الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE SCIENCE DE LA MATIERE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master en chimie**

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

BELKHIR LALDJA

HAMIDA NADJET

THEME

ETUDE DE L'EFFET DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES DERIVES DE BIOPOLYMERS

Soutenue publiquement le : …/07/2021, Devant le jury composé :

Dr. LEFNAOUI Sonia	Grade : MCA	UYFM	Présidente
Dr. REBOUH Samia	Grade : MCA	UYFM	Examinatrice
Dr. YAHOUM M. Madiha	Grade : MCB	UYFM	Encadreur
Mme. HENTABLI Salma	Doctorante	UYFM	CO-Encadreur

Année universitaire **2020/2021**


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciements

Grace à Dieu le tout puissant qui nous a doté de capacités physiques et morales, nous somme enfin arrivés au bout de ce mémoire

الحمد والشكر لله العلي العظيم

Nous tenons à remercier ***Dr.Madiha Melha Yahoum*** *d'avoir accepté de nous encadrer sur le thème, de nous avoir conseillé judicieusement, orienté, encouragé et de nous apporter une attention tout au long de ce travail.*

Nous exprimons aussi nos remerciements à ***Mme.Selma Hantabli*** *pour son aide Précieuse, ses encouragements et surtout sa grande patience.*

Nous remercions aussi les membres de jurys : la présidente de jury ***Dr. Lefnaoui Sonia, et*** *L'Examinatrice* ***Dr. Rebouh Samia***

Nous remercions également tous les enseignants du département science de la matière.

En fin, nous adressons nos remerciements à nos familles et nos amies qui ont tout fait pour nous mettre dans des bonnes dispositions afin que nous puissions accomplir ce travail.



Dédicace

Je dédie ce Modest travail

A la plus douce maman ***LAMRI FATMA, qui*** m'a donnée la vie,

le symbole deTendresse, qui s'est sacrifié pour mon bonheur

et ma réussite, ma source d'encouragement, D'inspiration et de force

A mon très cher père ***RABEH***, mon héro, qui a été mon ombre durant

toutes mesAnnées d'études, qui m'a donné l'aide et la protection

A mes chers frères : ***SAMIR*** et ***AHMED***

A mes chères sœurs : ***OM ABDE LMALEK***, ***OM MOUHAMED AMINE***,

Et mes Princesses ***DOUA*** et ***KHOULOUD***

A mes petits : ***ABDELMALEK***, ***ABDERRAHMAN***, ***MOHAMMED AMINE***, ***MOHAMMED***,***HAKIM*** et ma princesse ***TASNIME***

Je dédie mon succès en particulier à ma deuxième sœur,

ma chère ***KARIMA (AMIRA)***Qui m'a toujours encouragée

A mes amis : ***NESRIN***, ***MERIEM***, ***SAMIA*** et ***NADJET***

A mon binôme : ***NADJET***

A tous mes collègues de promotion chimie macromoléculaire promo ***2021***

A tous les membres de ma famille et les amis qui m'ont encouragé de prés

ou de loinm Merci je vous souhaite que le bon heur et la réussit.

Lalbja



Dédicace

Je dédie ce Modest travail

A mon très cher père ***TAHER*** et ma très chère mère ***HOURIA***

Pour leur soutien, leur encouragement contenu, leur

présence à mes côtés, ils ont toujours étés ma source de force pour affronter les différents obstacles, leur affection

et la confiance qu'ils m'ont accordé aucun hommage

ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Je ne saurai point vous remercier comme il se doit, que

Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mon cher ma fille ***SIRINE*** ***«*** *Rabi Yahfadhali* ***»***

A mis amis : SABRINA et tout sa famille, et ASSMA

A mon binôme : LALDJA

A tous mes collègues de promotion chimie macromoléculaire promo 2021

A tous les membres de ma famille et les amis qui m'ont encouragé de prés ou de loim Merci je vous souhaite que le bon heur et la réussit.

NADJET

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو الجمع بين العمل التجريبي وأداة رياضية للتنبؤ بالخصائص الريولوجية لصمغ الكزانثان (GX) ومشتقاته. تم تحضير ستة مشتقات من GX عن طريق تفاعل الإيثر وإخضاعها لعدة تحاليل الفيزيائية والكيميائية والريولوجية. أكد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراءFTIR بتعديل GX ، وأظهرت النتائج أن الأوزان الجزيئية لجميع المشتقات كانت أقل من الوزن الخاص بـ GX وأنكلما زادت درجة الاستبدال (DS)،انخفض الوزن الجزيئي للمشتقات. أظهر التحليل الريولوجي أن المشتقات تظهر خاصية المائع غير النيوتوني وأن لزوجة المشتقات تتناقص مع DS. الجزء الثاني من هذه الدراسة هو إنشاء نموذج بالشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) للتنبؤ بإحدى الخصائص الريولوجية (اللزوجة الظاهرة). بعد مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً مع نتائج المحاكاة، تم تأكيد فعالية نموذجRNA بحساب$R^2 = 0.99998$ و $MSE = 5.95 \times 10^{-3}$. تم استنتاج أن هذا النموذج هو أداة جيدة للتنبؤ بالسلوك الريولوجي.

كلمات البحث : صمغ الكزانثان، تفاعل كيميائي، السلوك الريولوجي، الشبكة العصبية الاصطناعية.

Résumé

L'objectif de ce travail est de combiner le travail expérimental avec l'outil mathématique pour prédire le comportement rhéologique de la Gomme Xanthane (GX) et de ses dérivés. Six dérivés ont été synthétisés par éthérification de GX puis soumis à des tests de caractérisation physico-chimiques et rhéologique. L'analyse FTIR a confirmé la modification de GX, et les résultats ont montré que les poids moléculaires de tous les dérivés sont inférieurs à celui de GX et que plus le degré de substitution (DS) augmente et plus le poids moléculaire est diminué. L'analyse rhéologique a démontré que les dérivés exhibent un caractère rhéofluidifiant et que la viscosité des dérivés diminue avec le DS. La deuxième partie de cette étude est d'établir un modèle de réseaux neuronaux artificiels (RNA) pour prédire une des caractéristiques rhéologiques (la viscosité apparente). La comparaison des résultats obtenus expérimentalement avec ceux de la simulation permet de confirmer la pertinence du modèle RNA développé avec $\mathbf{R^2}$=0.99998 et **MSE=** 5.95×10^{-3}. Il a été conclu que ce modèle est un bon outil pour prédire le comportement rhéologique.

Mots clés :Gomme Xanthane, Modification Chimique, Comportement Rhéologique, Réseaux Neuronaux Artificiels.

Abstract

The objective of this work was to combine the experimental work with a mathematical tool to predict the rheological behavior of Xanthan Gum (XG) and its derivatives. Six derivatives were synthesized by etherification of XG and characterized by different physicochemical and rheological tests. The FTIR analysis confirmed the modification of XG, and the results showed that the molecular weights of all the derivatives were lower than the molecular weight of GX and that these latter decreased with the increasing degree of substitution (DS). The rheological analysis demonstrated that the derivatives exhibited a shear thinning behavior and that the viscosity of the derivatives decreased with the DS. The second part this study was to develop an artificial neural network model (ANN) to predict one of the rheological characteristics (the apparent viscosity). The comparison of the experimental results with the predicted ones confirmed the relevance of the ANN model with $R^2 = 0.99998$ and $MSE = 5.95 \times 10^{-3}$. It was concluded that this model is an excellent tool for the prediction of the rheological behavior.

Keywords: Xanthan Gum, Chemical Modification, Rheological Behavior, Artificial Neural Networks.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures ……..……..…….....…iv
Liste des tableaux…….……..…….....vi
Liste des abréviations……...…….……...…vii
Liste des symboles…….……..…..……...……viii
INTRODUCTION GENERALE……...1

CHAPITRE I: RHEOLOGIE : CONCEPTS GENERAUX

I.1Introduction……..……..……...4
I.2 Propriétés Rhéologiques Des Polymères.....4
I.3 Fluides Visqueux.....5
I.3.1 Fluide Newtonien.....5
I.3.2 Fluide non Newtonien.....6
I.3.2.1 Fluides Rhéofluidifiants.....8
I.3.2.2 Fluides Rhéoépaississants.....9
I.3.2.3 Fluides Plastiques.....9
I.3.2.4 Fluides Thixotropes.....10
I.4 La Viscoélasticité.....10
I.4.1 Viscoélasticité linéaire……..…… 10
I.4.2 Viscoélasticité non linéaire……..…….…… 11
I.5 Différentes modèles de viscosité.....11
I.5.1 Modèle Newtonien.....11
I.5.2 Modèle Pseudo-plastique.....13
I.5.2.1 Loi de puissance.....13
I.5.2.2 Modèle de Sisko.....13
I.5.2.3 Modèle de Carreau.....14
I.5.2.4 Modèle d'Ellis.....15
I.5.2.5 Modèle = de cross.....16
I.5.3 Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant.....17
I.6 Conclusion.....17

CHAPITRE II: GENERALITE SUR LES POLYSACCHARIDES

II.1 Introduction.....19

II.2 Polysaccharides.....19
II.2.1 Définition.....19
II.2.2 Classification des polysaccharides.....19
II.2.2.1 Classification des polysaccharides selon leurs structures.....19
a. Homopolysaccharides.....19
b. Hétéropolysaccharides 20
II.2.2.2 Classification des polysaccharides selon leurs sources 20
a. Polysaccharides d'origine animale 20
b. Polysaccharides d'origine végétale 20
c. Polysaccharides d'origine microbienne 20
d. Polysaccharides d'origine algale 20
II.2.2.3 Classification des polysaccharides selon leurs charge.....21
II.2.3 Description Structurelle des polysaccharides 22
II.2.3.1 Les polysaccharides de structure 22
II.2.3.2 Les polysaccharides de réserve.....22
II.2.3.3 Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) 23
II.2.3.4 Les cyclodextrines 24
II.2.4 Dispersion des polysaccharides 24
II.2.5 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides.....25
II.2.5.1 Propriétésd'écoulement.....26
II.2.5.2 Gélification 26
II.3 Polysaccharides Modifiés 26
II.3.1 Estérification par utilisation des dérivés d'acides carboxyliques ou l'alkyle halogénure hydrophobe.....27
II.4 La Gomme Xanthane.....28
II.4.1 Définition.....28
II.4.2 Structure de la gomme xanthane.....28
II.4.3 Propriétés de la gomme de xanthane 29
II.4.4 Applications.....30
II.4.5 Production de la gomme xanthane.....32
II.5 Conclusion 33

CHAPITRE 3 : TRAVAIL EXPERIMENTALE

III.1 Introduction 35
III.2 Appareillage Et Produits.....35

III.2.1 Appareillage.....35
III.2.2 Matières et produits chimiques utilisées.....36
III.2.3 Biopolymère étudié.....36
III.3 Modification chimique de la gomme xanthane 37
III.4 Caractérisation Physico-Chimique Des Dérivés.....37
III.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....37
III.4.2 Calcul du Degré de Substitution (DS).....38
III.4.2.1 Degré de Substitution des dérivésCMXs.....38
III.4.2.2 Degré de Substitution des dérivésBXs 38
III.4.3 Détermination du poids moléculaire 39
III.4.4 Etude rhéologique.....40
III.4.5 Prédiction Et Modélisation Des Propriétés Rhéologiques Par L'apprentissage Automatique.....40
III.4.5.1 Modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels (RNA).....41
III.5 Résultats Et Discussion 42
III.5.1 Résultats d'Analyse Infrarouge 42
III.5.1.1 Résultats d'Analyse Infrarouge des Dérivés CMXs.....42
III.5.1.2 Résultats d'Analyse Infrarouge des Dérivés BXs 43
III.5.2 Détermination du Degré de Substitution (DS) 44
III.5.3 Détermination du poids moléculaire 45
III.5.4 Comportement rhéologique : Courbes découlement 46
III.5.5 Modélisation et Prédiction du comportement rhéologique par RNA……..…..49
CONCLUSION GENERALE 54
Références Bibliographiques

Liste des figures

N°	Titre	Page

CHAPITRE I

I.2 La contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement sont définis par le cisaillement entre les plans parallèles 6

I.3 Rhéogramme d'un corps fluidifiant 8

I.4 Rhéogramme d'un matériau rhéoépaississant 9

I.5 Exemple de courbe de viscoélasticité linéaire 11

I.6 Viscosité d'un liquide newtonien 12

I.7 Loi de puissance 13

I.8 Modèle de Sisko 14

I.9 Modèle de Carreau 15

I.10 Modèle d'Ellis 16

I.11 Modèle de Cross 16

CHAPITRE II

II.1 Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides :**(a)** liaisonde Configuration α ;**(b)** liaison de configuration β 22

II.2 Structure de l'α-amylose (a) et de l'amylopectine(b)..... 23

II.3 Structure chimique des cyclodextrines naturelles 24

II.4 Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse 25

II.5 Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f)……..... 27

II.6 Estérification de polysaccharides neutres avec l'acide carboxylique hydrophobe.....……28

II.7 Structure chimique du xanthane 29

II.8 Procédé de production de la gomme xanthane 32

I.1 Evolution Typique de la viscosité 4

CHAPITRE III

III.1 Viscosimètre à tube capillaire (Ubbelohde) 39

III.2 Photo du rhéomètre utilisé pour l'étude rhéologique 40

III.3 Schéma d'un réseau de neurones artificiels classique…….……..41

III.4 Spectre FTIR de la gomme xanthane native et modifiée(CMXs) 43

III.5 Spectre FTIR de la gomme xanthane native et des dérivés benzyles xanthane.....44

III.6 Résultats de détermination du degré de substitution (DS) des dérivés CMX et BX 45

III.7 Résultats de détermination de la masse moléculaire (M) des dérivés CMX et BX 46

III.8 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) **(a)** et des dérivés benzylxanthane(BX) **(b)** aux concentrations de 0.5% et de 1%..... 47

III.9 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) et des dérivés benzylxanthane(BX) aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)** 48

III.10 Architecture du modèle RNA 49

III.11 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) expérimentales et prédites aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)**..... 51

III.12 Courbes d'écoulements des dérivés benzylxanthane(BX)s expérimentales et prédites aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)**..... 51

Liste des Tableaux

N°	Titre	Page

CHAPITRE I

I.1 Les différents types de fluides non newtoniens 7

CHAPITRE II

II.1 Origine de quelques polysaccharides 21

II.2 Applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane 31

CHAPITRE III

III.1 Appareillage utilisé dans la synthèse 35

III.2 Appareillage utilisé dans la caractérisation physico-chimique 36

III.3 Produits et réactifs chimiques utilisés dans la partie expérimentale 36

III.4 Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane 37

III.5 Les résultats d'apprentissage de RNA développé 50

Liste des abréviations

Ac	Acide
AMCA	Acide monochloroacétique
ANN	Réseau neuronal artificial
ANN-GA	Neurones artificiels à l'algorithme génétique
BX	Benzyle-xanthane
CB	Chlorure de benzyle
CMX	Carboxymethyl-xanthane
DMF	Diméthylformamide
DS	Degré de substitution
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
GA	Algorithmegénétique
GX	Gomme Xanthane
IA	Intelligence artificial
IR	Infrarouge
MSE	Erreur quadratique moyenne
NaOH	Hydroxyde de sodium
PH	Potentiel hydrogén
UV	Ultra-violet
UV-Vis	Ultra-violet visible

Liste des symboles

Symboles	Désignations	Unité
$\boldsymbol{\alpha - 1}$	Pente	/
$\boldsymbol{A}$	Surface	$\boldsymbol{[m^2]}$
$\boldsymbol{\eta}$	Viscosité	**[Pa.s]**
$\boldsymbol{\eta_0}$	Viscosité à cisaillement nul.	**[Pa.s]**
$\boldsymbol{\eta_\infty}$	Viscosité apparente à cisaillement infini	**[Pa.s]**
$\boldsymbol{F}$	Force d'animationduplateau	$\boldsymbol{[N/m^2]}$
$\boldsymbol{\gamma}$	Déformation	$\boldsymbol{[s^{-1}]}$
$\boldsymbol{\gamma'}$	Taux de cisaillement	$\boldsymbol{[s^{-1}]}$
G'	Module de conservation	**[Pa]**
G''	Module de perte	**[Pa]**
$\boldsymbol{\kappa}$	Coefficient de consistance.	/
$\boldsymbol{K}$	Coefficient de proportionnalité	/
$\boldsymbol{\lambda}$	Constante de temps.	**[s]**
n	Indice de pseudo-plasticité.	/
n	Paramètre a dimensionnel	/
$\boldsymbol{n}$	Indice de loi de puissance	/
$\boldsymbol{\tau}$	Contrainte de cisaillement	**[Pa]**
$\boldsymbol{\tau_{1/2}}$	Taux de cisaillement à $\eta_0/2$.	**[Pa]**
$\boldsymbol{u}$	Vecteur de la vitesse suivant l'axe X	**[m/s]**
$\boldsymbol{V}$	Vecteur de la vitesse suivant l'axe Y	**[m/s]**
$\boldsymbol{W}$	Vecteur de la vitesse suivant l'axe Z	**[m/s]**

INTRODUCTION GENERALE

Introduction général

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Ces macromolécules sont généralement hydrophiles et hydrosolubles. Ils disposent de plusieurs ressources provenant des algues, des plantes, des micro-organismes et des animaux. En tant que biopolymères naturels, les polysaccharides sont stables, non toxiques, biodégradables et biocompatibles.

Les biopolymères tels que les protéines et les polysaccharides sont des exemples de stabilisants et émulsifiants naturels utilisé dans la formulation d'émulsions grâce à leurs propriétés de surface et de gélification, en augmentant la viscosité de la phase continue aqueuse. C'est le cas de la gomme xanthane (GX), qui épaissit la phase aqueuse externe de l'émulsion et est alors capable de ralentir le rapprochement des gouttelettes lipidiques.

La gomme xanthane (XG) est un polysaccharide extracellulaire sécrété par *Xanthomonascampestris.* Elle est soluble dans l'eau froide en donnant un comportement pseudo plastique à la solution. Elle est utilisée dans plusieurs sphères de fabrication industrielle. La XG est reconnue pour sa très grande stabilité sous différentes conditions de pH et de températures. Ce polysaccharide est résistant à la dégradation enzymatique. Ses propriétés épaississantes et stabilisantes sont largement exploitées dans des domaines variés de la chimie**.**

La gomme xanthane présente bel et bien des avantages, mais il n'en est pas moins de ses inconvénients. Donc, il est parfois nécessaire de recourir à des modifications chimiques afin d'élargir son spectre d'application en améliorant ses propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification peuvent être variées et vont de l'éthérification à l'estérification, l'amidation étant donné que la molécule comprend des groupements hydroxyles et carboxyles.

La carboxymethylation de la gomme xanthane a conduit à l'obtention de dérivés dotés de meilleures propriétés de dispersion dans l'eau et d'écoulement. La modification chimique de ce biopolymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leur apporte un caractère amphiphile qui leur confère des propriétés physico-chimiques nouvelles reliées d'une part à leur capacité d'auto-organisation en solution aqueuse et d'autre part à leurs propriétés d'adsorption aux interfaces séparant une phase liquide aqueuse d'une phase liquide nettement moins polaire.

Une des méthodes les plus importantes de caractérisation des biopolymères est l'étude rhéologique. La rhéologie, mot inventé en 1929 par Bingham, est généralement définie comme « l'étude de la déformation de la matière ». L'étude rhéologique des polymères présente un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître. L'avancée

et la multiplication des technologies de mise en forme et de fabrication, nécessitent une connaissance plus approfondie et plus exacte du comportement rhéologique des matériaux notamment les profils d'écoulement des matériaux.

L'objectif de ce travail est de combiner le travail expérimental avec l'outil mathématique pour prédire le comportement d'écoulement de la gomme xanthane et de ses deux dérivés carboxymethyl xanthane et benzylxanthane.

Pour ce faire, le présent mémoire a été divisé en trois chapitres :

- Un premier chapitre dans lequel est donné, un aperçu général sur la rhéologie et les différents modèles rhéologiques appliqués aux biopolymères…ect

- Un deuxième chapitre qui traite des généralités sur les polysaccharides et en particulier la gomme xanthane. La modification chimique des polysaccharides et les gommes en termes de valeur d'ajustement chimique, et de son effet sur les caractéristiques fonctionnelles des polysaccharides ont été également abordés dans ce second chapitre.

- Un troisième chapitre, a été dédié d'une part à la présentation de la méthodologie de recherche expérimentale. On y retrouve aussi la partie modélisation mathématique des comportements d'écoulement où, un modèle basé sur l'intelligence artificielle en utilisant les réseaux de neurones artificiels (RNA) est synthétisé pour prédire les comportements d'écoulement de la gomme xanthane native et de ses dérivés.

Enfin, on termine par une conclusion qui résume les résultats obtenus et présente les perspectives.

CHAPITRE I

RHEOLOGIE : CONCEPTS GENERAUX

I.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 pour un matériau donné. [1]

On peut classer la rhéologie en trois classes [1] :

- 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.

I.2. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES POLYMERES

Certains liquides n'obéissent pas à la loi de Newton. Il est connu expérimentalement que les polymères ne sont pas newtoniens. Leur viscosité apparente est fonction décroissante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$; cette propriété est appelée la pseudo-plasticité [2].

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 [2].

La **figure (I.1)** donne des courbes typiques de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

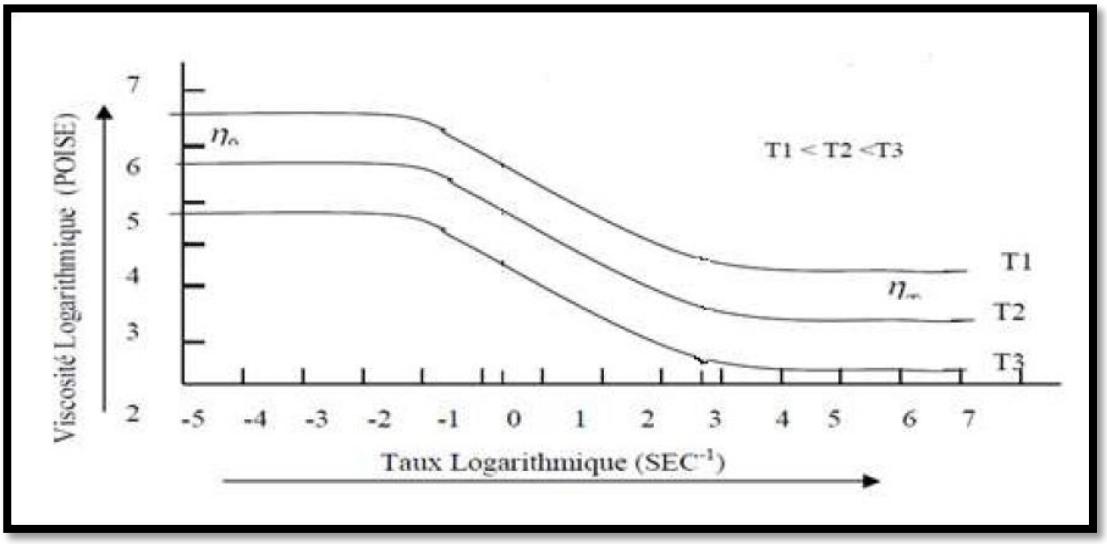


Figure I.1 : Evolution Typique de la viscosité [3].

I.3. FLUIDES VISQUEUX

I.3.1. Fluide Newtonien

Les fluides newtoniens sont des fluides ayant une viscosité constante, dépendante de la température mais indépendante du taux de cisaillement appliquée.

On peut dire également des fluides newtoniens qu'ils ont une directe proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement dans l'écoulementlaminaire.

$$\tau(yx) = \eta.\frac{dv}{dy}=\eta.\gamma' \qquad \text{(I .1)}$$

La constante de proportionnalité est ainsi égale à la viscosité de la matière.

La ***courbe d'écoulement,*** qui correspond à la contrainte de cisaillement par rapport au taux de cisaillement, est par conséquent une ligne droite, de pente η pour un fluide newtonien.

La ***courbe de viscosité,*** qui correspond à la viscosité par rapport au taux de cisaillement, est une ligne droite avec une valeur constante égale **à** η.

Il est par conséquent possible de définir un fluide newtonien simplement par sa viscosité à une température donnée. Parmi les fluides newtoniens, citons l'eau, les huiles minérales et végétales et les solutions de saccharose pures. Pour des raisons pratiques, on peut qualifier de fluides newtoniens les liquides faiblement concentrés en général, tels que le lait entier et le lait écrémé [4].

On définit la contrainte de cisaillement comment étant :

$$\tau(yx) = \frac{F}{A} \ \textbf{(pa)} \qquad \text{(I.2)}$$

Et le taux de cisaillement comment étant :

$$\gamma' = \frac{dy}{dt}=\frac{dv}{dy} \ \left(\frac{1}{S}\right) \qquad \text{(I.3)}$$

Et la viscosité apparente d'un fluide comme étant :

$$\eta(a) = \frac{\tau}{y'} \ \textbf{(pa.s)} \qquad \text{(I.4)}$$

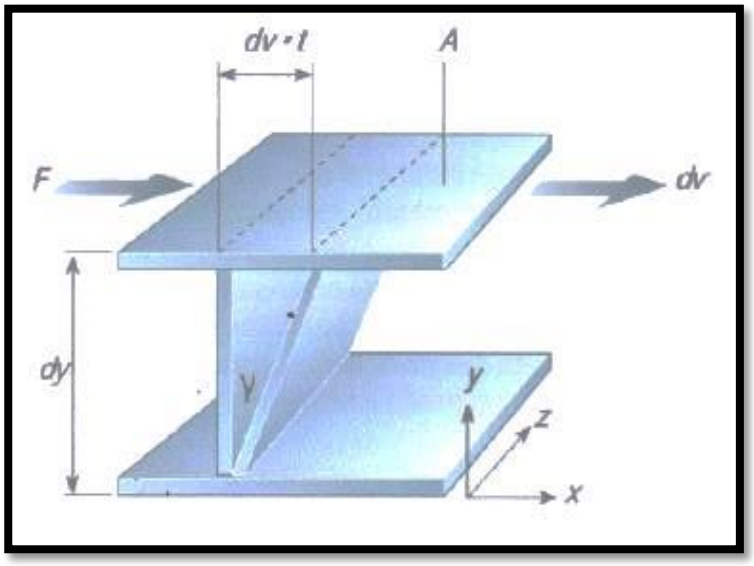


Figure I.2. La contrainte de cisaillement et le taux ***de*** cisaillement sont définis par le cisaillement entre les *plans parallèles*[4]

I.3.2. Fluide non Newtonien

Les matières que l'on ne peut définir simplement par leur viscosité à une température donnée sont appelées fluides ***non newtoniens.*** La viscosité de ces matières doit toujours être indiquée avec une température et un taux de cisaillement correspondants.

Le fait de modifier le taux de cisaillement modifie également la viscosité. En général, une forte concentration et une température peu élevée induisent ou augmentent le comportement non newtonien.

Mise à part sa dépendance par rapport au taux de cisaillement, la viscosité des fluides non newtoniens peut être également ***dépendante du temps,*** auquel cas la viscosité dépend non seulement du taux de cisaillement mais également de la durée et, dans la plupart des cas, de la fréquence des applications successives du
cisaillement.

Les matières non newtoniennes indépendantes du temps peuvent ***être rhéofluidifiantes, rhéoépaississantes ou plastiques.***

Les matières non newtoniennes dépendantes du temps peuvent être ***thixotropes, rbéopectiques ou antithixotropes***[4].

Tableau I.1: Les différents types de fluides non newtoniens [4].

Fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement		
Fluide rhéofluidifiant («shear-thinning fluid» en anglais)	Sa viscosité diminue lorsque le taux De de cisaillement augmente	Sang, shampooing, encres d'imprimerie, jus de fruit Concentré, suspensions de particules solides solutions de polymère de masse Moléculaire élevée,…
Fluide rhéoépaississant « shear-thickening fluid» En anglais)	Sa viscosité augmente avec e taux de cisaillement	Suspensions de particules micrométriques d'argile, de craie, de quartz, ou de cellules du sang dans du plasma, l'amidon de maïs…
Fluides à seuil	Un fluide qui ne s'écoule que lorsque la contrainte Σqui lui est appliquée dépasse un certain seuil	Le dentifrice, la mousse à raser, le ciment frais, les peintures boues de forage…
Fluides dont la viscosité dépend du temps		
Les fluids thixotropes	Leur viscosité diminue avec le temps lorsqu'ils sont soumis à une contrainte constante. À l'arrêt du cisaillement, la viscosité augmente avec le temps, ce qui indique une réversibilité (au moins partielle) du phénomène	peintures, yaourts, encres, suspensions d'argile, crèmes cosmétiques, sauce tomate concentrée, sang…
Les fluids rhéopectiques	Leur viscosité augmente lorsqu'ils sont soumis à une contrainte constante	La crème Chantilly
Les fluids Viscoélastiques	Un solide ou un fluide viscoélastique présente des caractéristiques tan tôt d'un solide, tan tôt d'un liquide, selon le temps de sollicitation auquel le matériau est soumis. Sous cisaillement ou élongation, ces matériaux subissent une première déformation instantanée comme un solide élastique, puis continuent à se déformer de manière continue comme un liquide visqueux. À l'arrêt du cisaillement ou de l'élongation, le matériau reprend en partie sa forme initiale	Silly Putty

I .3.2.1. Fluides Rhéofluidifiants

La viscosité d'un fluide rhéofluidifiant (appelé parfois ***fluide pseudoplastique)*** diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Plusieurs systèmes liquides appartiennent à cette catégorie de fluides. La dépendance de la viscosité au taux de cisaillement peut varier considérablement d'un produit à l'autre, mais également pour un même liquide, selon sa température et sa concentration. La cause de la rhéofluidification réside dans le fait qu'un taux de cisaillement plus élevé déforme et/ ou réorganise les particules, ce qui réduit la résistance à l'écoulement et par conséquent la viscosité.

Parmi les fluides rhéofluidifiants, citons les crèmes, les concentrés de fruits, les shampooings et les sauces de type vinaigrette, mayonnaise, etc. Il convient de remarquer que, même si les solutions de saccharose présentent un comportement newtonien indépendant de la concentration, les concentrés de jus de fruit restent incontestablement non newtoniens[4].

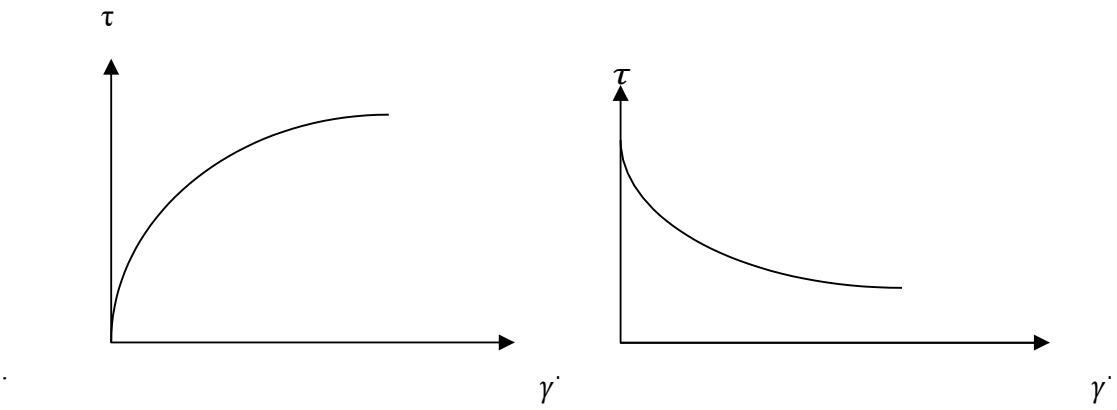


Figure I.3 : Rhéogramme d'un corps fluidifiant [6].

I.3.2.2. Fluides Rhéoépaississants

La viscosité d'un fluide rhéoépaississant augmente en même temps que le taux de cisaillement. Ce type de comportement se rencontre généralement parmi les suspensionstrèsconcentrées.Unfluiderhéoépaississantmanifesteuncomportement dilatant ; c'est-à-dire, le solvant agit comme lubrifiant entre les particules en suspension lorsque le taux de cisaillement est faible, mais le solvant est expulsé lorsque le taux de cisaillement est plus élevé, ce qui augmente la compacité des particules. Parmi les systèmes rhéoépaississants, citons le sable humide et les suspensions d'amidon concentrées[1].

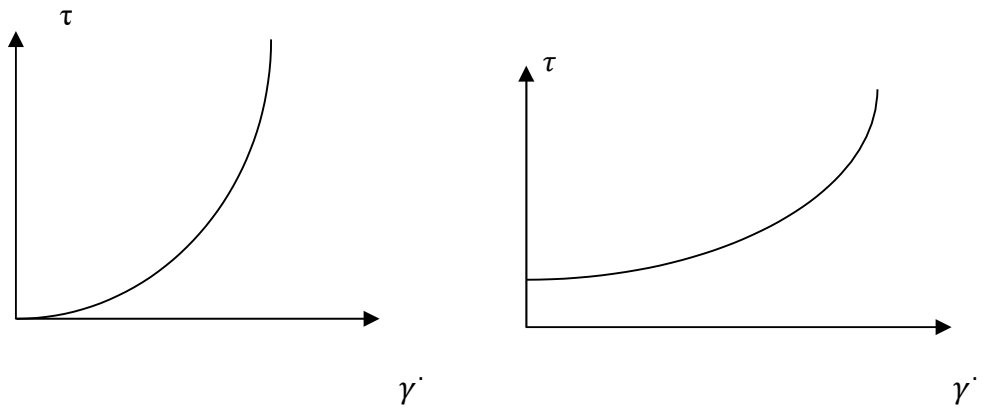


Figure I.4 : rhéogramme d'un matériau rhéoépaississant[3].

I.3.2.3. Fluides Plastiques

Les fluides plastiques sont des fluides présentant un ***seuil de plasticité.*** Dans la pratique, il faut appliquer une force importante avant que la matière ne commence à couler comme un liquide (souvent appelée ***effet ketchup).*** Si la force appliquée est inférieure à la force correspondant au seuil de plasticité, la matière stocke l'énergie de déformation; autrement dit, elle présente des propriétés élastiques et, partant, se
comporte comme un solide. Dès que le seuil de plasticité est dépassé, le liquide peut s'écouler comme un liquide newtonien ; on dit alors que c'est un liquide ***plastique de Bingham.*** Ou bien, il peut s'écouler comme un fluide rhéofluidifiant ; dans ce cas, il s'agit d'un liquide ***viscoplastique*** [2].
Parmi les fluides plastiques, citons le fromage caillé type "quarg", la purée de tomates, la pâte dentifrice, la crème pour les mains, certains ketchups et certaines graisses[2].

I.3.2.4. Fluides Thixotropes

On appelle ***fluides thixotropes les*** fluides rhéofluidifiants dont la viscosité diminue non seulement lorsque le taux de cisaillement augmente, mais également en fonction du temps avec un taux de cisaillement constant. Le comportement des fluides thixotropes est étudié généralement dans un ***test de bouclage.*** Au cours de ce test, la matière est soumise à des taux de cisaillement croissants, suivis des mêmes taux de

Cisaillement en ordre décroissant. Le comportement thixotrope dépendant du temps est caractérisé par la différence entre la viscosité ascendante et la viscosité
descendante, et les courbes de contrainte de cisaillement. Pour récupérer sa structure, la matière doit reposer pendant un certain temps, qui lui est spécifique. Ce type de comportement se manifeste dans tous les systèmes gélifiants. Parmi les fluides thixotropes, citons le yogourt, la mayonnaise, la margarine, la crème glacée et la peinture appliquée au pinceau[4].

I.4 LA VISCOELASTICITE

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 ω. Lors de ces tests, la contrainte $\tau(t)$ et la vitesse de cisaillement $\gamma(t)$ évoluent sinusoïdalement au cours du tempes.[6]

I.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[3].

La viscoélasticité linéaire caractérise le comportement élastique et dissipatif d'un matériau en petites déformations. Celle-ci peut être considérée à différentes échelles [6].

La notion de la viscoélasticité repose sur deux termes principaux le module de conservation (G') et le module de perte (G''), on peut caractériser un polymère selon son G' et G'' comme suit [3] :

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

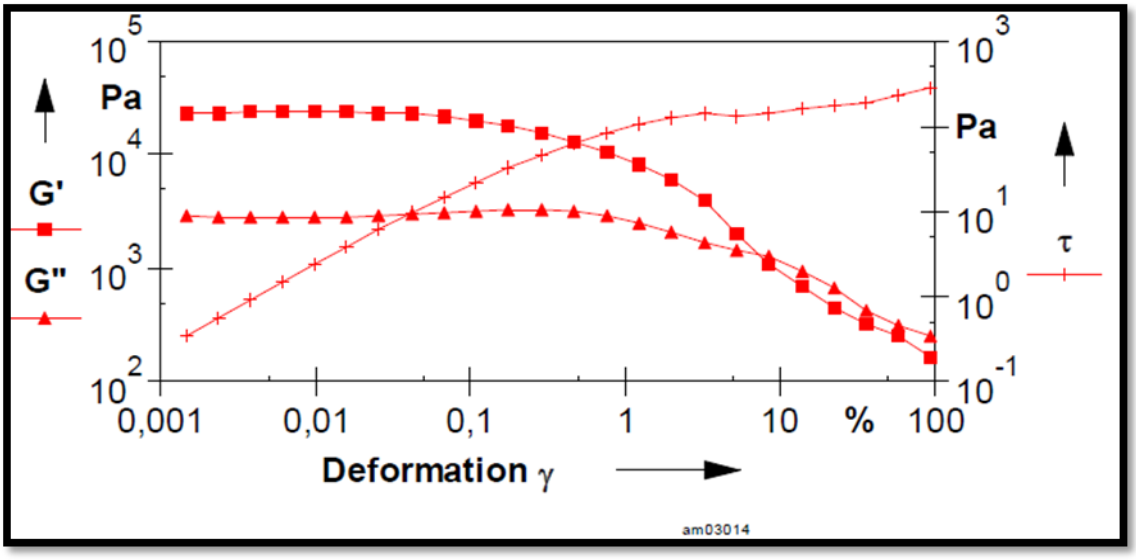


Figure I.5: Exemple de courbe de viscoélasticité linéaire [3].

I.4.2 Viscoélasticité non linéaire

La zone de viscoélasticité Linéaire est caractérisée en oscillation par l'indépendance des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation. On considère, alors, que la mesure ne perturbe pas la microstructure du matériau. Lorsque l'on excède une certaine déformation critique, G' et G" deviennent dépendants de la déformation [2]. Ce domaine est appelé zone viscoélastique non linéaire. On observe alors que le signal de réponse mesuré n'est plus sinusoïdal comme le montre, mais possède plusieurs harmoniques. La zone viscoélastique non linéaire est généralement attribuée à un changement de structure du matériau induit par l'écoulement. Notons cependant que des signaux non sinusoïdaux ont été également observés dans le cas de glissement à la paroi [7].

I.5. Différentes modèles de viscosité

On distingue trois types de modèle de viscosité :

I.5.1 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 (I.6).** 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 : $\vec{u}$ $\begin{cases} \mathcal{U} = \gamma^{\cdot}.\,\mathrm{y} \\ \mathcal{V}=0 \\ \mathcal{W}=0 \end{cases}$

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 : $\dot{\gamma} = \frac{u}{h}$.

$$\boldsymbol{\tau = \eta.\gamma^{\cdot}} \quad \text{(I.5)}$$

Le coefficient de proportionnalité entre **τ**et $\dot{\gamma}$ s'appelle la viscosité dynamique η.

$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ **(**Loi de Newton**)** (1.6)

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 I.6.*a*).**

La viscosité représentée en fonction du gradient de vitesse donne une droite parallèle à l'axe des abscisses **(figure I.6.*b)***[8]

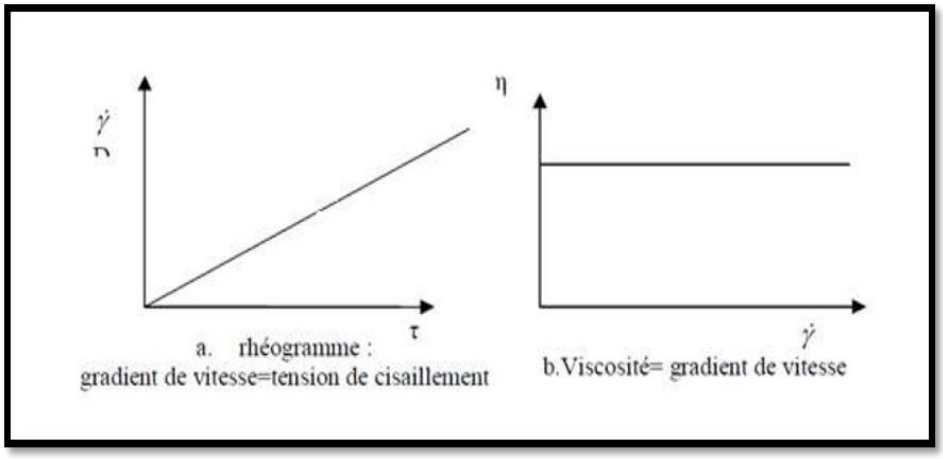


Figure I.6 : Viscosité d'un liquide newtonien[8].

I.5.2 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 décroit 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. [9]

Les modèles rhéologiques proposés sont :

I.5.2.1. Loi de puissance

Le premier modèle de comportement pour un fluide non gazéifie à 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 I.7).**

$\boldsymbol{\eta\,(\dot{\gamma})} = \mathbf{K}\,[\frac{II}{2}]^{\frac{n-1}{2}}$ (1.7)

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

$\boldsymbol{\eta\,(\dot{\gamma})} = \boldsymbol{\eta(\gamma')} = \boldsymbol{K\gamma'^{n-1}}$ (1.8)

K : est la consistance du liquide [N.sec²/m²].

N : indice de pseudo-plasticité.

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

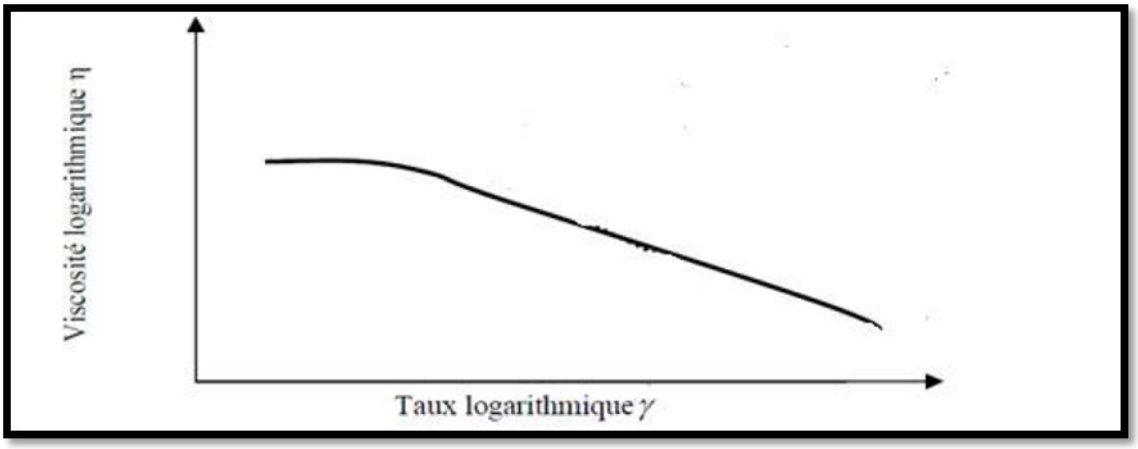


Figure I.7 : Loi de puissance[3]

I.5.2.2. 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 :

$$\boldsymbol{\eta = \eta_{\infty} + K_1 \dot{\gamma}^{n-1}} \quad (1.9)$$

Avec:

η : viscosité apparente (Pa.s).

η_{∞} : 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 I.8 : Modèle de Sisko[3].

I.5.2.3. Modèle 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 à développé un modèle qui représente complètement la courbe de viscosité et qui prend en charge ce plateau [10],son modèle s'écrit :

$$\boldsymbol{\eta = \eta_0[1+(\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}}} \quad \text{(I.10)}$$

η_0 : viscosité à cisaillement nul.

λ : Constante de temps.

n : indice de la loi de puissance.

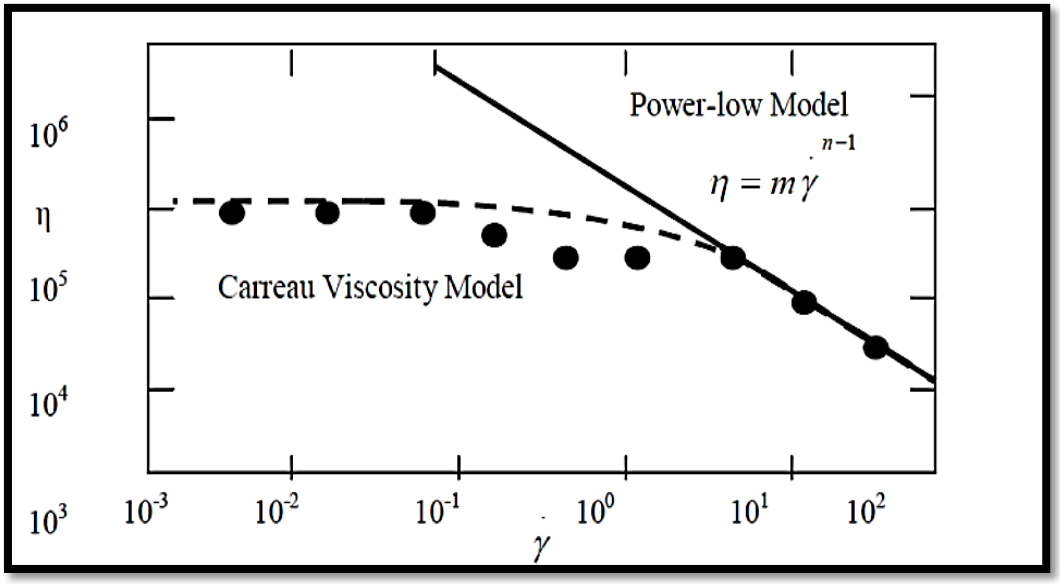


Figure I.9 : Modèle de Carreau. [10]

I.5.2.4. 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. [11]

$$\frac{\eta_0}{\eta(\tau)} = 1 + \left[\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right]^{(\alpha-1)} \qquad \text{(I.11)}$$

η_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 $\left(\tau/\tau_{1/2}\right)$.

$$\tau = \eta(\tau) \cdot \dot{\gamma} \qquad \text{(I.12)}$$

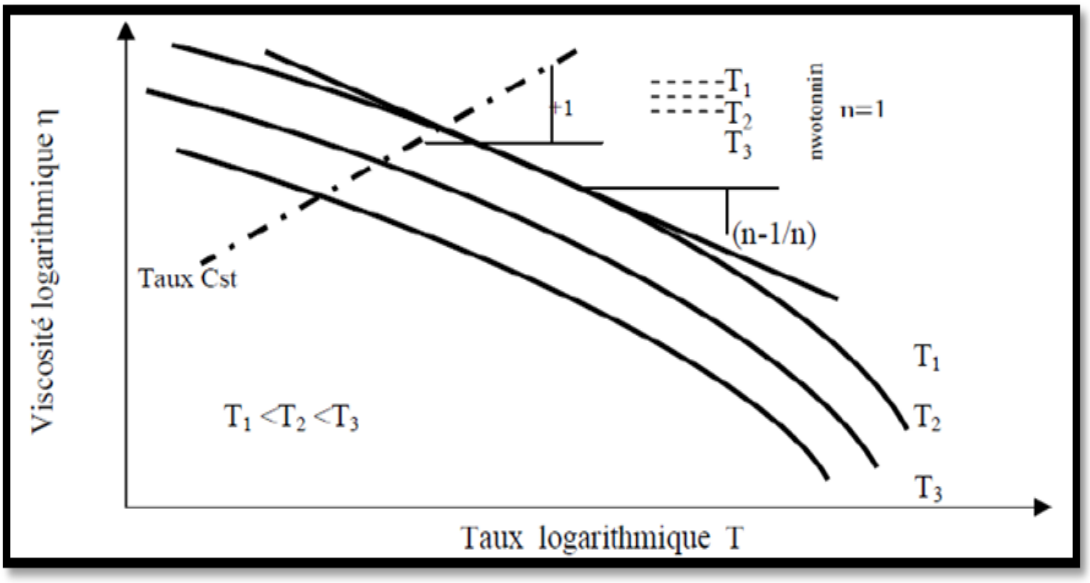


Figure I.10 : Modèle d'Ellis[12].

I.5.2.5 Modèle de cross

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

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1+|\lambda\dot{\gamma}|^{1-n}} \quad (1.13)$$

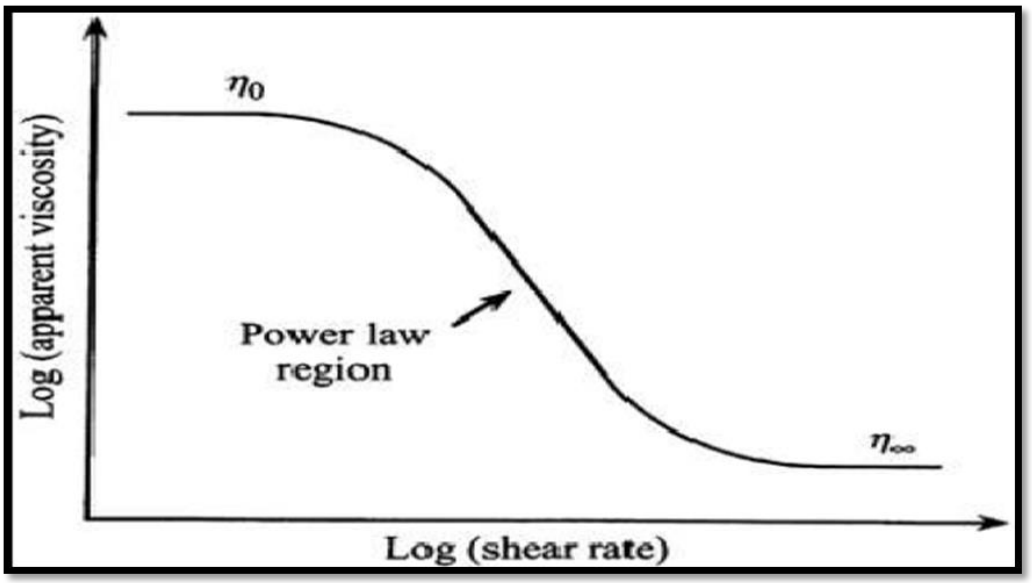


Figure I.11 : Modèle de Cross. [13]

I.5.3. 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 due 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 [4].

I.6.CONCLUSION

Enfin, nous concluons de ce chapitre que la rhéologie englobe de nombreuses disciplines fondamentales telle que la résistance des matériaux, les fluides, la plasticité, ...

Il est possible de classer les matériaux en fonction de leur comportement :

. il existe des corps très déformables ou fluides qui prennent une déformation finie sous l'effet d'une pression hydrostatique.

. il existe des matériaux (les plus courants) qui sont compris entre ces deux extrêmes (les matériaux à comportement élastique, plastique, visqueux, viscoplastique,…)

CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES POLYSACCHARIDES

II.1 INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des polymères naturels et de leurs dérivés s'accroit dans de très nombreux domaines dans un souci de développement des ressources renouvelables et des procédés de chimie verte. Ils sont regroupés en trois grandes classes :les protéines, les élastomères hydrocarbonés et les polysaccharides [13].

Les polysaccharides sont les plus populaires pour la préparation de matériaux (nanoparticules, films et membranes …). Ils sont biodégradables, biocompatibles, et leur coût de production est généralement faible. Ils peuvent être d'origine végétale : plantes (cellulose, pectine, amidon), algale (agar-agar, alginate, Carraghénane) ou bactérienne (gomme gellan, gomme xanthane, alginate) **.**

Ce chapitre présente tous les concepts théoriques nécessaires et nécessaires avant de réaliser ce travail à commencer par la présentation des polysaccharides, puis des gommeset spécialement la gomme xanthane ainsi que les méthodes de modification des polysaccharides modifiés[13].

II.2. POLYSACCHARIDES

II.2.1 .Définition

Les polysaccharides, encore appelés polyholosides ou glycanes, constitués d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, connectées par liaison dite liaison glycosidique, qui libèrent par hydrolyse un très grand nombre d'oses (sucres). On distingue[13]:

- les polysaccharides homogènes ou les homo polysaccharides (ouhomoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.
- les polysaccharides hétérogènes ou les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes), qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu'à cinq à six types d'oses différents).

II.2.2. Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment : leur charge, leur structure et leur origine**.**

II.2.2.1 Classification des polysaccharides selon leurs structures

a. Homopolysaccharides

Les homopolysaccharides se composent d'un seul type de monosaccharide. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur unité monosaccharidique. Par exemple, les glucanes sont des polymères de glucose et les galactanes sont des polymères de galactose [14].

b. Hétéropolysaccharides

Les hétéropolysaccharides sont des molécules de haut poids moléculaire contenant au moins deux paires de monosaccharides formant un motif de base polymérisé [14].

II.2.2.2 Classification des polysaccharides selon leurs sources

a. Polysaccharides d'origine animale

Les polysaccharides d'origine animale appartiennent à la famille des glycosaminoglycane et sont issus des protéoglycanes. Ces polymères sont soit impliqués dans la structure des tissus conjonctifs soit dans des mécanismes de communication cellulaires via leur propriétés fonctionnelles tel que le glycogène qui est un homopolysaccharide de réserve utilisé comme source de carbone et d'énergie par les animaux et les bactéries [15,16].

b. Polysaccharides d'origine végétale

Les parois des cellules végétales sont essentiellement composées de polysaccharides, expliquant la part majoritaire de ces molécules dans la biomasse. Les polysaccharides des végétaux sont divisés en deux groupes selon leur fonction en : les polysaccharides de structure et polysaccharides de réserve tel que le glucose qui constitue une source d'énergie pour la cellule [15,16].

c. Polysaccharides d'origine microbienne

*** Polysaccharides fongiques :** Les polysaccharides produits par des champignons représentent un pourcentage majeur de la biomasse fongique (jusqu' à environ75%). Ces biopolymères assurent un rôle de soutien ou forment une gaine protectrice autour du mycélium. Le principal représentant de ces polymères fongiques est la chitine [15,16].

*** Polysaccharides bactériens :** Les bactéries synthétisent plusieurs types de polysaccharides qui peuvent être classés en trois grands groupes selon leur localisation dans la cellule : le premier groupe rassemble les polysaccharides du cytosol, ils servent de source de carbone et d'énergie à la cellule ; le second groupe concerne les constituants de la paroi tels que les acides téichoïques et les peptidoglycanes ; le troisième groupe qui réunit les polysaccharides élaborés par la cellule est secrétés dans le milieu [16].

d. Polysaccharides d'origine algale

L'utilisation des polysaccharides d'origine algale est largement déployée dans l'industrie (agroalimentaire, cosmétique, biotechnologies, pharmaceutique, agriculture, etc.). Ces polymères, issus de trois catégories différentes de macro-algues marines (vertes, rouges, brunes), sont

généralement exploités pour leurs propriétés texturantes (gélifiant, épaississant, stabilisant, etc.). Ils présentent également des activités anticoagulantes ou encore antivirales. Citons à titre d'exemple les carraghénanes et les agars (extraits des algues rouges), principalement utilisés pour leurs propriétés texturantes en tant qu'additifs alimentaires (yaourts, glace, saue, etc.) ou bien dans les cosmétiques (dentifrice, crème hydratante, etc.). Ils peuvent servir aussi d'excipient dans les médicaments ou encore de substrat de base dans la confection de milieux de culture in vitro [13].

Tableau II.1 : Origine de quelques polysaccharides[13].

Origine Des polysaccharides	**Polysaccharides**
Végétale	Amidon, Cellulose, pectine, Gomme Arabique.
Algale	Alginate, Agars, Carraghénanes, Fucanes
Animale	Héparine, Chondritine
Microbienne	Dextranes Xanthanes

II.2.2.3 Classification des polysaccharides selon leur charge

On distingue trois catégories principales:

- Les polysaccharides anioniques comme la gomme arabique et la pectine.
- Les polysaccharides cationiques comme le chitosane.
- Les polysaccharides non-ioniques comme la cellulose.

II.2.3 Description Structurelle des polysaccharides :

La connaissance de la structure primaire des polysaccharides comporte essentiellement:

- la détermination de la nature des oses.
- la détermination de la configuration α ou β de la liaison osidique **(Figure. II.1).**

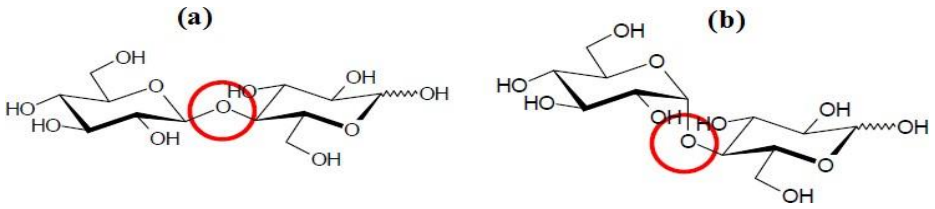


Figure.II.1. Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides:

(a) liaisonde Configuration β;**(b)** liaison de configuration α [17,18].

Cependant, la chaine saccharidique constituée d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, avec une diversité fonctionnelle polyvalente, les polysaccharides peuvent être classé selon leurs activités ainsi que leurs propriétés physicochimiques comme suit[17,18] :

II.2.3.1 Les polysaccharides de structure :

Ce sont ceux qui confèrent aux cellules (végétales ou animales), aux organes ou aux organismes une stabilité mécanique. La cellulose la substance organique la plus abondante sur la terre, c'est un homopolysaccharide avec un poids moléculaire de l'ordrede 200 000 Daltons ,qui résulte de la condensation de plus de 10.000 unités de D-glucose unies par des liaisons β (1→4) .Ainsi, cette jonction rigide confère à cette macromolécule une structure secondaire en feuillet permettant l'établissement de réseaux de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire, où les liaisons hydrogènes combinées avec des forces de Van der Waals entraînent une cristallisation des chaînes polymériques pour former des fibres Tridimensionnelles[17,18].

II.2.3.2 Les polysaccharides de réserve :

La deuxième classe de polysaccharides qui représentent la réserve énergétique en raison de leur nature d'enchainement moléculaire. Parmi ces polysaccharides qui représente la source de l'énergie du monde végétale : l'amidon, produit par les plantes et constitué essentiellement par une combinaison de deux polymères primaires : l'α-amyloseet l'amylopectine.

L'amylose et l'amylopectine se produisent dans des proportions variables en fonction de l'espèce végétale, de ce fait, la masse moléculaire de la teneur en amylose est

dans la gamme de 10^5 à 10^6, alors que l'amylopectine donne des valeur s significativementplus élevées de10^7 à 10^8 [15].

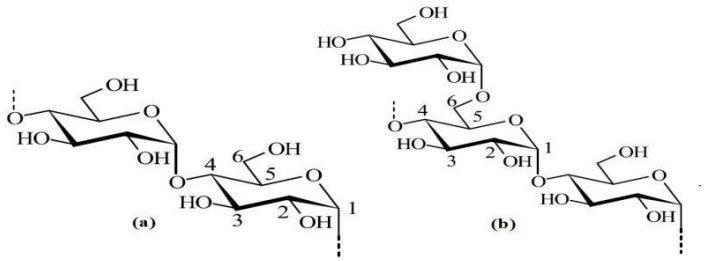


Figure. II.2.Structure de l'α-amylose (a) et de l'amylopectine(b) [16].

II.2.3.3 Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) :

Cette classe de polysaccaride, semble être la plus répondue sur le plan pratique de point de vue applications dans des domaines variés, en vue de leur caractère très hydrophile ainsi que leur aptitude à l'hydratation, en fixant l'eau en empêchent le dessèchement des cellules et des tissus. En effet, Selon Glicksman [17,18], le mot 'gommes hydrosolubles ou hydrocolloïde s' a un sens considérablement plus élargi, c'est des polysaccharides solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, ils forment des gels à faible concentration.

En effet, il existe une grande variété de gomme, comme la gomme konjacoriginaire du tubercule d'Amorphophallus konjac avec un poids moléculaire évalué entre 2.10^5 à 2.10^6daltons [18], la gomme arabique obtenue à partir de la sève de l'Acacia, la gomme karayaobtenue principalement d'un exsudat d'arbre de la famille des Sterculia, Sterculiaureus.

Cependant, la gomme xanthane compte parmi les nombreux représentants des polyosides synthétisables par des micro-organismes.Long temps, seule la gomme xanthane a été autorisée pour les applications alimentaires.C'est un polyoside hétérogène anionique microbien produit par fermentation des xanthomonascompéstriesur substrat glucidique et dans des conditions de milieu déterminées. : pH compris entre 6,0 et 7,5, température entre 18 et 31°C, et la souche étant conservée sous forme lyophilisée. Les sucres présents dans lamolécule de xanthane sont le D-glucose, le D-mannose et l'acide D-glucoronique. Les motifs de glucose sont liés pour former l'épine dorsale avec une liaison osidique β(1 → 4) D-glucancellulosique et les glucoses de remplacement ont une branche courte composée d'un acide glucoronique serré entre deux unités

de mannose. La chaîne latérale consiste

donc en une liaison osidique β D-mannose (1 → 4),βD- acide gluconique (1 → 2),α D- mannose. La partie terminale de mannose peut porter des résiduspyvurate liés à la position 4 ou 6, et des substituant acétylés et pyruvatés liés dans des quantités variable aux chaînes latérale. Le xanthane et la teneur en acide pyruvique changent également avec la condition de fermentation[17,18].

II.2.3.4 Les cyclodextrines :

Une des formes structurelles des polysaccharides : Les cyclodextrines, leur nom l'indique sont des oligosaccharides cycliques provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon. Les trois cyclodextrines naturellesles plus communément rencontrées se composent de 6, 7 ou 8 unités d'α-D-glucopyranosereliées entre elles par des liaisons osidique de configuration α(1→4), et dénommées respectivement :α,β ou γ-cyclodextrine **(Figure II.3).** Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyle, ce qui leur confère donc à leur partie extérieure un caractère hautement hydrophile, et une cavité intérieure hydrophobe [17,18].

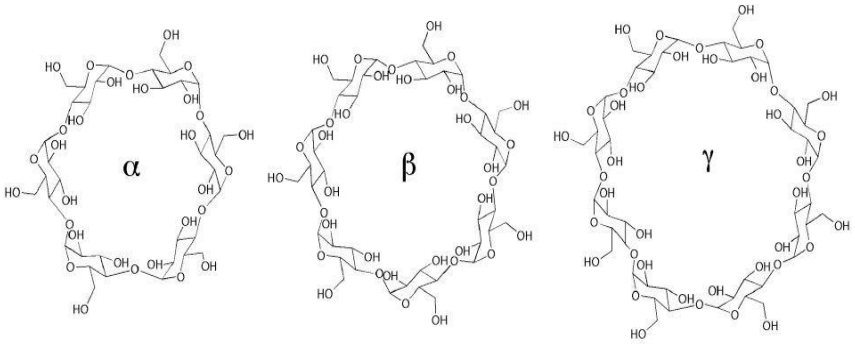


Figure II.3.Structure chimique des cyclodextrines naturelles [17].

II.2.4. Dispersion des polysaccharides

Les polysaccharides ont une affinité pour l'eau du fait de la présence des fonctions hydroxyles. Lors de leur dispersion, les polysaccharides peuvent augmenter de volume jusqu'à 10 fois leur volume initial. Cette caractéristique leur confère des propriétés de rétention d'eau [19]. La dispersion des polysaccharides passe par une étape de gonflement des grains, suivie d'une solubilisation complète accompagnée de la structuration finale du mélange.

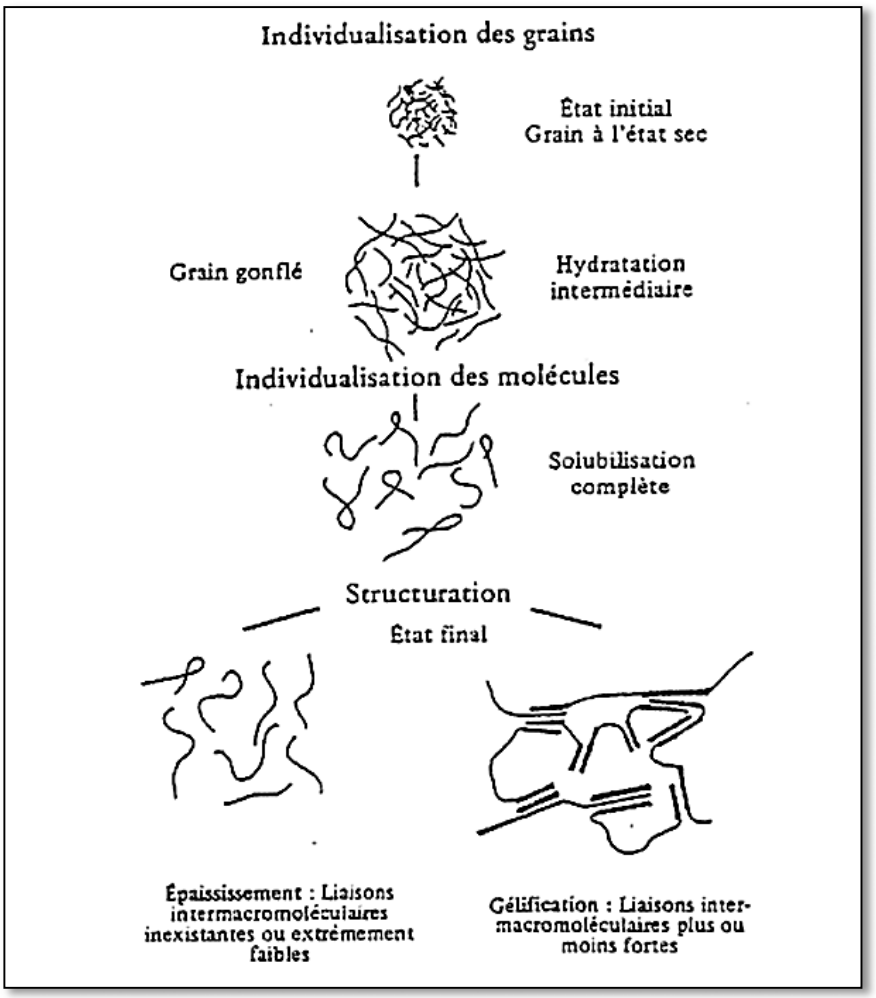


Figure II.4 : Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse [19]

Il est de ce fait nécessaire d'individualiser les grains de polysaccharides afin de faciliter le gonflement par hydratation avec les molécules d'eau. Pour cela, des agents dispersant peuvent être utilisés, qui contribuent à isoler les grains les uns des autres et permettent d'éviter leur agglomération (formation de grumeaux) au contact de l'eau. La formation de grumeaux peut également être limitée en ajoutant lentement la poudre de polysaccharide dans un liquide soumis à une forte agitation.

La solubilité des polysaccharides dépend de leur structure moléculaire. La présence de ramifications augmente leur solubilité. Les polysaccharides portant des charges électriques sont solubles sous forme saline, et deviennent insolubles sous forme acide**.**

II.2.5. Propriétés fonctionnelles des polysaccharides

Les polysaccharides possèdent plusieurs propriétés fonctionnelles exploitées dans le domaine

industriel. Les propriétés d'écoulement (viscosité) et de gélification en sont deux d'une grande importance

II.2.5.1 Propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement, ou la viscosité, se définissent comme la résistance à l'écoulement. C'est-à-dire que la viscosité est la résistance d'une solution à une force appliquée. Les propriétés d'écoulement des polysaccharides sont reconnues pour augmenter laviscosité des solutions à de faibles concentrations

D'un point de vue rhéologique, ils sont largement utilisés comme agent texturant ou stabilisant dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique .les solutions de polysaccharides présentent souvent une élasticité élevée ainsi qu'un plateau newtonien de viscosité en écoulement à faible déformation, mais elles sont fortement rhéofluidifiantes à déformation plus élevée, c'est-à dire que leur viscosité diminue sous l'effet de l'agitation

L'impact des polysaccharides sur la viscosité dépend fortement de la capacité des macromolécules à s'exclure mutuellement d'un volume de la solution et il est donc fonctionde la longueur de chaîne et de la conformation des macromolécules en solution [13].

II.2.5.2 Gélification

Les macromolécules se lient entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Les forces de liaison créées déterminent les caractéristiques du gel (rigidité, réversibilité). Les zones de jonction sont le résultat d'un assemblage de portions régulières des macromolécules sous forme de spires ou de rubans plissés. Les portions irrégulières interrompent ces zones de jonction et permettent ainsi la formation d'une structure tridimensionnelle. Le gel peut se former lorsque les forces d'agitation mécanique ou thermique sont inférieures aux forces de liaison. [5]

II.3 POLYSACCHARIDES MODIFIES

Les polysaccharides sous leur forme native offrent de multiples possibilités d'utilisation, mais présentent quand même l'inconvénient de ne pas pouvoir satisfaire tous les besoins du formulateur dans tous les domaines, ce qui conduit souvent les chimistes à une alternative trèsintéressante pour pallier à cet inconvénient et qui est la modification ou la fonctionnalisation

ces de biopolymères. La fonctionnalisation permettra non-seulement de doter ces polymères de nouvelles propriétés et d'élargir leurs domaines d'utilisations mais aussi de limiter le recours à certains produits synthétiques nocifs pour le consommateur et l'environnement. Il existe plusieurs méthodes ou stratégies permettant la modification des bioplymères en fonction des objectifs à

atteindre et des fonctions présentes dans la molécule du polymère [13,18]. Dans le cas des polysaccharides, on s'intéresse le plus souvent aux fonctions alcools car c'est les fonctions majoritairement présentes dans la structure du polysaccharide, étant donné que c'est une chaine glucidique. D'où le fait de recourir très couramment à des réactions d'estérification et d'éthérification en utilisant différentes méthodes et réactifs **(Figure II.4).**[16] Dans le reste du manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux réactions d'estérification.

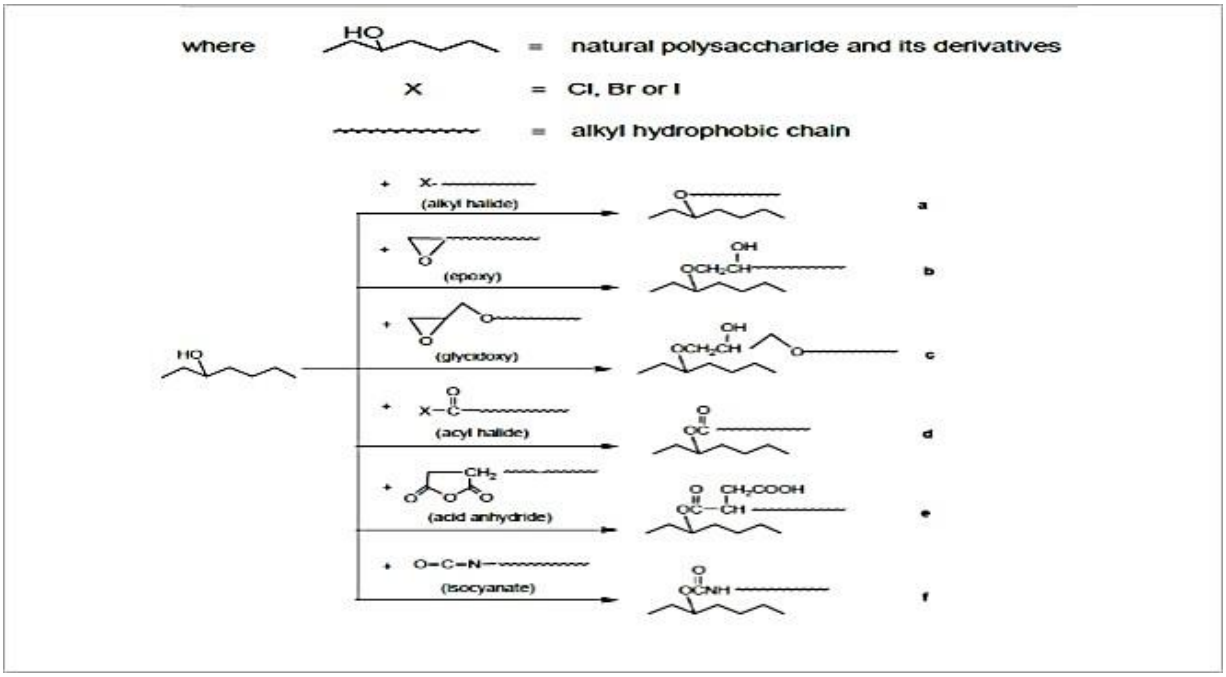


Figure II.5 : Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f) des polysaccharides[19].

II.3.1 Estérification par utilisation des dérivés d'acides carboxyliques ou l'alkyle halogénure hydrophobe

Les réactions d'estérification ont également été utilisées pour préparer des dérivés d'alkyle de polysaccharides. Celles-ci consistent à faire réagir soit un polysaccharide neutre avec un acyle d'anhydride ou un halogénure d'acyle, ou un acide polysaccharide (acide hyaluronique) avec un alkyle halogénure. Dans tous les cas, les réactions sont réalisées dans un solvant

organique tel que le DMF.

Par conséquent afin de rendre un polysaccharide acidique soluble dans le DMF [20].

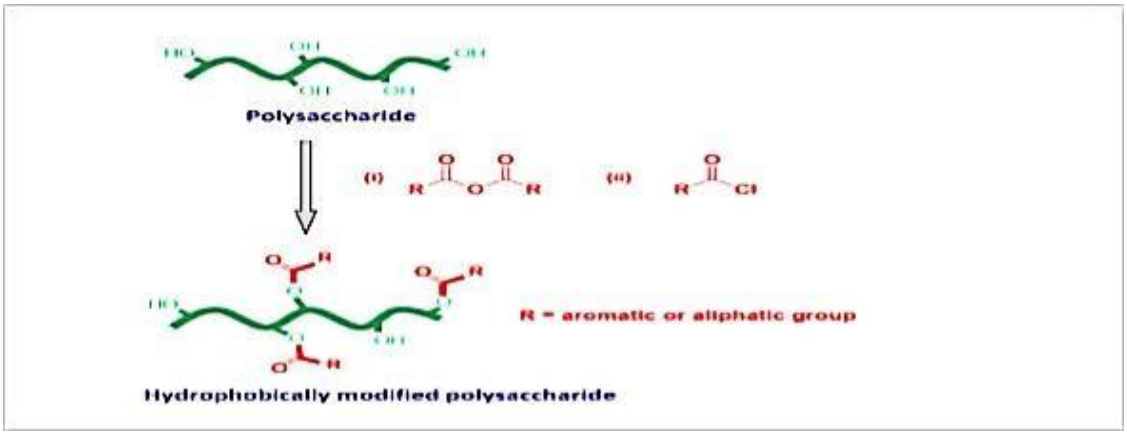


Figure II 6: Estérification de polysaccharides neutres avec l'acide carboxylique hydrophobe. (i) dérivés avec un anhydride d'acyle ou (ii) un acyle halogénure [21].

II.4 LA G0MME XANTHANE

II.4.1. Définition

La gomme xanthane est un hétéropolysaccharide produit par voie microbienne, par Xanthomonas campes tris [21]. 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 particulièrementdéveloppée 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 distributionsont les principaux acteurs du développement de la gomme. Dans ce contexte, la société Rhodia représente 20% de la production mondiale[22].

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. [22]

II.4.2 Structure de la gomme xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide anionique hydrophile. Comme la plupart des polysaccharides naturels, le xanthane possède une masse molaire élevée ($\approx 10^6$ g/mol).

La structure chimique du xanthane est illustrée sur la figure I.6. Ce polymère est constitué d'un squelette cellulosique linéaire de β-1,4-D-glucose dont une unité sur deux est substituée en C3 par

une chaîne tri osidique comportant un α-D-mannose, un acide β-D-glucuronique et un β-D-mannose terminal [22].

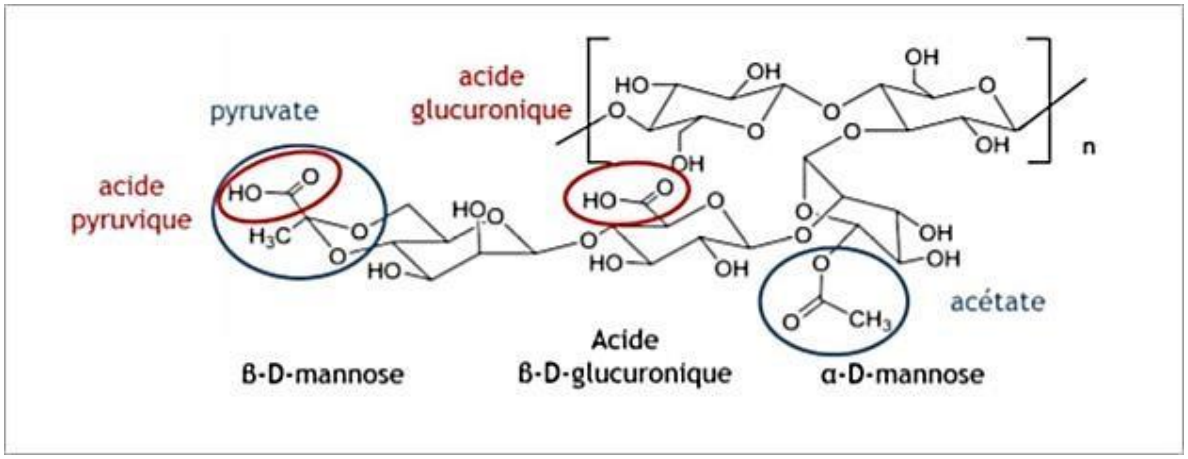


Figure II.7. Structure chimique du xanthane[22]

Le xanthane possède également des groupements acétate et pyruvate sur le carbone C6 du mannose interne et sur les carbones C4 et C6 du mannose terminal, respectivement, dont les proportions varient en fonction de la nature de la souche bactérienne [23] et des conditions de fermentation [23 ,24] .

Le xanthane doit son caractère anionique à la présence de deux acides carboxyliques le long de la chaine latérale, à savoir un acide glucuronique et un acide pyruvique, situé sur le mannose terminal. Leur proportion par unité de répétition, notamment pour l'acide pyruvique, est dépendante du degré de substitution en pyruvate [23,24].

II.4.3. 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[23,24].

A un pH de 9 ou supérieur, la xanthane se diacéty le 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[23,24]. 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 thermoréversible 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 [25].

II.4.4. Applications de la gomme xanthane

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[25] :

- ✓ Bonne dissolution dans l'eau chaude et l'eau froide.
- ✓ Viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration.
- ✓ Récupération instantanée de la viscosité après l'application d'un cisaillement.
- ✓ Compatibilité avec un grand nombre de substance
- ✓ Synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar.

Les industries chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques sont les principaux utilisateurs [26] (**Tableau II.2**). 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 [27].

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 [27] . 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 [27].

Tableau II.2 : Applications alimentaires et non-alimentaires du xanthane[26]**.**

Propriétés	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 alimentaire (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 (lavants-glace, gels WC).

II.4.5. Production de la gomme xanthane

Le procédé industriel d'obtention de la gomme est un processus le plus souvent discontinu (dit en batch), qui comporte un certain nombre d'étapes présentées dans la **figure II.8** :

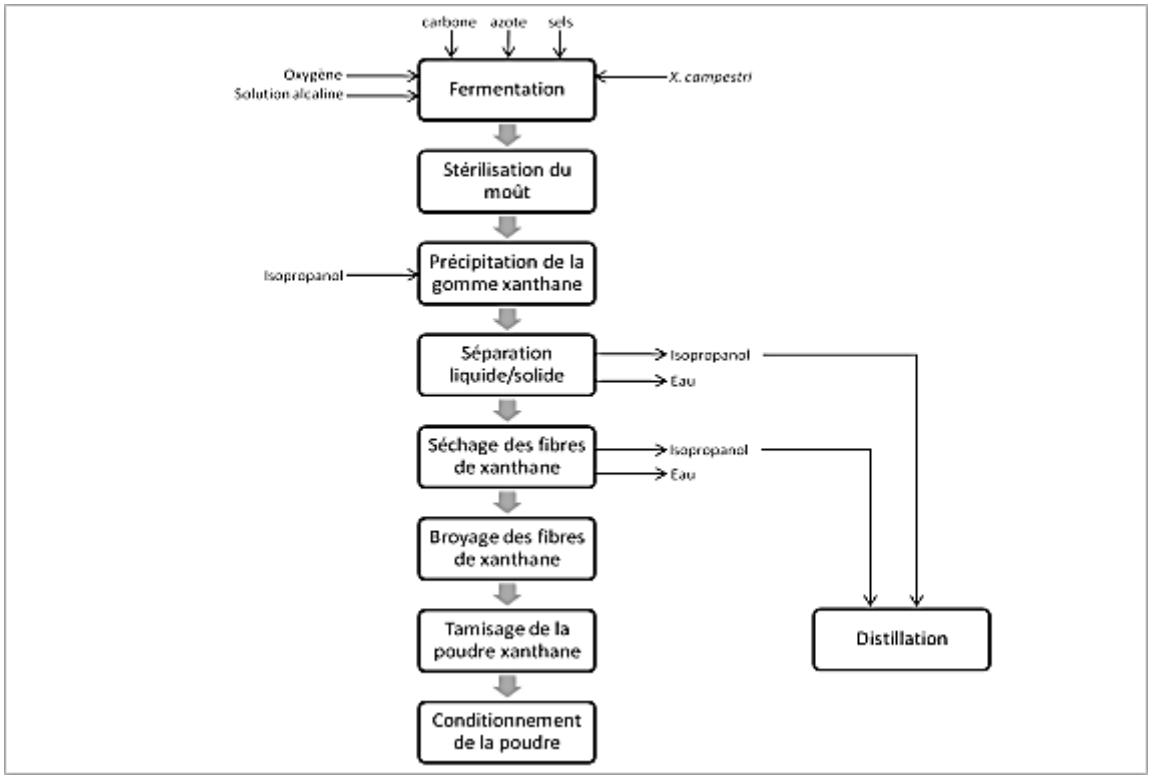


Figure II.8: Procédé de production de la gomme xanthane[28]**.**

La première étape de ce procédé consiste en la synthèse de la gomme par fermentation aérobie en milieu stérile et en présence de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Le milieu de culture contient divers nutriments nécessaires à la bactérie : des sels de magnésium, de potassium ou de calcium, des sources d'azote et de carbone (glucose, fructose ou amidon). La réaction se déroule à température et pH contrôlés (respectivement entre 28 et 32°C et entre 6,5 et 7,5) jusqu'à consommation totale du carbone[27].

En fin de fermentation, le moût réactionnel contient, outre le xanthane, des cellules bactériennes, des protéines et des nutriments résiduels. Plusieurs étapes de purification sont alors nécessaires pour éliminer ces impuretés[24].

En premier lieu, le moût est stérilisé thermiquement (entre 80 et 130°C) pendant une dizaine de minutes afin de tuer les bactéries *Xanthomonas*. Après refroidissement du milieu,le xanthane est alors précipité dans de l'isopropanol. Les fibres sont ensuite récupérées par filtration ou centrifugation, séchées, broyées et tamisées, et la poudre finale obtenue conditionnée. L'isopropanol usagé, provenant des étapes de précipitation et de séchage, est purifié par distillation et réinjecté dans le processus de production [24].

II.5. CONCLUSION

Ce chapitre nous fournit une synthèse bibliographique de toutes les concept fondamentales utiles sur les polysaccharides et la gomme xanthane et les polysaccharides modifiés.

CHAPITRE III

TRAVAIL EXPERIMENTAL

III.1.INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter en détail, le matériel et les produits utilisés et les différents modes opératoires suivis pour l'éthérification de la gomme xanthane avec de l'acide monochloroacétique (MCA) et la benzylation de la gomme xanthane avec le chlorure de benzyle (CB). Nous détaillons également ici les principales techniques de caractérisation physico-chimiques et rhéologiques utilisées sur les dérivés carboxymethyl-xanthane (CMX)s et les dérivés benzyle-xanthane (BX)s obtenus.

Dans la dernière partie du travail, un modèle basé sur l'intelligence artificielle des réseaux de neurones artificiels (RNA) est synthétisé pour prédire et estimer la variation d'une des paramètres rhéologiques des différents dérivés préparés. La base de données expérimentale a été recueillie et exploitée pour fournir une base de données d'apprentissage pour le modèle RNA établi.

III.2.APPAREILLAGE ET PRODUITS

III.2.1.Appareillage

Les tableaux (**III.1, III.2**) ci–dessous, regroupent les différents appareils utilisés dans la partie pratique.

Tableau III.1. Appareillage utilisé dans la synthèse.

Appareillage	**Marque**
• **Balance analytique**	• Mettler Toledo MS2204S
• **Agitateur magnétique**	• (Kmo2 electronic)
• **Agitateur mécanique**	• (Kmo2 electronic)
• **Etuve**	• Memmert
• **Homogénéiseur**	• Ultraturrax IKA Instruments.

Tableau III.2. Appareillage utilisé dans la caractérisation physico-chimique.

Appareillage	Marque
• **Spectrophotomètre infrarouge**	• Bruker, Allemagne
• **Microscope optique**	• Olympus
• **Conductimètre**	• Mettler Toledo
• **Ph mètre**	• Methrom 827 pH Lab
• **Centrifugeuse**	• HettichZentrifugen.
• **Spectrophotomètre UV-Vis**	• Lambda25 Perkin Elmer
• **Viscosimètre**	• HAAKE, Visco-Tester VT5
• **Rhéomètre**	• Anton Paar

III.2.2.Matières et produits chimiques utilisées

Le tableau **III.3**, suivant représente l'ensemble des produits chimiques utilisés.

Tableau III. 3. Produitset réactifs chimiques utilisés dans la partie expérimentale.

Réactifs	Marque
- **Chlorure de benzyle**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **Acide Monochloroacétique**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **NaOH**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **Ethanol**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **Acide acétique**	- Sigma Aldrich, Allemagne

III.2.3.Biopolymère étudié

La gomme xanthane se présente sous forme d'une poudre blanchâtre inodore. Les caractéristiques du polysaccharide utilisé dans cette étude sont résumées sur le tableau **III.4.**

Tableau III.4. Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane**.**

Aspect	Poudre blanche ou blanc-jaune, à écoulement Fluide.
Solubilité	Soluble dans l'eau en donnant une solution Fortement visqueuse, pratiquement insoluble dans les solvants organiques.
pH	6,0 à 8,0
Synonymes	E415, Keltrol

III.3.Modification chimique de la gomme xanthane

- Dans un erlenmeyer, une prise d'essai de 5 g de xanthane est suspendue dans 100 ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 40 min à température ambiante ;
- On introduit dans la dispersion précédente 5 ml d'une solution de NaOH à 16 N à raison de 1 ml chaque 15 min sous agitation magnétique.
- On ajoute graduellement au mélange réactionnel la quantité nécessaire de réactif

- (l'acide monochloroacétique : AMCA) ou (Chlorure de benzyle :CB) correspondant
- aux rapports molaires polymère/ réactif (**R**) suivants : **2, 4 et 6**.
- Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à une température de 50 °C pendant 04 heures.
- Le produit obtenu sous forme de suspension dans le milieu réactionnel est extrait par filtration sous vide et le résidu est lavé 02 fois avec un mélange hydroalcoolique contenant de l'éthanol à 80 %, puis neutralisé (avec l'acide acétique) et rincé à nouveau avec de l'éthanol pur. S'assurer une dernière fois de la neutralité.
- Enfin, sécher le produit à 70 °C pendant 24 heures et pulvériser dans un mortier.

III.4.CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DERIVES

III.4.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Les spectres IR ont été enregistrés à partir des pastilles de KBr contenant les différentes Poudres de xanthane natif, et de ses dérivés CMX et BX à l'aide d'un spectrophotomètre (IRTF) (Bruker, Allemagne).

III.4.2.Calcul du Degré de Substitution (DS)

III.4.2.1.Degré de Substitution des dérivés CMX

Le degré de substitution (DS) pour les CMXsa été déterminé par titrimétrie suivant la méthode de Yahoum et al (2016) [28]

Une prise d'éssai de 0,2 g de CMX sont dissous dans 50 ml de l'acide chlorhydrique à 0,1 ml / l . Le DS est déterminé sur les poudres obtenus après la réaction de carbxymethylation et un essai est effectué sur le xanthane natif, pour chaque titrage un essai à blanc est réalisé.
La valeur du DS est calculée selon les équations suivantes :

$$DS = \frac{933 \times A}{(1000 - 80 \times A)} \quad \text{(III.1)}$$

$$A = (V_2 - V_1)_{NaOH} \times \frac{C_{NaOH}}{m_{CMXG}} \text{(III.2)}$$

Où :

V2 : le volume de NaOH consommé par le titrage du blanc ,

V1 : le volume de NaOH consommé par le titrage des échantillons,

C_{NaOH} : la concentration de NaOH

M : la prise d'essai du CMXG utilisée.

III.4.2.2.Degré de Substitution des dérivés BX

Le degré de substitution pour les BXs a été déterminé par la méthode décrite par Ming-Fei et al [29]
comme suit :

$$\mathbf{DS=}\ IH\ \frac{A1(-CH\ du\ cycle\ aromatique)}{A2(-CH\ du\ groupement\ methyl)} \quad \text{(III.3)}$$

Avec A qui correspond à l'absorbance déterminée par FTIR où A1 est déterminée à 872 cm^{-1} et A2 entre 2900 et 2800 cm^{-1}.

III.4.3.Détermination du poids moléculaire

Le protocole suivi est semblable à celui suivi par Masuelli, (2014) [29], pour la gomme xanthane à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubelhood à la température de 25 ± 0.1°C. Pour accéder à la valeur de la viscosité intrinsèque, on détermine ainsi graphiquement la limite vers laquelle tend la viscosité réduite lorsque la concentration *C* tend vers zéro :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \eta_{red} \quad \text{(III.4)}$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{(III.5)}$$

Et la viscosité spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{(III.6)}$$

Où [η] est la viscosité intrinsèque (l/g), η_{sp} est la viscosité spécifique, t et t_0 sont les temps d'écoulement de la solution et du solvant respectivement (s) et, C'est la concentration du soluté (g/l).



Figure III.1 Viscosimètre à tube capillaire (Ubbelohde)

La mesure de la viscosité permet de calculer la masse molaire de polymère, en utilisant la relation de Mark- Houwink :

$$[\eta] = K\,M^{a} \quad \text{(III.7)}$$

Où *K* et *a* sont les constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée, et leurs valeurs sont en général limitées. La valeur de a est située entre $(0.5 \leq a \leq 0.8)$.

La masse molaire moyenne a donc été obtenue à partir l'équation empirique de Mark-Houwink(III.6) avec k = 2.79 $10^{-3}$$cm^3$/g et *a* = 1.2754 à 25°C (Tinland et Rinaudo., 1989) [30].

III.4.4. Etude rhéologique

L'étude rhéologique a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre de géométrie plat-plat (25 cm de diamètre, 1mm gap) de la marque (Anton Paar).



Figure III.2 Photo du rhéomètre utilisé pour l'étude rhéologique.

Des solutions à 0.5% et 1% de gomme xanthane native et modifiée (GX, CMX1, CMX2, CMX3, BX1, BX2 et BX3) ont été préparées à la température de 25°C et soumises pour la détermination des courbes d'écoulement par la variation de la viscosité apparente (η_{app}) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) dans l'intervalle compris entre 10^{-3} (s^{-1}) à 10^{3} (s^{-1}).

III.5. PREDICTION ET MODELISATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES PAR L'APPRENTISSAGE AUTOMATIQUE

Afin d'être en mesure de prédire une propriété rhéologique d'un biopolymère, il est possible d'apprendre à un algorithme à reconnaître dans quelles mesures certaines caractéristiques influent sur cette propriété. Une fois entraînée, il suffit de fournir les données sur le matériau en question et la machine calcule, on prédit alors la propriété recherchée. Pour réaliser cet entraînement, il est nécessaire de fournir les données d'entrées et la valeur de la propriété correspondante à la machine.

De cette façon, la machine algorithmique créera d'elle-même des règles permettant d'associer les entrées et la sortie, d'où le nom de « apprentissage automatique »[31]. La clé de cette méthode réside dans le fait que les données d'entrées évoluent en formant des couches successives composées de neurones[32].

À chaque couche, chaque neurone effectue une opération sur les données en utilisant un facteur qui les caractérise appelé « poids ». En faisant varier ces poids, les données prennent peu à peu du sens pour la sortie (**Figure III.3**). Cette méthode appelée réseau de neurones artificiels (RNA ou ANN en anglais) est de plus en plus utilisée[33].

Ces réseaux de neurones artificiels sont des systèmes non linéaires développés à partir de systèmes neuronaux biologiques et ont démontré leur efficacité et leur cohérence dans une variété

de domaines grâce à l'utilisation de la relation entre les ensembles de données d'entrée et de sortie[33].

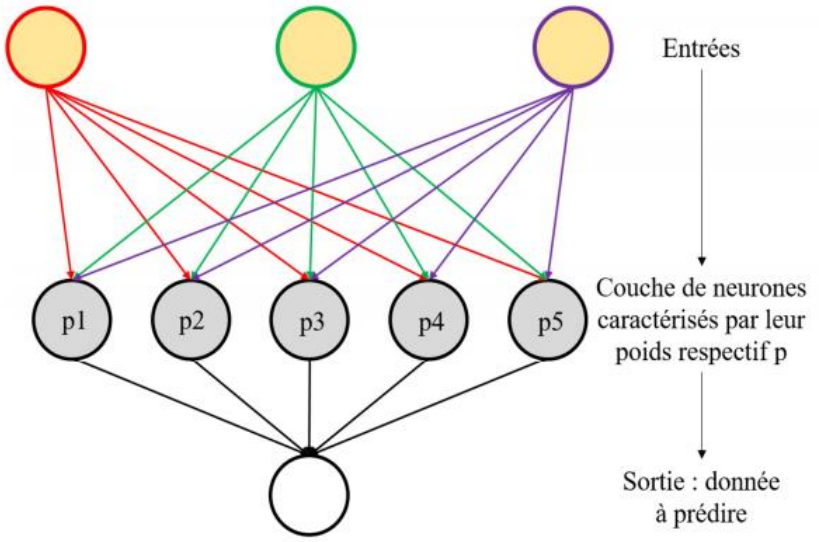


Figure III.3 Schéma d'un réseau de neurones artificiels classique

Finalement l'apprentissage automatique a le potentiel de permettre aux chercheurs d'accéder à des résultats sans avoir à réaliser de nombreux tests qui peuvent parfois être longs à mettre en place et coûteux.

III.4.5.1 Modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)

Dans cette partie le système RNA est utilisé pour prédire le comportement d'écoulement de la gomme xanthane et de ses différents dérivés (carboxymethyl xanthane et benzylxanthane) en fonction des paramètres physico-chimiques. Dans la présente étude, quatre paramètres d'entrée ont été considérés, le type de biopolymère (GX, BX(s) ou CMX(s)), le poids moléculaire de GX et les dérivés utilisées, la concentration de GX et les dérivés (0.5% ou 1%), Le degré de substitution (DS), et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). la variation de la viscosité apparente (η_{app}) a été sélectionnée comme paramètre de sortie à prédire par le modèle RNA. Ce modèle RNA a été ensuite développé et validé à l'aide d'une base de données des résultats actuels. Par conséquent, l'optimisation du réseau neuronal a conduit à l'adoption d'une architecture qui se compose de trois couches : une couche d'entrée, une couche cachée et une couche de sortie. La formation du réseau RNA a été effectuée à l'aide de 80 % de l'ensemble de données, et ses performances ont été évaluées avec 20 % des données consacrées au test[33,34].

Afin d'évaluer la performance de l'ANN, l'erreur quadratique moyenne (MSE) a été calculée

pour montrer la différence statistique entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. Elle est calculée à l'aide de l'Eq (III.8):

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(obs_i - pred_i\right)^2}{n} \quad \text{(III.8)}$$

L'ajustement du modèle développé peut également être représenté en fonction de la valeur du coefficient de corrélation R^2 définie par Eq. (III.9) comme suit ;

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(obs_i - pred_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(obs_i - \mu\right)^2} \quad \text{(III.9)}$$

Pour les mêmes conditions d'entrée, obs_i et $pred_i$ sont les valeurs expérimentales et calculées, n est le nombre d'échantillons et μ représente les valeurs moyennes des valeurs observées.

Lorsqu'un RNA est structurée, la première tâche consiste à décider quelle est le nombre de neurones dans la couche cachée[33]. Le taux de combinaison du système pourrait être influencé par un couple de neurones dans la couche cachée. D'autre part, le nombre de neurones dans la couche cachée est acquis par la technique d'expérimentation tous ensemble de telle façon que l'erreur minimale entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites est obtenue. Toutes les données sur les entrées et sorties ont été normalisées entre -1 et 1 [33,34].

III.5 RESULTATS ET DISCUSSION

III.5.1 Résultats d'Analyse Infrarouge

III.5.1.1 Dérivés CMX

Pour la gomme xanthane on observe l'apparition des pics caractéristiques, notamment à 1022.36 cm^{-1} pour la fonction éther, 1248.13 cm^{-1}de la fonction acétal, 1407cm^{-1}de la fonction carboxyle, 1602.13cm^{-1}des carbonyles ainsi que le pic à 1718.53cm^{-1}caractéristique de la fonction ester CH_2OCOCH_3 du groupement acétyle. Les pics à 2800 et 3315cm^{-1}correspondant respectivement aux liaisons -CH_2 et -OH.

Les résultats de l'analyse FTIR des CMX (**Figure III. 4**) ont confirmé la modification de la gomme xanthane par l'apparition du pic aux alentours de 1300 cm^{-1} relatif à l'élongation de la liaison C-O-C. On remarque également l'augmentation de l'intensité des pics aux alentours de 1600 cm^{-1} pour les CMX, témoignant de l'augmentation de la fraction de groupement COOH. La disparition

du pic à 1700cm^{-1} est le résultat de la des acétylation qui est la conséquence du traitement basique[28].

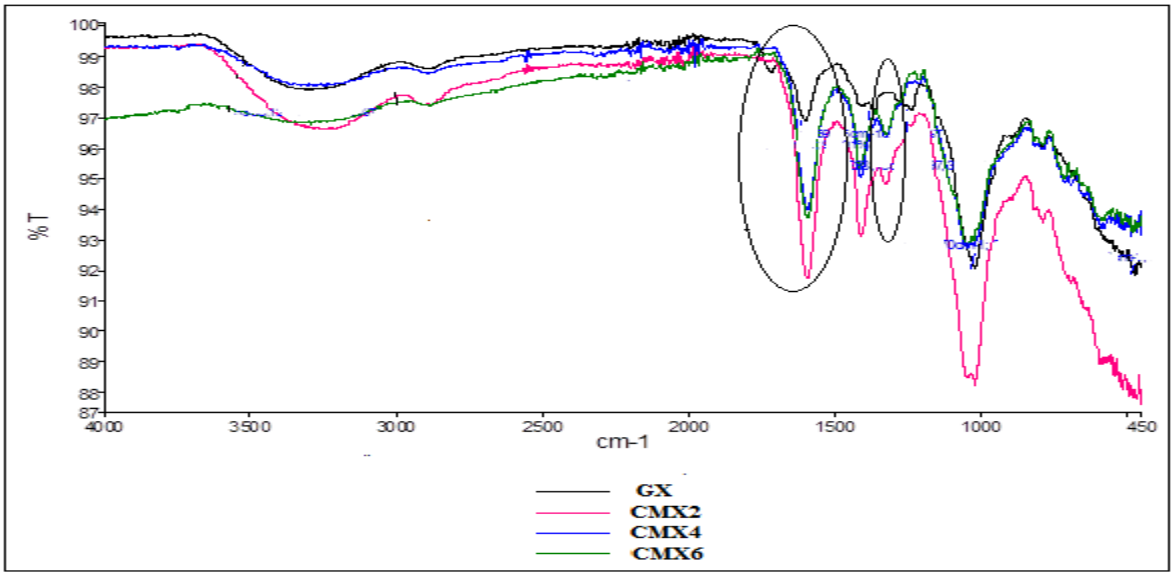


Figure III. 4. Spectre FTIR de la gomme xanthane native et modifiée.

III.5.1.2 Résultats d'Analyse Infrarouge des Dérivés BXs

On remarque en premier, la disparition du pic à 1718cm^{-1} sur les spectres des trois dérivés BX1, BX2 et BX3, due à la désacétylation causée par le traitement basique.

On observe également sur ces mêmes spectres l'apparition de nouvelles bandes symétriques à 598 et 872 cm^{-1} correspondant au cycle aromatique monosubstitué ainsi que le pic à 1110 cm^{-1}caractéristique de la liaison éther.

L'apparition d'un nouveau pic aux alentours de 1500cm^{-1}(1452.53cm^{-1}) correspond au cycle aromatique pour les dérivés BX2 et BX3 où il est plus intense. Le pic à 1682 correspond aux fonctions C=C du cycle aromatique ainsi que l'apparition d'un pic à 1452, témoignant de la formation de la liaison c-o (éther) et qui est de plus forte intensité dans le cas de BX3 et enfin la nouvelle élongation d'intensité moyenne observée à 3036 cm^{-1}, qui est caractéristique des –CH aromatiques et dont l'intensité augmente en fonction du degré de modification permettent de confirmer la modification du xanthane.

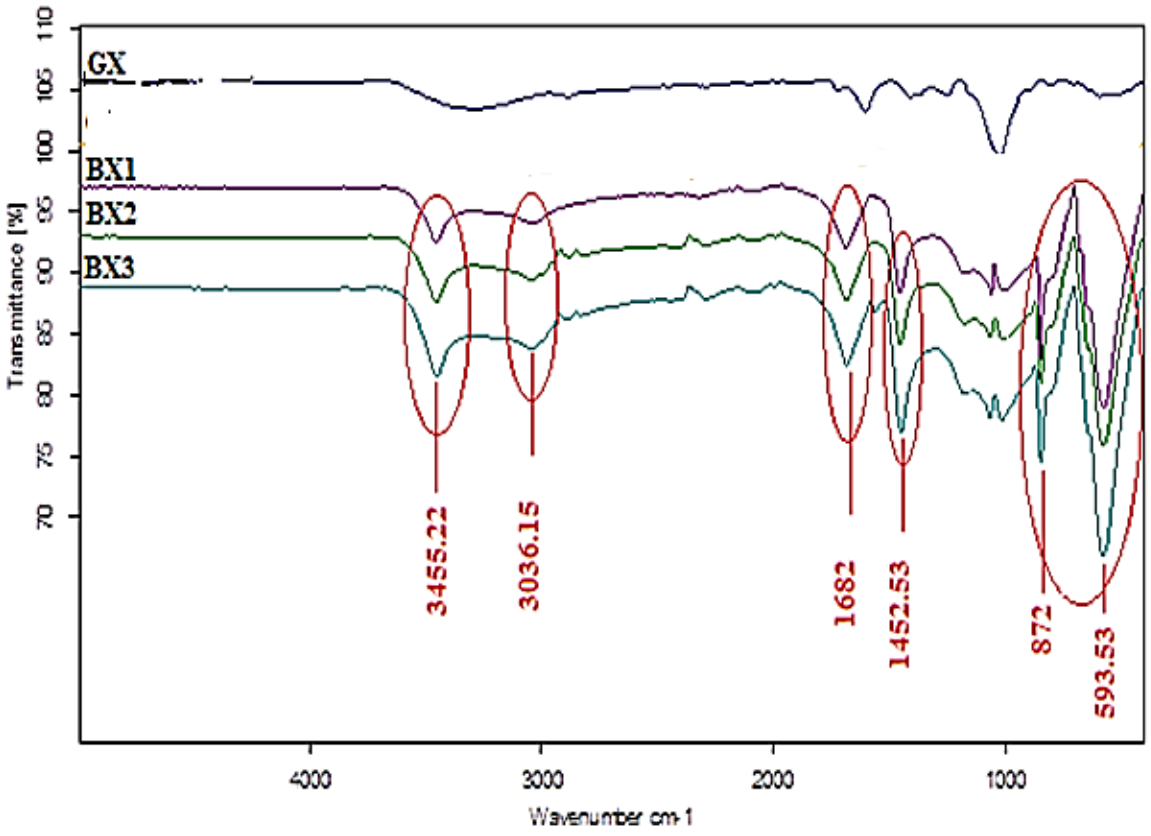


Figure III. 5. Spectre FTIR de la gomme xanthane native et des dérivés benzyles xanthane.

III.5.2 Détermination du Degré de Substitution (DS)

Les résultats de détermination du degré de substitution sont présentés dans la figure III.6 , ci-dessous. On remarque que le DS varie entre 0.2 et 2.9 pour les dérivés CMX et entre 0.5 et 1 pour les dérivés BX.

On observe que les valeurs sont directement proportionnelles au rapport molaire R. En effet, plus le rapport molaire augmente et plus le Ds augmente où il est maximal dans le cas des dérivés CMX3 (2.9) et BX3 (0.98). On observe également que les DS affichés dans le cas des dérivés benzyles sont plus faibles que ceux affichés pas les CMXs. Ceci peut être expliqué par la différence d'affinité qui existe entre GX et le substitut benzylique qui est de nature hautement hydrophobe contrairement au groupement carboxymethyl.

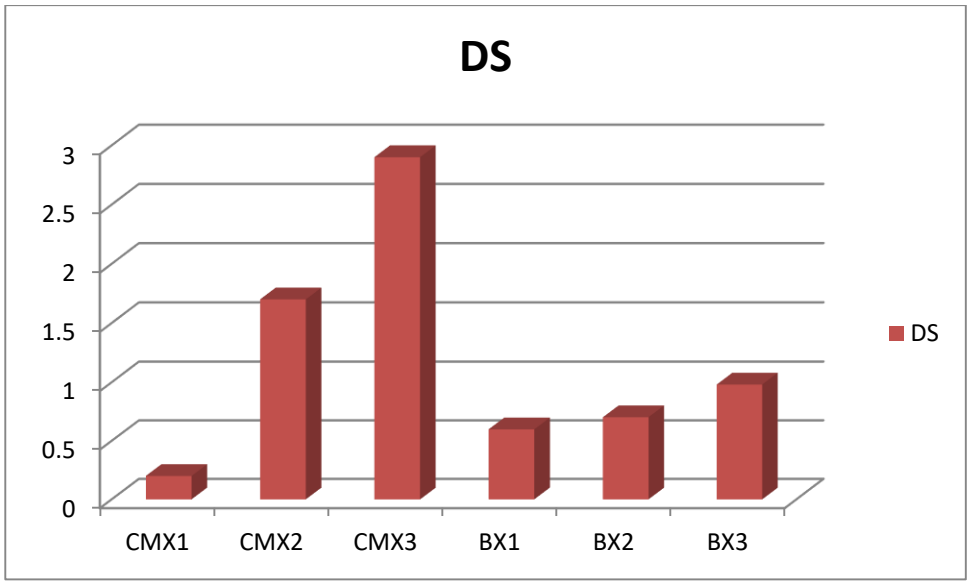


Figure III. 6. Résultats de détermination du degré de substitution (DS) des dérivés CMX et BX.

III.5.3 Détermination du poids moléculaire

Les résultats de détermination du poids moléculaire sont représentés par la figure III.7. On remarque que les poids moléculaires de tous les dérivés sont inférieurs à celui de la gomme xanthane et que plus le DS augmente et plus le poids moléculaire est diminué. Cet effet est d'autant plus prononcé dans le cas des dérivés CMX que pour les dérivés BXs.

Il est également observé que les dérivés BXs présentent des poids moléculaires supérieurs aux CMXs.

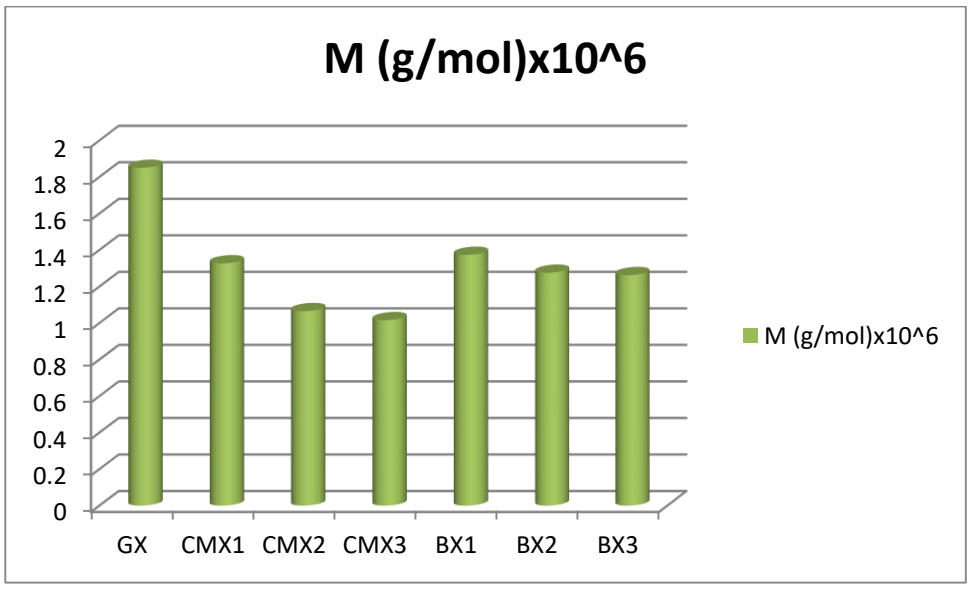


Figure III.7 Résultats de détermination de la masse moléculaire (M) des dérivés CMX et BX.

III.5.4 Comportement rhéologique : Courbes découlement

Les courbes d'écoulement de GX et de ses dérivés (CMX) sont illustrées sur la **figure III.8 a**, qui montre clairement que ces polymères GX et CMX présentent un comportement rhéofluidifiant, du fait que la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. On a également observé que la viscosité des dérivés CMX est beaucoup plus faible que celle de la GX native, en particulier à des vitesses de cisaillement élevées; cependant, l'effet du DS sur la viscosité est plus ou moins faible. En outre, l'aspect des courbes d'écoulement des CMX est différent des courbes d'écoulement de la GX. Pour GX, deux régions sont observées: région I à de très faibles taux de cisaillement, correspondant au plateau newtonien, et la région II, correspondant à l'écoulement rhéofluidifiant.

Pour les CMX, les courbes d'écoulement présentent trois régions. Dans la première un comportement rhéofluidifiant est observé avec l'absence de plateau newtonien, caractéristique d'un fluide à contrainte seuil. La deuxième région, qui est située à des taux de cisaillement intermédiaires, présente un petit plateau pseudo-newtonien ou d'équilibre est suivie de la troisième région, décrivant à nouveau la manifestation du caractère d'écoulement rhéofluidifiant.

La **figure III. 8.b**, représente les courbes d'écoulement de GX et de ses dérivés (BX) où on observe que les courbes d'écoulement des BXs est comparables aux des courbes d'écoulement de la GX avec la présence de deux régions. La région I à de très faibles taux de cisaillement, correspondant au plateau newtonien, et la région II, correspondant à l'écoulement rhéofluidifiant. Ces résultats montrent également que les BXs exhibent un caractère rhéofluidifiant, et que la viscosité des dérivés BX est plus faible que celle de la GX native due au traitement basique au cours de la réaction. Contrairement aux CMXs, l'effet du DS sur la viscosité des BXs est plus significatif.

Pour les dérivés BX1 et BX2, on observe que la viscosité diminue avec l'augmentation du DS. Cependant, dans le cas du dérivé BX3 présentant le plus haut DS, on observe que sa viscosité est supérieure à celle de BX2.Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas de BX3, les interactions inter-intra-molécules sont plus importantes, créant ainsi des associations hydrophobes qui rendent le désenchevêtrèrent du réseau de plus en plus difficile.

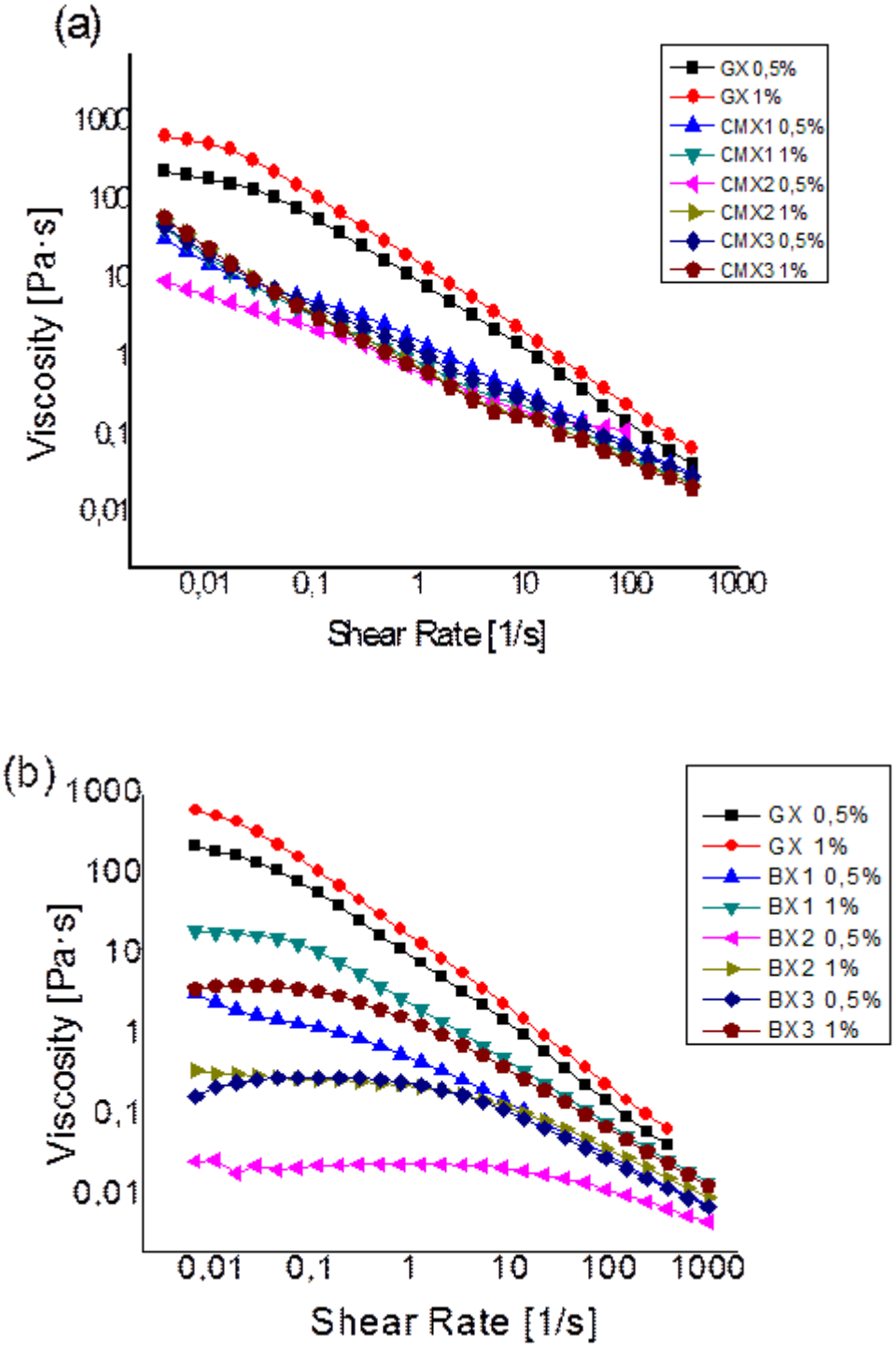


Figure III.8 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) **(a)** et des dérivés benzylxanthane(BX) **(b)** aux concentrations de 0.5% et de 1%.

L'effet de la concentration sur la viscosité des deux types de dérivés est similaire, où l'on constate que plus la concentration augmente et plus la viscosité augmente, vue que

l'enchevêtrement des chaines polymériques est d'autant plus important que la concentration de la solution augmente.

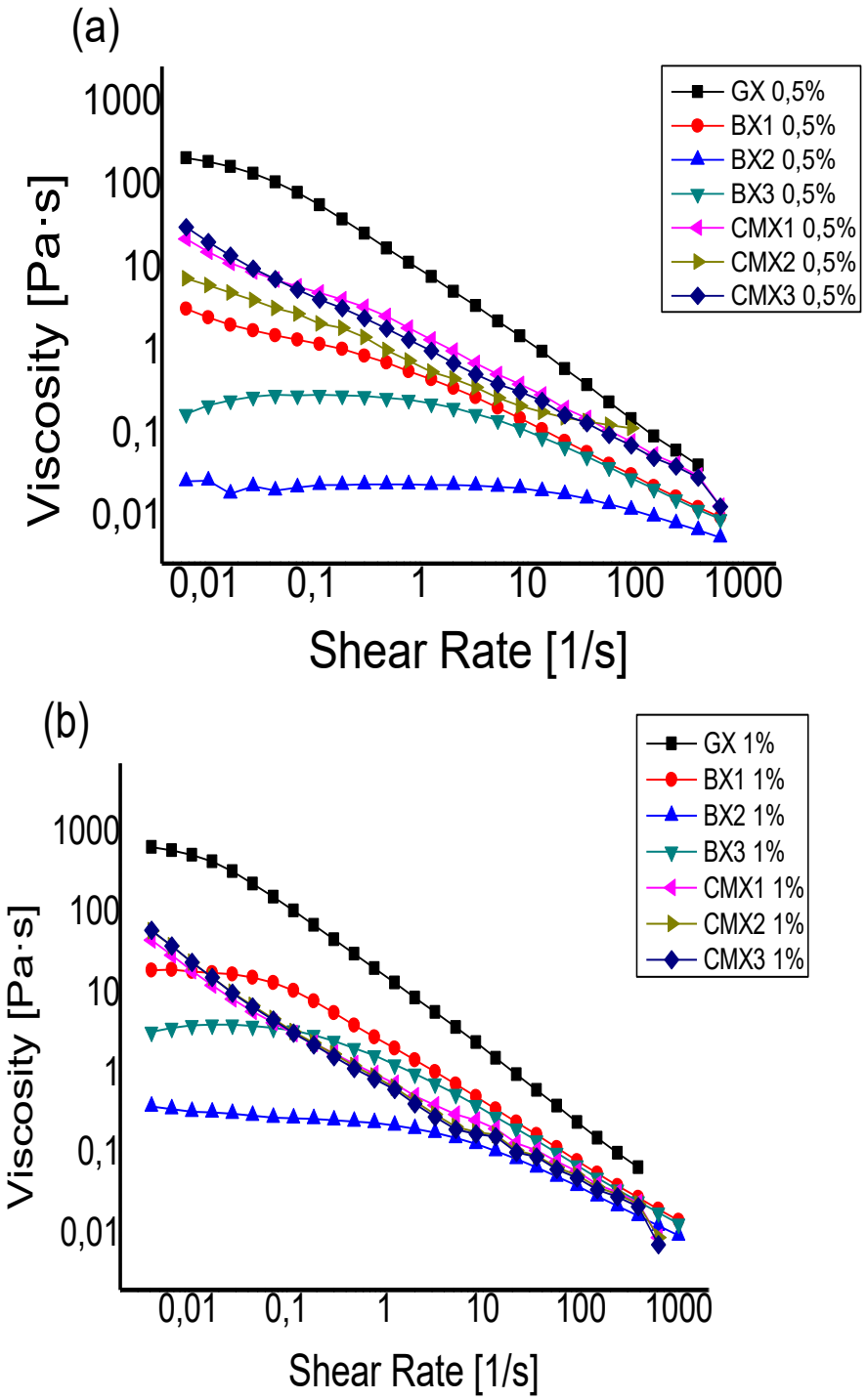


Figure III. 9 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) et des dérivés benzylxanthane(BX) aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)**.

L'effet de la nature des dérivés (figure III.9) sur le comportement rhéologique de la gomme xanthane est différent. Le greffage des groupements carboxymethyl sur le xanthane a transformé ce dernier en un matériau plus visqueux au repos mais avec des caractéristiques d'écoulement beaucoup plus fluides. A contraire, le greffage des groupements BX sur le squelette de la gomme xanthane a transformé cette dernière en un matériau associatif avec des propriétés d'écoulement très intéressantes.

III.5.5 Modélisation et Prédiction du comportement rhéologique par RNA

La dernière partie du projet présente l'utilisation d'un modèle de réseaux neuronaux artificiels (modèle RNA) développé pour prédire une des caractéristiques rhéologiques (la viscosité apparente) de gomme xanthane et ces dérivés.

Tout comme l'a démontré la **(Figure III.10)**, le RNA développé a quatre entrées représentant les paramètres de fonctionnement (Concentration de GX et les dérivés (0.5% ou 1%), le poids moléculaire de GX et les dérivés utilisées, Le degré de substitution (DS), et la vitesse de cisaillement) et une seule sortie correspondant respectivement à la viscosité apparente (η_{app}).

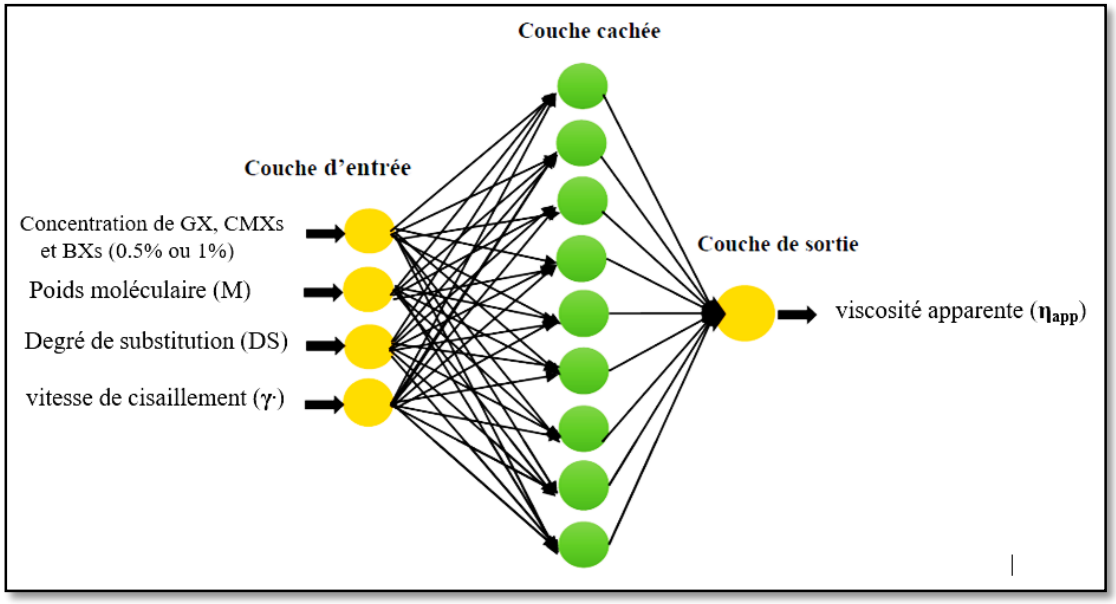


Figure III.10 Architecture du modèle RNA.

Dans la **figure III.10**, les entrées sont pondérées et chaque entrée dépend du poids de l'entrée particulière. Ce dernier est un nombre qui est multiplié par l'entrée correspondante pour donner l'entrée pondérée. En général, les poids initiaux sont choisis au hasard. Le nombre de couches et de neurones dépend de la problématique à traiter[33].

- Couche d'entrée - L'activité des unités d'entrée représente l'information brute qui est alimentée dans le réseau.
- Couche cachée - L'activité de chaque unité cachée est déterminée par les activités des unités d'entrée et les poids sur les connexions entre l'entrée et les unités cachées.
- Couche de sortie - Le comportement des unités de sortie dépend de l'activité des unités cachées et des poids entre les unités cachées et les unités de sortie.

Le modèle RNA optimal a été obtenu après de nombreux essais, et la mesure relative des erreurs a été réalisée (RMSE=1.3×10^{-4}). Les résultats d'apprentissage des données de RNA développé sont donnés au **tableau III.5.**

Tableau III.5 : Les résultats d'apprentissage de RNA développé.

Entrées	Concentration de GX et les dérivés (0.5% ou 1%), le poids moléculaire, Le degré de substitution (DS), et la vitesse de cisaillement.
Sortie	la viscosité apparente
Nombre de couches cachés	01
Nombre de neurones dans la couche Caché	50
Nombre des données d'apprentissage	105
Nombre d'itération	1278
MSE (training)	8.43×10^{-3}
R^2 (training)	0.999953
MSE (testing)	5.95×10^{-3}
R^2 (testing)	0.99998
Architecture de RNA	4×50×1

La majorité des données expérimentales (80%) ont été utilisées pour développer le réseau neuronal (ensemble de formation), le reste a été laissé pour vérifier l'exactitude et l'efficacité du modèle RNA formé (20%), c'est l'ensemble de données de vérification. Afin d'optimiser le RNA, unecomparaison a été faite entre le nombre de fonctions d'adhésion affectées à chaque structure et les valeurs MSE[33,34]. Le logiciel Python orange 3.26.1 a été utilisé pour calculer la valeur attendue correspondante pour chaque donnée expérimentale.

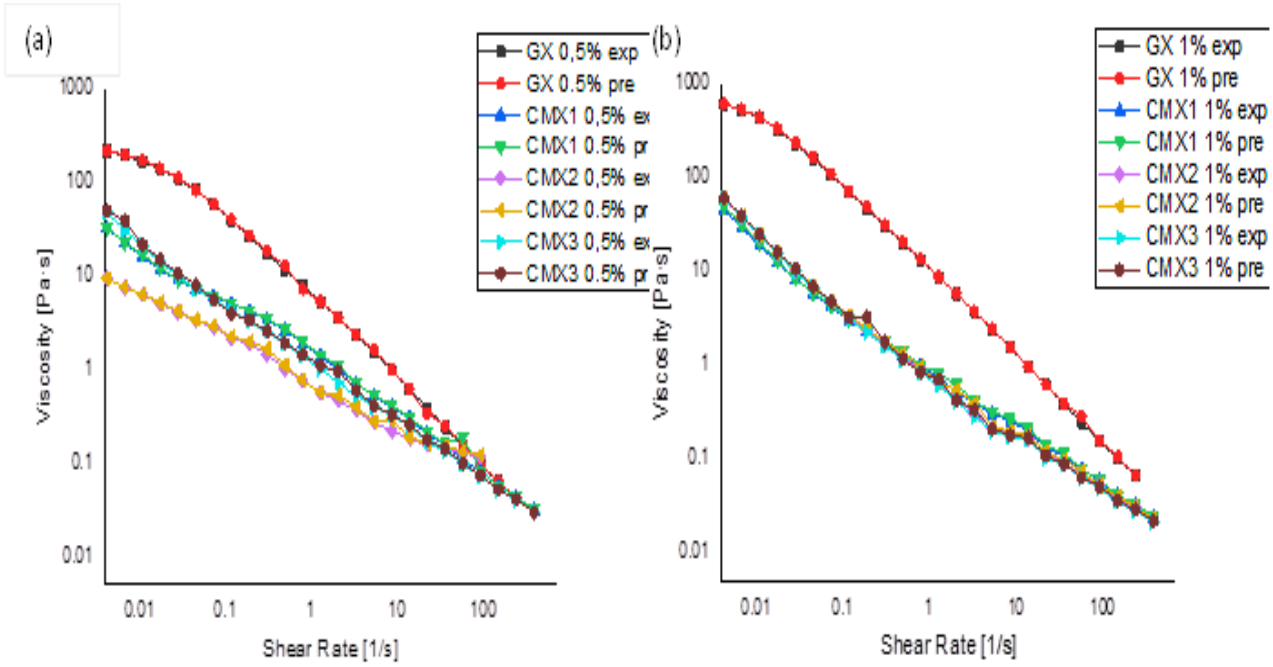


Figure III. 11 Courbes d'écoulements des dérivés carboxymethylxanthane (CMXs) expérimentales et prédites aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)**.

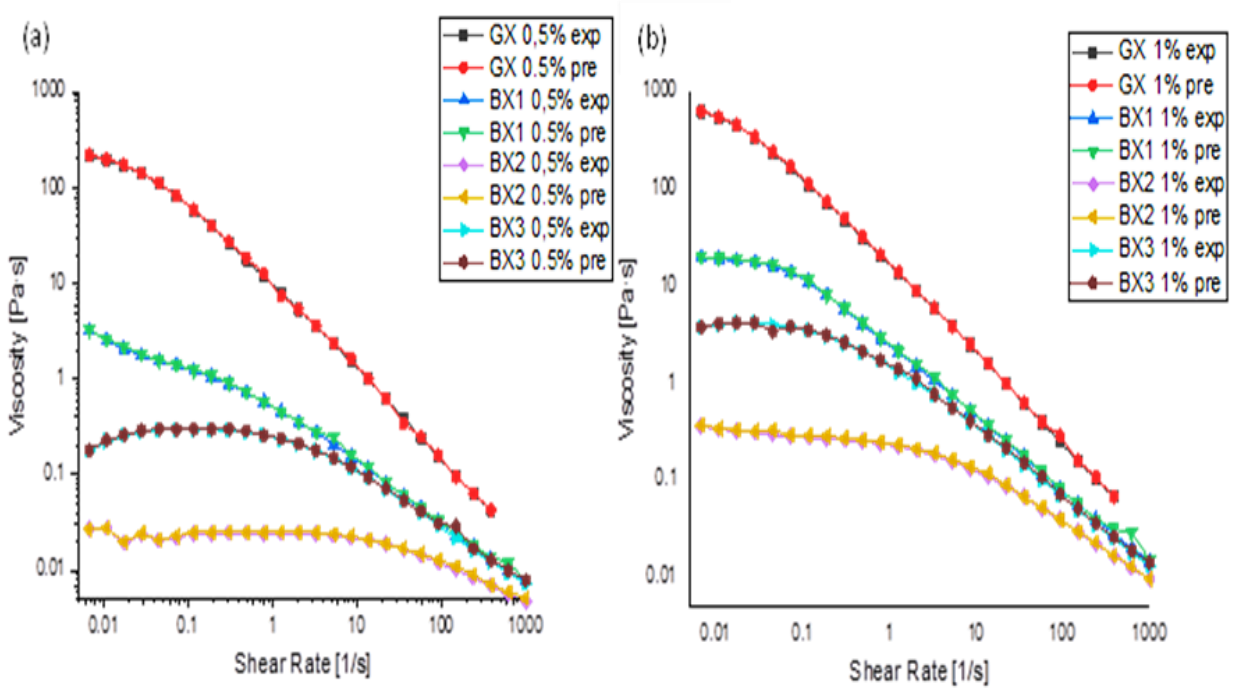


Figure III. 12 Courbes d'écoulements des dérivés benzylxanthane(BX)s expérimentales et prédites aux concentrations de 0.5% **(a)** et de 1% **(b)**.

Sur la base des résultats obtenus, une comparaison entre les valeurs calculées et les données expérimentales selon la **figure.III.11** et la **figure.III.12** montre une très bonne performance du modèle. En outre, l'exactitude de ce modèle peut également être confirmée en ce qui concerne la prévision de certains ensembles de données qui n'ont pas été utilisés dans la modélisation de l'apprentissage par étapes (dans la phase de validation). Selon les parcelles précédentes, une bonne corrélation a été observée entre les valeurs expérimentales influencées par différents paramètres expérimentaux et celles prévues dans le modèle RNA.

Les modèles de réseau de neurones artificiels (RNA) ont été appliqués avec succès dans différents domaines pour prédire des paramètres inconnus tels que la libération des principes actifs[33,34]. Dans notre contexte, MirarabRazi et al. [35] ont développé un modèle de RNA pour évaluer la viscosité apparente de gomme xanthane à différentes températures et concentrations. À l'heure actuelle, aucune tentative n'a été faite dans l'application de la technologie de RNA pour prédire le comportement d'écoulement de la gomme xanthane et de ses deux dérivés (Carboxymethyl xanthane et benzylxanthane).Il a été conclu que ce modèle est un bon outil pour prédire le comportement rhéologique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans le contexte actuel de constante amélioration des propriétés des biopolymères et de l'optimisation de leur impact environnemental, la recherche se tourne de plus en plus vers les polymères biosourcés et biodégradables.

Le présent travail consiste en la synthèse et le développement des différents dérivés de la gomme de xanthane. Cette modification a été réalisée en procédant à une réaction de carboxyméthylation du xanthane (CMXs) avec de l'acide monochloroacétique (MCA) et aussi par une réaction benzylation de la gomme xanthane avec le chlorure de benzyle (CB).

Six dérivés ont été alors synthétisés et soumis à différents tests physico-chimiques. La première étape fut l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) à l'issue de laquelle la modification du xanthane natif a été confirmée. Cette étape a été suivie par la détermination du degré de substitution et du poids moléculaire dont les résultats ont montré que les poids moléculaires de tous les dérivés sont inférieurs à celui de la gomme xanthane et que plus le DS augmente et plus le poids moléculaire est diminué. L'étude rhéologique a révélé le caractère rhéofluidifiant du xanthane natif et des dérivés modifiés. Cependant, les dérivés CMXs présentent deux régions séparées par une région transitoire et répondant à des modèles rhéologiques différents.

Un modèle basé sur l'intelligence artificielle en utilisant les réseaux de neurones artificiels (RNA) est synthétisé pour prédire les comportements d'écoulement de la gomme xanthane native et de ses dérivés. La comparaison des résultats obtenus expérimentalement avec ceux de la simulation permet de confirmer la pertinence du modèle RNA développé. Il a été conclu que ce modèle est un bon outil pour prédire le comportement rhéologique ($\mathbf{R^2}$=0.99998 et **MSE**=5.95×10^{-3}) où il n'est pas obligé de réaliser toutes les expériences de modification pour comprendre l'impact des paramètres expérimentale fixés sur les comportements d'écoulement.
Cette approche permet d'économiser du temps et la consommation de produits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.M. Rueda, M.C. Auscher, R. Fulchiron, T. Périé, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding, Prog. Polym. Sci. 66 (2017) 22–53. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.007.

[2] L. Arnaud, G. Villain, C. Boutin, Rhéologie des matériaux en cours de prise : Approche théorique, Comptes Rendus l'Académie Des Sci. - Ser. IIB - Mech. 328 (2000) 855–862. https://doi.org/10.1016/s1620-7742(00)01270-8.

[3] R.G. Larson, P.S. Desai, Modeling the rheology of polymer melts and solutions, Annu. Rev. Fluid Mech. 47 (2015) 47–65. https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010814-014612.

[4] N.B. Wyatt, A.M. Grillet, Rheology, adhesion, and debonding mechanisms in fluorosilicone polymer gels, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 1–8. https://doi.org/10.1002/app.40034.

[5] A.H. Clark, S.B. Ross-Murphy, Structural and mechanical properties of biopolymer gels, Biopolymers. (2005) 57–192. https://doi.org/10.1007/bfb0023332.

[6] M.J. Ballard, R. Buscall, F.A. Waite, The theory of shear-thickening polymer solutions, Polymer (Guildf). 29 (1988) 1287–1293. https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90058-4.

[7] Hennous mohammed, cours de rheologie des polymeres: 1ere annee genie des polymeres, 2012.

[8] B. Rachid, S. Ahmed, Caractérisation rhéologique des polymères à basse et haute température, These Constr. Mécanique. (n.d.).

[9] C. Peiti, Modification des proprietes rheologiques des polyméres par traitement thermomécanique : application aux défauts d 'extrusion des PEBD, (n.d.).

[10] K. Ben Azouz Ahmed, Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d ' argile dans des solutions de polymères, Thèse. (2012) 188.

[11] mohamed hannous, Caractérisation des polymères par rhéologie, Thése. 1 (2011).

[12] H. Douad, Comportement Rhéologique du Polymère, Thése. (n.d.) 19–31.

[13] T.G. Barclay, C.M. Day, N. Petrovsky, S. Garg, Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery, Carbohydr. Polym. 221 (2019) 94–112. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.067.

[14] B. Godin, R. Agneessens, S. Goffot, S. Lamaudière, G. Sinnaeve, P.A. Gerin, J. Delcarte, Revue bibliographique sur les méthodes d'analyse des polysaccharides structuraux des biomasses lignocellulosiques, Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 15 (2011) 165–182.

[15] J. Liu, S. Willför, C. Xu, A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities,

functionalization, and biomedical applications, Bioact. Carbohydrates Diet. Fibre. 5 (2015) 31–61. https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2014.12.001.

[16] V. Gopinath, S. Saravanan, A.R. Al-Maleki, M. Ramesh, J. Vadivelu, A review of natural polysaccharides for drug delivery applications: Special focus on cellulose, starch and glycogen, Biomed. Pharmacother. 107 (2018) 96–108. https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.07.136.

[17] N. Kumar, Neeraj, Polysaccharide-based component and their relevance in edible film/coating: a review, Nutr. Food Sci. 49 (2019) 793–823. https://doi.org/10.1108/NFS-10-2018-0294.

[18] Y. Zheng, W. Ren, L. Zhang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Liu, A Review of the Pharmacological Action of Astragalus Polysaccharide, Front. Pharmacol. 11 (2020) 1–15. https://doi.org/10.3389/fphar.2020.00349.

[19] A. Lovegrove, C.H. Edwards, I. De Noni, H. Patel, S.N. El, T. Grassby, C. Zielke, M. Ulmius, L. Nilsson, P.J. Butterworth, P.R. Ellis, P.R. Shewry, Role of polysaccharides in food, digestion, and health, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 57 (2017) 237–253. https://doi.org/10.1080/10408398.2014.939263.

[20] S. Faria, C.L. De Oliveira Petkowicz, S.A.L. De Morais, M.G.H. Terrones, M.M. De Resende, F.P. De Frana, V.L. Cardoso, Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth, Carbohydr. Polym. 86 (2011) 469–476. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.063.

[21] A. Kumar, K.M. Rao, S.S. Han, Application of xanthan gum as polysaccharide in tissue engineering: A review, Carbohydr. Polym. 180 (2018) 128–144. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.009.

[22] K.W. Song, H.Y. Kuk, G.S. Chang, Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior, Korea Aust. Rheol. J. 18 (2006) 67–81.

[23] M. Lemieux, P. Gosselin, M.A. Mateescu, Carboxymethyl high amylose starch as excipient for controlled drug release: Mechanistic study and the influence of degree of substitution, Int. J. Pharm. 382 (2009) 172–182. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2009.08.030.

[24] M.M. Yahoum, S. Lefnaoui, N. Moulai-Mostefa, Design and evaluation of sustained release hydrophilic matrix tablets of Piroxicam based on carboxymethyl xanthan derivatives, Soft Mater. (2020) 1–14. https://doi.org/10.1080/1539445X.2020.1789994.

[25] A. Ćirić, Đ. Medarević, B. Čalija, V. Dobričić, M. Mitrić, L. Djekic, Study of chitosan/xanthan gum polyelectrolyte complexes formation, solid state and influence on ibuprofen release kinetics, Int. J. Biol. Macromol. 148 (2020) 942–955.

https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.138.

[26] I.W. Sutherland, Biosynthesis of Microbial Exopolysaccharides, Adv. Microb. Physiol. 23 (1982) 79–150. https://doi.org/10.1016/S0065-2911(08)60336-7.

[27] M. Ahuja, A. Kumar, K. Singh, Synthesis, characterization and in vitro release behavior of carboxymethyl xanthan, Int. J. Biol. Macromol. 51 (2012) 1086–1090. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.023.

[28] M.M. Yahoum, N. Moulai-Mostefa, D. Le Cerf, Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives, Carbohydr. Polym. 154 (2016) 267–275. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.080.

[29] M. A. Masuelli, Intrinsic Viscosity Determination of High Molecular Weight Biopolymers by Different Plot Methods. Chia Gum Case, J. Polym. Biopolym. Phys. Chem. 6 (2018) 13–25. https://doi.org/10.12691/jpbpc-6-1-2.

[30] P. le Dung, M. Milas, M. Rinaudo, J. Desbrières, Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan, Carbohydr. Polym. 24 (1994) 209–214. https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90132-5.

[31] F. Laffleur, V. Keckeis, Advances in drug delivery systems: Work in progress still needed?, Int. J. Pharm. 590 (2020). https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119912.

[32] B. Tang, Z. Pan, K. Yin, A. Khateeb, Recent advances of deep learning in bioinformatics and computational biology, Front. Genet. 10 (2019) 1–10. https://doi.org/10.3389/fgene.2019.00214.

[33] S. Lefnaoui, S. Rebouh, M. Bouhedda, M.M. Yahoum, S. Hanini, Artificial Neural Network Modeling of Sustained Antihypertensive Drug Delivery using Polyelectrolyte Complex based on Carboxymethyl-kappa-carrageenan and Chitosan as Prospective Carriers, in: Proc. 2018 Int. Conf. Appl. Smart Syst. ICASS 2018, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2019. https://doi.org/10.1109/ICASS.2018.8651985.

[34] S. Lefnaoui, S. Rebouh, M. Bouhedda, M.M. Yahoum, Artificial neural network for modeling formulation and drug permeation of topical patches containing diclofenac sodium., Drug Deliv. Transl. Res. (2019). https://doi.org/10.1007/s13346-019-00671-w.

[35] M. Mirarab Razi, V.C. Kelessidis, R. Maglione, M. Ghiass, M.A. Ghayyem, Experimental Study and Numerical Modeling of Rheological and Flow Behavior of Xanthan Gum Solutions Using Artificial Neural Network, J. Dispers. Sci. Technol. 35 (2014) 1793–1800. https://doi.org/10.1080/01932691.2013.809505.