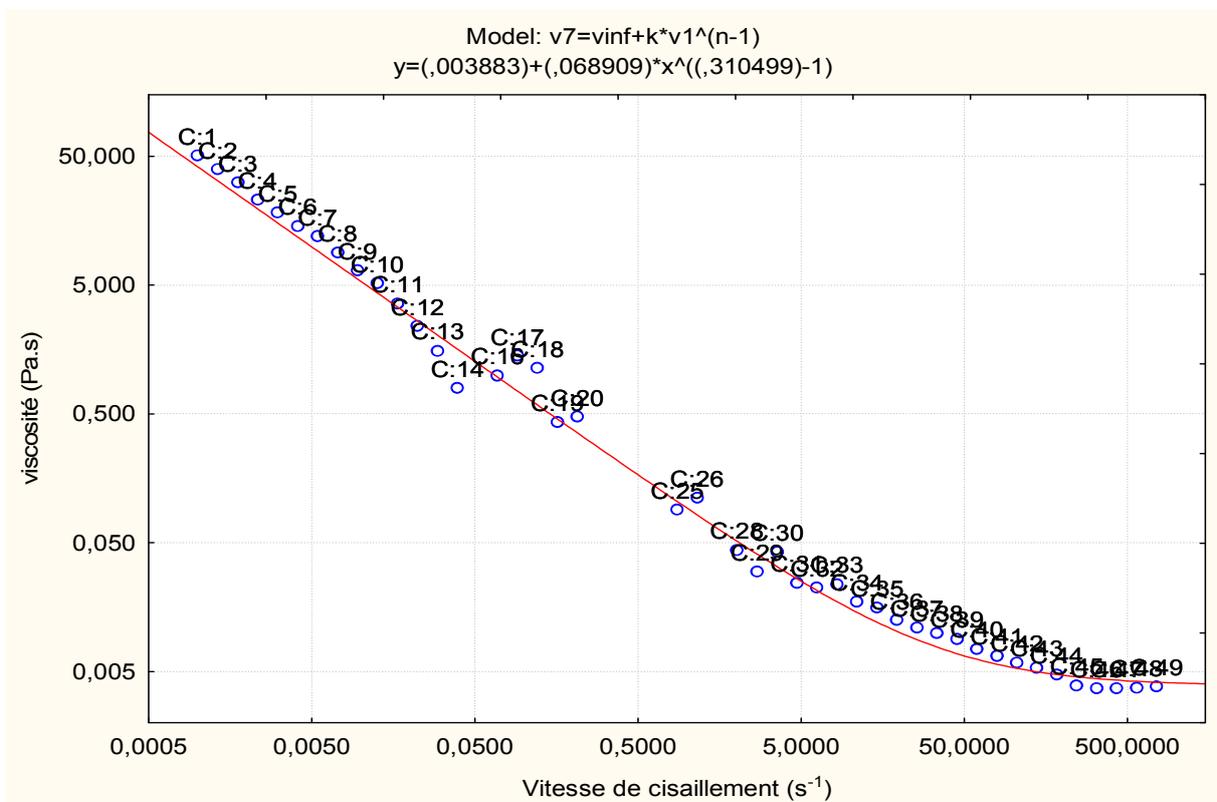
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 3**



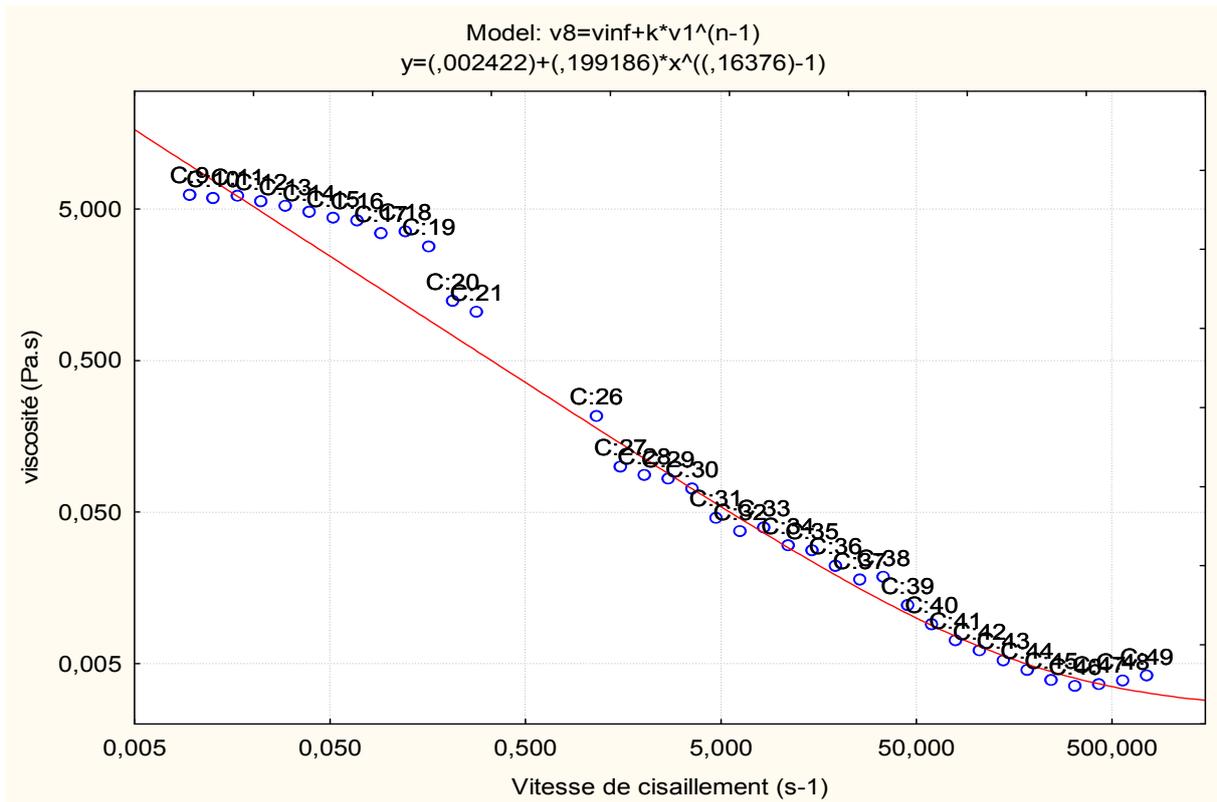
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 4**



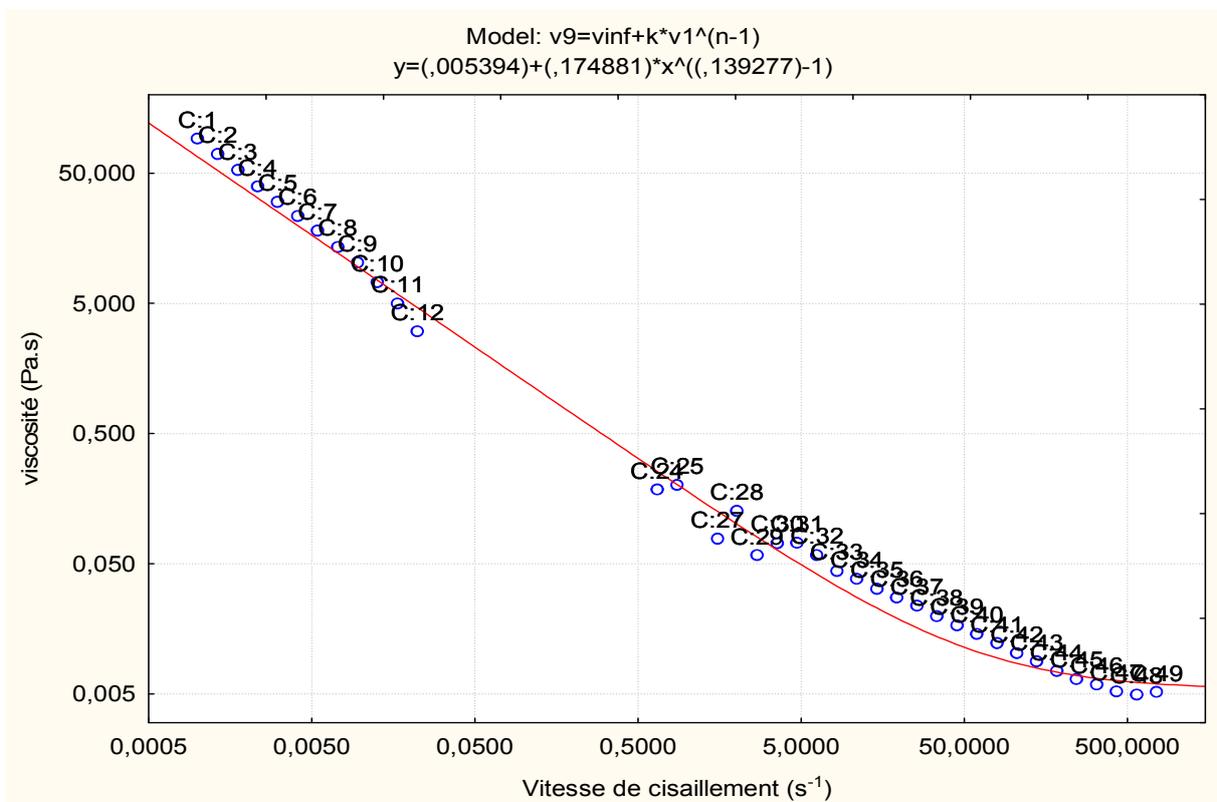
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 5.**



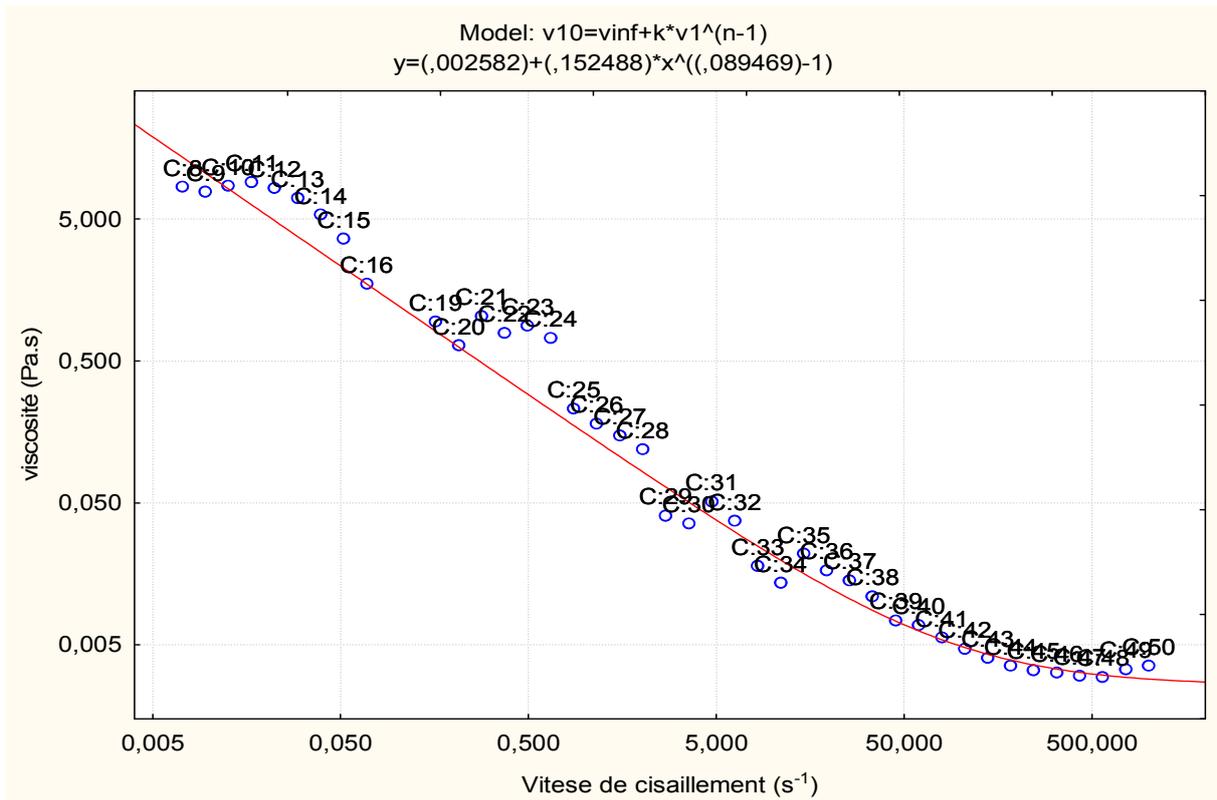
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 6**



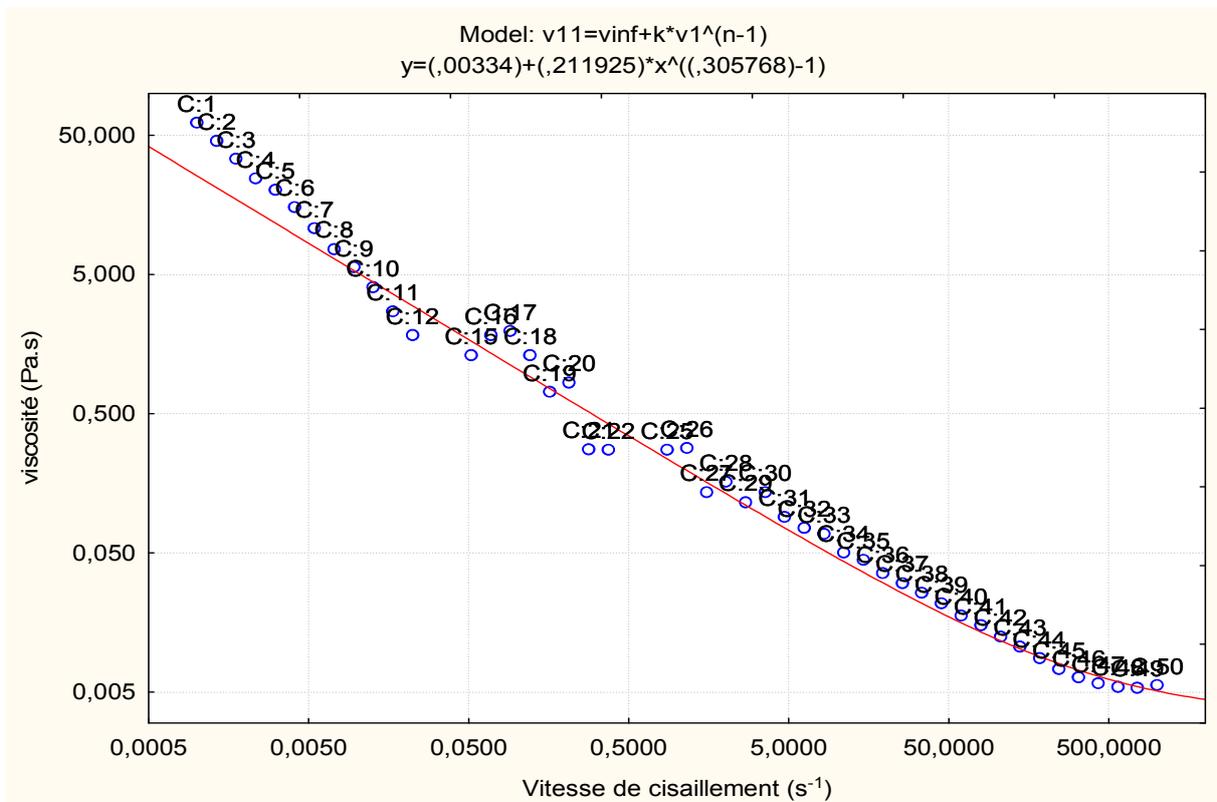
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisailment de l'essai 7**



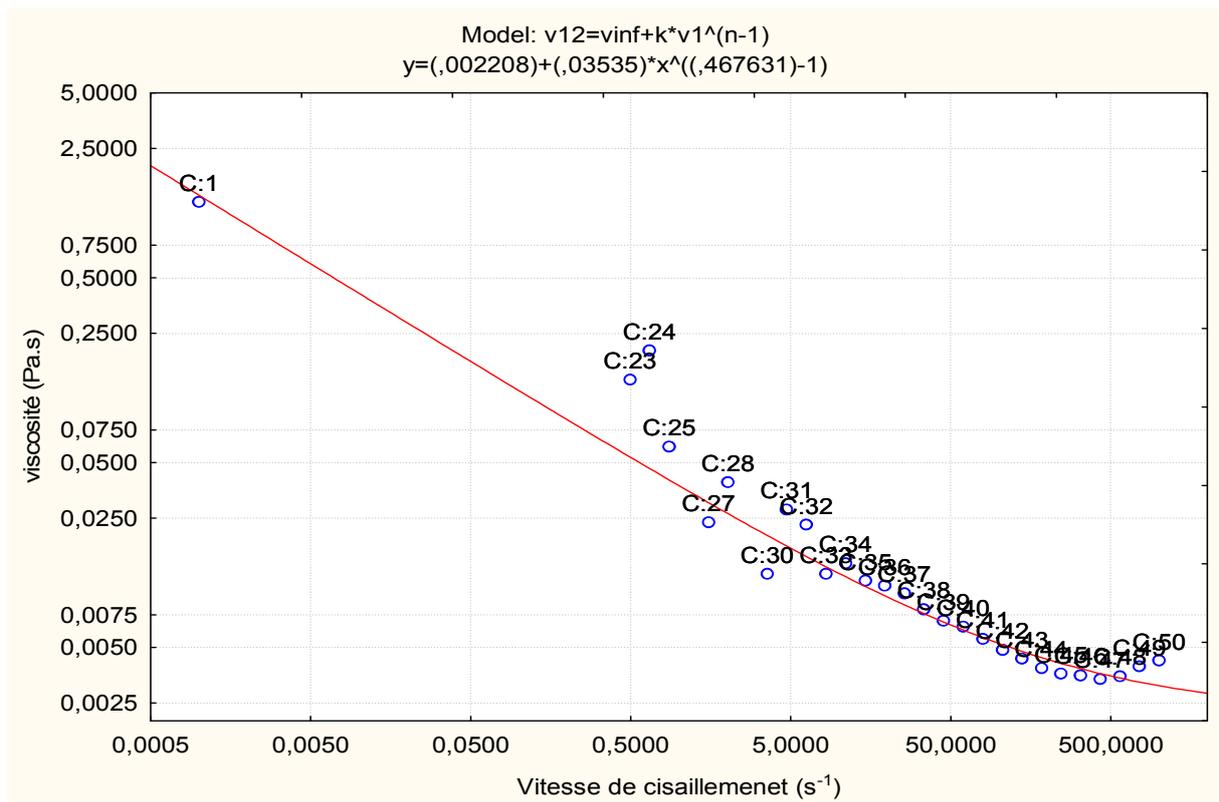
**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisailment de l'essai 8**



**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 9**



**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 10**



**Courbe d'écoulement de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de l'essai 11**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Létisse, F., « Quantification des contraintes nutritionnelles et métaboliques associées à la production de gomme xanthane par *Xanthomonas campestris* ». thèse de doctorat. 2000.
- [2]. ROUY, E., « formulation d'un gel oxydnt à matrice oragnique applicble à la décontamination nucléaire: propriétés rhéologiques, acido-basiques et ozonolyse de la matrice ». thèse de doctorat.2003.
- [3]. MOUNA, M.K.A., « Développement pharmaceutique de formes à libération prolongée de tramadol à base de matrice hydrophile : Hydroxy Propyl Methyl Cellulose et Gomme Guar ».thèse de magister. 2011.
- [4]. GHERAIRI, L., « Etude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à base de caséinate de sodium à l'aide des plans d'expériences ».thèse de master. 2010/2011.
- [5]. Karim, M.F., « Amélioration des propriétés rhéologiques des fluides de forage a base de biopolymeres : application aux puits horizontaux ».memoire de magister . 2007.
- [6]. CHALAH,K, « Influence de l'ajout des polymères (PAC,HEC) et de la température sur le comportement rhéologique et les propriétés électroniques des fluides de forage a base d'eau ».mémoire de magister.2011/2012
- [7]. Dr. Alessandro, A, « La gomme xanthane dans l'industrie alimentaire ».journal polymère.2014.
- [8]. GHERAIRI, L., « Etude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à base de caséinate de sodium à l'aide des plans d'expériences ».thèse de master. 2010/2011.
- [9]. GOUPY, J., « les plans d'expériences ».thèse de magister. 2006.
- [10]. GOUPY, J., « Modélisation par les plans d'expériences ».thèse de doctorat.2000.
- [11]. RABIER, F., « Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire ».thèse de doctorat. 2007.
- [12]. SCHEIDT, C., « Analyse statistique d'expériences simulées : Modélisation adaptative de réponses non-régulières par krigeage et plans d'expériences ».thèse de doctorat. 2006.
- [13]. KHODER, K., « Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses ».thèse de doctorat. 2011.
- [14]. YASSINE, B., AYAD, M., « Modélisation des betons ordinaires par des plans

d'expériences ».mémoire de master. 2013.

[15]. TRIBOULET, P., « Notions de bases sur les plans d'expériences ».thèse de magister. 2008.

[16]. GILLON, F., « Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'une moteur a communications électroniques », thèse de doctorat,1997.

[17]. HECINI. M, « Etude de l'influence des modèles de viscosité sur la simulation du remplissage des moules », thèse de magister, 2012.

[18]. CHABANE, F, « Contribution a la modélisation de transfert de chaleur lors du remplissage d'un moule », mémoire de magister, 2009.

[19]. MOHAMED. D, « Modélisations théorique et numérique des polymères fondus en conduites cylindriques déformables », mémoire de doctorat, 2012.

[20]. TIXIER, N., « Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques flocculees », thèse de magister, 2003.

[ 21]. Aurélien, M, « Identification de propriétés viscoélastiques de matériaux polymères par mesures de champs de réponses en fréquence de structures », thèse de magister,2012.

[22]. BESSAFA, I., « Formulation d'un gel à visé thérapeutique à base d'eau thermo-minérale de hammam melouane et hammam guergour » ,thèse de master, 2015.

[23]. GUEDIRA, F., « Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible », thèse de master, 2006.

[24]. BENCHABANE, A., « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères ». thèse de magister, 2006.

[25]. VIVIER, S., « Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis », mémoire de doctorat, 2002.