

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés

Option :

Génie de polymères

Thème

**Extraction des alginates de sodium à partir
des algues brunes**

Présenté par :

Melle : IBOUZITEN Sabrina

Melle : BENMOUHOUB Warda

Soutenu devant le jury composé de :

Noms et Prénoms	Grade	
Mr BOUKKEROU	Pr	Présidente
Mme KERROUCHE	MCB	Examineur
Mme IHAMOUCHEM Chadia	MCB	Promotrice
Mme. HAMMADACHE Hassiba	Doctorante	Co-promotrice

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Avant tout, on remercie, Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Nous tenons d'abord à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur **Mme IHAMOUCHE Chadia**, pour l'honneur qu'elle nous a fait de nous avoir encadrées, pour la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de ce travail et pour nous avoir éclairé par ses conseils, pour sa disponibilité, et avoir été à nos côtés pour mener à bien notre travail.*

*Nos vifs et sincères remerciements vont aussi à notre Co-promotrice **Mme HAMMADACHE Hassiba** pour sa patience, son aide très précieuse, son soutien, sans oublier ses conseils tout au long de notre travail.*

Nous remercions également de présider le jury et l'examineur d'avoir acceptés de présider et d'examiner notre travail.

Un grand merci à toute la promotion 2019/2020, merci pour vos encouragements

Enfin, nos remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

*Mon très cher père pour tous ce qu'il a fait pour moi durant tout me années d'étude,
pour ses encouragements et ses orientations.*

Ma très chère mère pour son sacrifice, son aide, ses conseils et sa patience.

Mon frère Massinissa et ma sœur Ines.

Mon Mari MOUHAND SGHIR et sa famille

Mes deux familles BOUGHANEM et IBOUZITEN

A ma binôme BENMOUHOUB Warda et sa famille

*Mes très chères ami(e)s en particulier "wissam, siham , nawel "En témoignage de
l'amitié sincère qui nous a liées et des bons moments passés ensemble, je vous dédie
ce travail en vous souhaitant un avenir radieux*

Mes enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire.

A tous mes collègues de la promotion 2019/2020 génie des procédés

Sabrina

Dédicaces

C'est avec un grand honneur que je dédie ce modeste travail aux deux personnes qui se sont sacrifiées pour que je grandisse avec un savoir faire et qui m'ont appris à ne jamais baissé les bras

A mes chers parents, pour leur affection, leur effort qu'ils ont déployé durant toutes ces années, j'espère que ce travail soit l'expression de ma pleine gratitude et de mon profond respect.

Je dédie ce travail également

A mes très chers frères et sœurs" SALIM, KATIA, NADIRA et MOHAMED"

A mon mari "MOHAMED" et sa famille

A ma binôme "IBOUZITEN SABRINA" ainsi qu'à famille

A toute ma famille "BENMOUHOUB " mes grands parant, toutes mes tantes, tous mes oncles, mes cousins et cousines

A mes toutes chères amies qui m'ont encouragé dans ce travail, chacune son nom, et Pour leur présence et le soutien de tous les instants qu'ils m'ont apportés, avec toute mon affection et ma reconnaissance

A mes enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire

A tous mes collègues de la promotion 2019/2020 génie des polymères

Warda

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I.1. Introduction	3
I.2. Définitions	3
I.2.1. Biopolymères	3
I.2.2. Bioplastique	3
I.3. Classification des biopolymères.....	4
I.3.1. Les polysaccharides	5
a. La cellulose	5
b. Amidon.....	5
c. Chitosane et le chitosane.....	6
d. Les alginates.....	6
I.4. Propriétés des biopolymères.....	7
I.4.1. La biodégradabilité	7
I.4.2. La perméabilité à la vapeur d'eau.....	7
I.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	8
I.4.4. Propriétés chimiques	8
I.5. Application des biopolymères.....	8
I.5.1. Emballages et sacs.....	9
I.5.2. Produits de restauration.....	9
I.5.3. Technologie et automobile.....	9
I.5.4. Domaine médical.....	9
I.5.5. Domaine de l'agriculture.....	9

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les algues

II.1. Définition des algues	10
-----------------------------------	----

II.2. Classification des algues.....	10
II.2.1. Les microalgues (Les cyanobactéries)	10
II.2.2. Les macroalgues.....	11
a. Algues vertes (Chlorophycées).....	12
b. Algues brunes (Phéophycées).....	13
c. Algues rouges (Rhodophycées).....	13
II.3. Facteurs de répartition des algues.....	14
a. Lumière	14
b. Salinité	14
c. Nature du substrat	15
II.4. Compositions Chimiques des algues.....	15
II.5. Production mondiale des algues.....	16
II.6. L'industrie et le marché des algues	18
II.6.1. Médicale et pharmaceutique	18
II.6.2. Cosmétique	18
II.6.2. Agricole.....	18
II.6.4. Environnemental	18
II.6.5. Industrie agro-alimentaire	19

Chapitre III : Des alginates à partir des algues brunes

III.1. Les algues brunes.....	20
III.1.1. Définition.....	20
III.1.2. Caractéristiques des algues brunes.....	21
a. Morphologie.....	21
b. Physiologie	21
III.1.3. Descriptif de l'espèce <i>Halopterisscoparia</i>	22
III.1.4. Composition chimique de <i>Halopterisscoparia</i>	22
III.2. Les alginates	23
III.2.1. Historique	23
III.2.2. Définition	24
III.2.3. Origines des alginates.....	24
III.2.4. Composition chimique des alginates.....	24
III.2.5. Extraction des alginates.....	27

a. Préparation de la matière première (Formolisation).....	27
b. Lixiviation ou acidification.....	28
c. Carbonatation.....	28
d. Séchage et broyage.....	28
e. Filtration et précipitation.....	29
III.2.6. Grandeurs caractéristiques de l'alginate.....	29
a. Rapport M/G.....	29
b. Solubilité.....	30
c. Caractérisation rhéologique.....	30

**Chapitre IV : Initiation à la lecture et à la compréhension d'un article
scientifique**

1 ^{er} article	32
2 ^{ème} article	32
3 ^{ème} article	33
1. Extraction d'alginate.....	33
2. Techniques de caractérisation	34
2.1. Le rendement	34
2.2. Surveillance de la purification par spectroscopie de fluorescence	34
2.3. Caractérisation chimique.....	34
3. Résultats et discussion.....	35
3.1. Le Rendement	35
3.2. Surveillance des impuretés.....	35
3.3. Mesures infrarouges.....	36
3.4. Viscosité intrinsèque.....	37
3.5. Détermination du poids moléculaire	38
4. Conclusions.....	38
Conclusion générale.....	39
Références bibliographiques.....	40

Liste des Abréviations

ADN : Acide désoxyribonucléique

Blocs GG : Ensembles d'homopolymères de motifs G

Blocs MG : Ensembles d'homopolymères de motifs M et G respectivement

Blocs MM : Ensembles d'homopolymères de motifs M

BS : L'échantillon de grand de taille

C : Concentration de la solution

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture

FGG : Fraction de bloc GG

FGM : Fraction de bloc GM

FMM : Fraction de bloc MM

G : α -L-gulonate

IRTF: Infrarouge à transformer de Fourier

Kh : Constant de Huggins

Kv : Paramètres caractéristiques du système Polymère /Solvant à une température donnée

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

M : β -D-mannuronate

Mw: Masse moléculaire viscosimétrique

NaAlg: Alginate de sodium

pH: Potentiel hydrogène

PEA : Polyesteramide

PHA: Polyhydroxyalcanoate

PHBV: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

PGA : Polyglycolide

PLA : l'acide polylactique

Liste des Figures

Figure I.1. Classification des biopolymères.

Figure I.2. Structure chimique de la cellulose

Figure I.3. Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine

Figure I.4. Structure chimique de la chitine et du chitosane

Figure I.5: Structure chimique des alginates

Figure II.1 : Représentation des cyanobactéries (ou algues bleues).

Figure II.2 : Les macro-algues.

Figure II.3 : Les algues vertes (Chlorophycées)

Figure II.4 : Les algues brunes (Phéophycées)

Figure II.5 : Les algues rouges (Rhodophycées)

Figure II.6: Production mondiale d'algues par cueillette et aquaculture (FAO 2013).

Figure II.7 : Répartition géographique de la production mondiale des algues

Figure II.8: Production mondiale de différents types d'algues (*Source FAO, 2012*)

Figure III.1 : Exemples d'algues brunes. A. *Halopetriiscoparia*. B. *Fucus serratus*, C. *Pylaiellalittoralis*, D. *Laminariadigitata* et E. *Desmarestialigulata*,

Figure III.2 : Photos de l'algue brune type « *HalopterisScoparia* »

Figure III. 3 : Structure schématique de la paroi des algues brunes.

Figure III.4 : Monomères composant la chaîne alginate.

Figure III.5 : Structure moléculaire de l'alginate.

Figure III.6 : Interactions entre les unités M.

Figure III.7: Interactions entre unités G.

Figure III.8: Les étapes d'extraction de l'alginate de sodium et de l'acide alginique

Figure IV.1 : Le comportement des impuretés par fluorescence (a) Courbe d'émission pour la première purification (b) deuxième purification (c) troisième purification (d) quatrième purification

Figure IV.2: Spectre IRTF de l'alginate de sodium de *la Laminaria Digitata*

Figure IV.3 : Détermination graphique de la viscosité spécifique des échantillons d'alginate de sodium dans 0,1 M NaCl.

Liste des tableaux

Tableau 1. Rendement d'extraction d'alginate pour différentes tailles d'échantillon et différentes températures.

Introduction Générale

Les algues sont des organismes vivants chlorophylliens photosynthétiques que l'on trouve dans les milieux aquatiques [1]. On distingue deux grandes catégories d'algues: les micro-algues (unicellulaires) et les macro-algues (multicellulaires). L'aquaculture des algues s'est massivement développée pour faire face à une demande de plus en plus importante, à laquelle la cueillette ne pouvait plus répondre. Ils constituent aujourd'hui un enjeu majeur de développement économique. Les 15 milliards de tonnes de produits fabriqués dans le monde, représentent un marché total annuel de 6 milliards de dollars. Les principales substances extraites sont les polysaccharides, désignés sous le nom de phycocolloïdes comme les agars, les carraghénanes et les alginates. Ce travail est centré sur les alginates [2].

L'alginate fait partie de la famille des polysaccharides produits par les algues brunes et bactéries. L'acide alginique a été découvert, extrait, et fait breveter la première fois par le chimiste anglais E.C. Stanford [3]. Ce polysaccharide a été identifié comme composant structural des algues brunes marines, où il constitue jusqu'à 40 % de la matière sèche et se produit principalement dans le mucilage intercellulaire et la cellule d'algues murent comme mélange insoluble de calcium, de magnésium, du potassium, et des sels de sodium [4].

Les alginates sont des polysaccharides complexes composés de deux unités dérivées du mannose, β -Dmannuronate (noté M) et α -L-guluronate (noté G) liés par des liaisons 1 \rightarrow 4 glycosidiques. La proportion de l'un par rapport à l'autre détermine les caractéristiques plus ou moins gélifiantes du produit, Ce sont ces propriétés rhéologiques des alginates qui font leur intérêt industriel. Ils permettent, selon les sels utilisés, d'épaissir des solutions, de former des gels ou des films, Les applications sont nombreuses et diverses : agroalimentaire, textile, pharmacie, peintures, papeterie, cosmétique...etc [5] Actuellement, l'industrie utilise encore le protocole d'extraction qui a été proposé dans les années 70. Il se compose en 5 étapes : acidification, carbonatation, Filtration, précipitation et déshydratation [6, 7].

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les biopolymères: définitions, classification, propriétés et application
- ✓ Une synthèse bibliographique sur les algues est présentée dans le deuxième chapitre, en mettant l'accent sur la définition, la classification des algues, on s'intéressera plus

particulièrement aux algues brunes, leur composition chimique, leur production et les marchés qu'ils couverts.

- ✓ L'état d'art sur les alginates obtenus à partir des algues brunes sera exposé sur le troisième chapitre tel que, le type d'algue brune choisi, les étapes du procédé d'extraction des alginates, structures chimiques, propriétés physico-chimiques,....etc
- ✓ le *dernier chapitre* sera consacré à l'initiation à la lecture et à la compréhension des articles scientifiques, en mettant l'accent sur quelques résultats des auteurs de ces articles scientifiques.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale, ainsi que quelques perspectives.

Chapitre I. Généralités sur les biopolymères

I.1. Introduction

Les premiers polymères biodégradables sont apparus dans les années 60. Ils comportent des liaisons hydrolysables telles que les liaisons amide, ester, anhydride, urée. Ces liaisons sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement par une dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement par l'hydrolyse chimique. Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, humus et autres substances naturelles non toxique pour l'homme et pour l'environnement [8].

Avec l'émergence de la notion de développement durable, les questions de la gestion des déchets, et plus particulièrement du recyclage, deviennent pragmatiques. On assiste alors à l'émergence de la notion de cycle de vie d'un produit et de l'éco-conception (qui consiste à intégrer dès la conception les impacts environnementaux) et dans ce contexte, s'amorce le développement des biopolymères et des bioplastiques [9]. Ils se distinguent par leur biodégradabilité et leur compostabilité et représentent une solution sérieuse aux enjeux économiques, sociaux et environnementaux de notre époque.

I.2. Définitions

I.2.1. Bio polymères : ce sont des polymères issus exclusivement de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants : végétaux (amidon, cellulose), animaux (chitine et chitosane), microbiennes (les PHAs) ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables (PLA).

I.2.2. Bioplastique : Un bioplastique est issu de matières végétales ou est d'origine biologique et présente la propriété d'être biodégradable. Ils présentent l'avantage d'être issus de matières premières qui se renouvellent chaque année au rythme des récoltes, contrairement aux réserves de pétrole qui diminuent au fur et à mesure de leur exploitation [10].

Le terme bioplastique regroupe deux types de polymères distincts [11]:

- **Les polymères dits bio-sourcés** (ou agro-sourcés), c'est à dire issus de ressources renouvelables, souvent de la matière végétale, telles que le blé, le maïs ou bien la pomme de terre par exemple.
- **Les polymères biodégradables.** Ceux-ci peuvent être issus aussi bien de la pétrochimie que de la biomasse.

I.3. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en trois groupes [12]

- Les polymères naturels, qui sont divisibles en deux familles : polysaccharides (amidon, cellulose, chitine l'alginate, le caragénane.....) et protéines (animales ou végétales);
- Les polymères synthétisés par des bactéries (fermentation), tels que le polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB);
- Les polymères synthétiques issus de biotechnologie de monomères naturels, tels que l'acide polylactique (PLA).

+

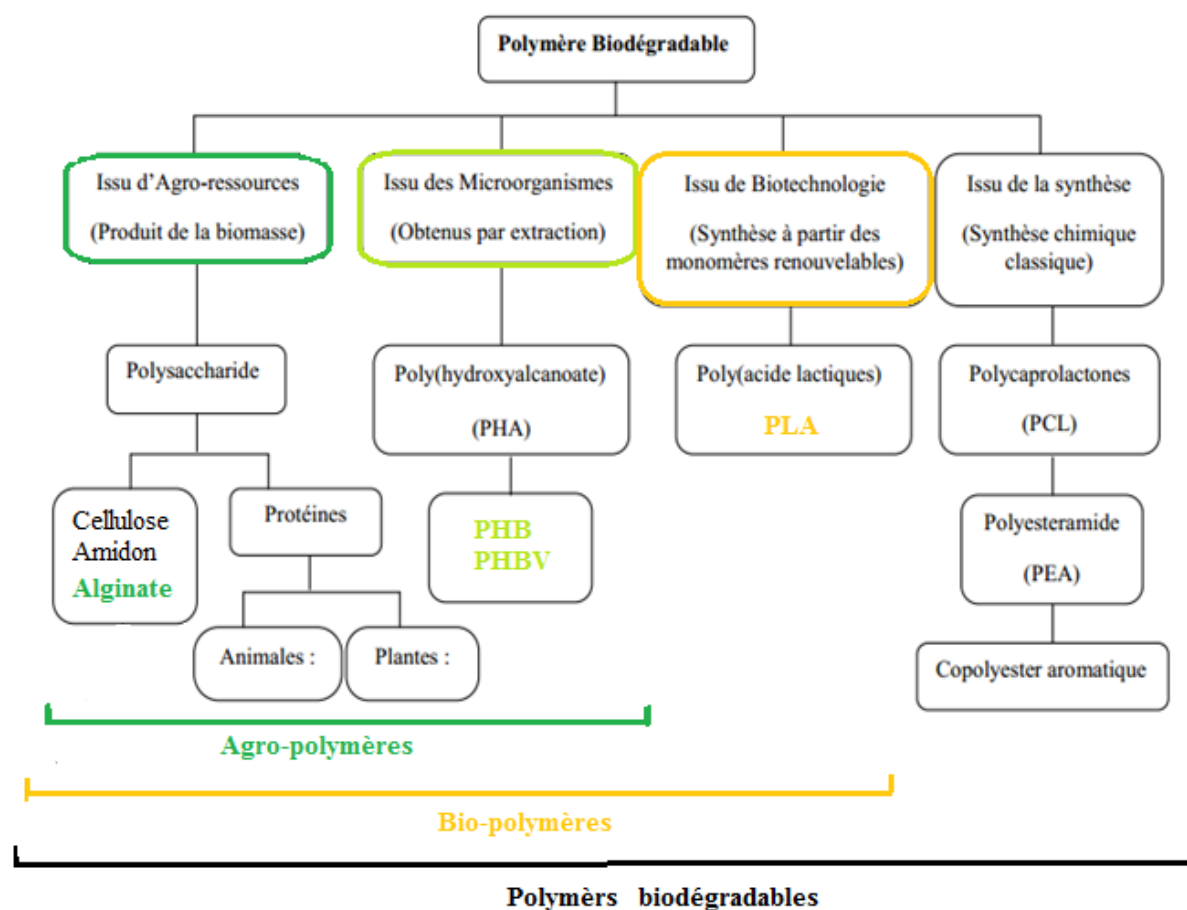


Figure I.1. Classification des biopolymères.

I.3.1. Les polysaccharides

Appelés glycanes, polyosides ou glucides complexe) sont des polymères constitués de plusieurs oses (monosaccharide) liés entre eux par des liaisons O- osidiques.

Ose : c'est le monomères de glucides de structure chimique $C_n(H_2O)_n$, sont très solubles dans l'eau. Les plus représentés sont les Hexoses (à 6 carbones) comme le glucose, galactose, mannose et fructose). Il existe plusieurs sortes de polysaccharides, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine, l'alginate, le caragénane,....ect [9].

a. La cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques (plantes, algues et certaines bactéries). Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales (élément constitutif majeur du bois). Connectée selon une liaison glycosidique β (1-4). Elle est constituée par un enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de β -glucose [13].

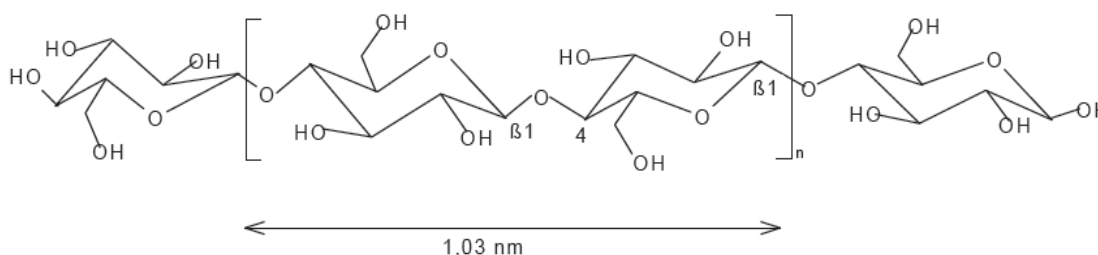


Figure I.2. Structure chimique de la cellulose.

b. Amidon

L'amidon est la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme. On le retrouve dans du maïs, pommes de terre, les céréales et le riz. Il est constitué d'un mélange de deux macromolécules (α -D-glucanes), l'une linéaire l'amylose et l'autre ramifiée l'amylopectine. Dans l'amylose les liaisons sont attachées par des liaisons glucosidiques α (1 →4) et dans l'amylopectine des ramifications sont attachées via des liaisons glucosidiques α (1 →6) [14].

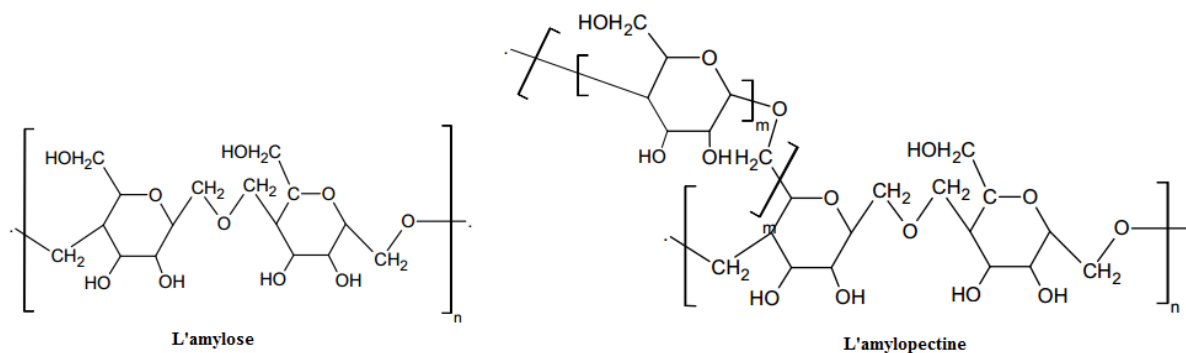


Figure I.3. Structure chimique de l'amylose et de l'amylopectine

c). La chitine et le Chitosane

La chitosane est obtenu à partir de la chitine dont on va substituer les groupements acétyles en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré et cela à une température supérieure à 100 °C [9].

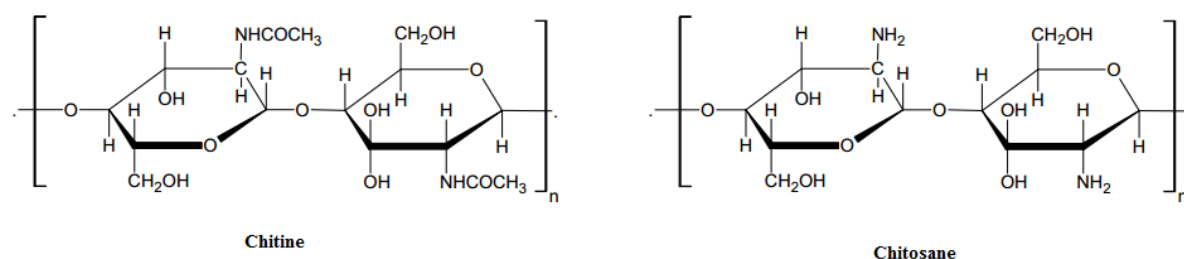


Figure I.4. Structure chimique de la chitine et du chitosane .

d). Les alginates

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène dérivée d'une source marine naturelle, il est aussi biodégradable et non toxique [15]. Il existe dans les algues brunes comme polysaccharide le plus abondant, comportant jusqu'à 40% de la matière sèche. L'alginate est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Durvillia*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Cependant, certaines bactéries telles qu'*Azotobacter Vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [16].

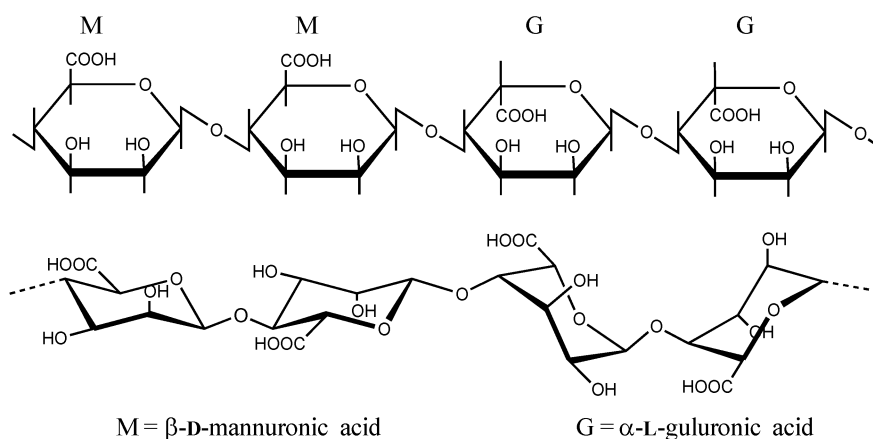


Figure I.5: Structure chimique des alginate

I.4. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques.

I.4.1. La biodégradabilité

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l' H_2O [17]. A l'opposé, Les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation. La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement [18].

I.4.2. La perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces

propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui a une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [19], ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

I.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs: ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [20]. En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant.

I.4.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophiles [21].

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [22].

I.5. Application des biopolymères

L'utilisation de plastiques biodégradables est encore en pleine expansion et s'intègre maintenant dans de nombreux domaines [9].

I.5.1. Emballages et sacs

Maintenant, on utilise souvent le plastique biodégradable pour des emballages que ce soit industriel ou alimentaire. Dans le domaine alimentaire, on retrouve souvent des pots de yaourt en PLA, des barquettes pour les fruits et légumes composés de cellulose ou amidon. On emploie également des sacs de collecte et réutilisables maintenant en polymère biodégradable [9].

I.5.2. Produits de restauration

On retrouve aussi des couverts en plastique biodégradable et même des verres, assiettes. Ceci est très efficace pour des chaînes de restauration rapide, des pique-niques. Parmi ces plastiques utilisés, on retrouve le polyhydroxyalcanoate (PHA), le poly (acide lactique) (PLA) [23].

I.5.3. Technologie et automobile

Les plastiques biodégradables sont même utilisés pour la conception d'ordinateur portable comme c'est le cas pour le PLA. Dans le domaine automobile, on peut utiliser de l'amidon comme additif pour la fabrication de pneus et le PLA pour la conception de portières de voitures et de tableaux de bord [23].

I.5.4. Domaine médical

Le polymère a surtout une importance dans le domaine médical pour les sutures, les fixations orthopédiques, dans des applications chirurgicales, osseuses, cardiovasculaires. Parmi les biodégradables utilisés, on retrouve surtout le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polyglycolide (PGA) [23].

I.5.5. Domaine de l'agriculture

On utilise souvent de l'amidon dans les films de paillage agricole. Et bien sur, l'emploi dans les secteurs, d'horticulture, d'agriculture et de foresterie. Dans le domaine de l'agriculture, Ces plastiques ont un très gros avantage du point de vue agronomique car on les utilise pour de courte durée. Et lorsque les films de paillage sont brûlés ils ne produisent pas de gaz toxiques. On peut également trouver des pots de repiquage des plantes en plastiques biodégradables [23].

Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les algues

II.1. Définition des algues

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes, textures et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques (invisibles à l'œil nu comme les cyanobactéries) et d'autres macroscopiques mesurent plusieurs mètres de longueur (visible à l'œil nu, constitués d'algues vertes, brunes et rouges). Elles sont essentiellement aquatiques dans les eaux douces ou marines, et certaines vivent sur la neige ou la glace des régions polaires et des hautes montagnes. Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal [24].

II.2. Classification des algues

On distingue deux grandes catégories d'algues selon leur taille et leur structure moléculaire. Les micro-algues, (unicellulaires) et les macro-algues (multicellulaires).

II.2.1. Les microalgues (Les cyanobactéries)

Sont des algues monocellulaires, procaryotes (qui n'ont pas de noyau), espèces non fixées, qui flottent ou nagent en pleine eau. Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constitués des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. En dépit de leur nom ancien d'algues bleues, elles sont rarement bleues mais plus souvent rouges, vertes avec des reflets bleutés, violets, bruns, jaunes ou orangés. La plupart d'entre elles ont une consistance gélatineuse voire gluante en raison des mucilages qu'elles sécrètent [2, 25]



Figure II.1 : Représentation des cyanobactéries (ou algues bleues).

I.2.2. Les macroalgues

Sont des algues multicellulaires, essentiellement eucaryotes (elles contiennent un noyau avec de l'ADN), espèces fixées au fond de l'eau grâce à leurs racines. Allant de quelques centimètres à plusieurs mètres de longueur, elles contiennent de précieux éléments nutritifs, en particulier un grand nombre d'Oligo éléments, y compris l'iode qui est très important pour l'homme.

La classification des algues se fait selon des caractéristiques spécifiques tels que les composantes de la paroi cellulaire, les pigments présents. En générale, les macro-algues regroupent trois groupes qui sont différenciées par rapport a la couleur leur pigments, et chaque groupe contient des centaines des espèces [25].



Figure II.2 : Les macro-algues.

a. Algues vertes (Chlorophycées)

Les Chlorophytes sont des algues vertes dont le thalle est de couleur typiquement vert en raison des chlorophylles a et b dominant dans les chloroplastes. Toutefois, l'exposition prolongée aux fortes intensités lumineuses provoque la synthèse de pigments photo protectants (caroténoïdes), qui confèrent aux thalles de couleurs orangées à jaunâtres. La plupart d'entre elles vivent en eau douce ou en milieux marins mais certaines espèces peuvent se développer également sur terre. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale [26, 27].



Figure II.3 : Les algues vertes (Chlorophycées)

b. Algues brunes (Phéophycées)

Leur couleur est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que la bêta-carotène). On les retrouve sous une grande diversité morphologique, depuis les formes filamenteuses relativement simples aux organisations morphologiques complexe (tiges, feuillées). Ils forment des massifs de cellules peu et rarement différenciées, liés entre eux par un ciment polysaccharidique.



Figure II.4 : Les algues brunes (Phéophycées)

c). Algues rouges (Rhodophycées)

Les Rhodophytes ce sont des algues rouges, elles doivent leur couleur à la présence de plastes roses dans lesquels un pigment rouge (Phycoérythrine) et bleus (Phycocyanine) qui viennent masquer la chlorophylle. Les proportions relatives entre les différents pigments, conjuguées avec la forme du thalle, donnent à la lumière du jour toutes les couleurs imaginables depuis le brun noirâtre jusqu'au rose très clair en passant par les rouges pourpres et les orangés. De plus, pour une même espèce, la couleur varie en fonction de l'exposition aux rayons lumineux : La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques une vivent également en eau douce.



Figure II.5 : Les algues rouges (Rhodophycées)

II.3. Facteurs de répartition des algues

Etant donné que les algues sont des organismes vivants photosynthétiques, vivants dans les milieux aquatiques et nécessitant d'être fixées à un substrat. Alors la répartition spatiale de ces espèces dépend fortement de la présence de la lumière, la salinité et la nature chimique du substrat [28].

II.3.1. Lumière

Comme dit précédemment, les algues sont des organismes photosynthétiques, par conséquent la lumière est un paramètre indispensable à leur développement. Ce facteur intervient sur deux plans : sa quantité (intensité lumineuse), sa qualité (nature des radiations).

II.3.2. Salinité

Le chlorure de sodium n'est qu'un des très nombreux sels composant l'eau de mer. D'autres éléments (sulfate, bicarbonate, sodium, magnésium, calcium, potassium, brome, fluor, etc.) entrent dans sa composition et vont entraîner des variations de nombreuses propriétés (densité, conductivité, pression osmotique, etc.). Certaines algues sont capables de supporter de grandes variations de salinité, d'autres sont incapables. La salinité présente un effet sur la composition biochimique. Lorsqu'elles sont cultivées à faible salinité, elles présentent une teneur en protéines plus élevée que lorsqu'elles sont cultivées en conditions normales. De même, à faible salinité, une augmentation du contenu en sucres solubles est constatée.

II.3.3. Nature du substrat

La nature chimique du substrat est a priori sans influence sur le développement de l'algue. Cependant, il joue un rôle fondamental par sa texture et son degré de cohésion, qui sont deux paramètres pouvant limiter la solidité de la fixation de l'algue [29].

II.4. Compositions Chimiques des algues

La composition des macro-algues est très variable selon les espèces, la saison, les conditions de croissance [30]. L'intérêt des macro-algues s'explique par la présence de trois catégories de composants : des protéines, des fibres et des minéraux, mais aussi des polyphénols, des éléments minéraux et des métabolites avec des propriétés anti oxydantes [31, 32], antimicrobiennes [33, 34, 35], antifongiques et anti-inflammatoires [32].

On distingue particulièrement

- ❖ **Les carbohydrates:** La plupart sont des polysaccharides 40-60%, (agars, carraghénanes et alginates) on trouve également le glucose, la cellulose l'hémicellulose la pectine qui se trouvent principalement sur les membranes cellulaires des algues vertes.
- ❖ **Les protéines :** Le contenant en protéines est variable de 4 à 44%, selon les espèces, la saison et d'autres facteurs.
- ❖ **Les lipides :** La teneur en graisse des algues est très faible environ 0,9 à 5,2% du poids sec. Le principal acide gras est l'acide oléique. Ainsi que des composés phénoliques [36].
- ❖ **Les glucides :** Les principaux sucres dans les algues sont le mannitol dans les algues brunes et le sorbitol dans les algues rouge. Le sorbitol est utilisé dans les régimes et spécialement pour les diabétiques.
- ❖ **Minéraux :** Les Oligo-éléments en abondance : L'iode, argon, aluminium, chlore, phosphore, plomb,... le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, le soufre, et de nombreux autres oligo-éléments tels que, le fer, le zinc, le cuivre, le sélénium, le fluor, le brome, le manganèse [37].
- ❖ **Vitamines :** On trouve les vitamines : B1, B2, B3, B6, C, E, F, K, ainsi la vitamine B12 (dont les algues sont les seules végétaux à le contenir puisque c'est une vitamine d'origine animale).
- ❖ **Les pigments:** caroténoïdes, chlorophylles a, b et c Plusieurs phytohormones présentes en faibles quantités ont été identifiées dans des produits obtenus d'algues marines [38], ces molécules ont une double fonction, d'une part, elles régulent les procédés de

croissance et de développement, comme la division cellulaire, et d'autre part, elles jouent un rôle dans le signalement des changements de l'environnement extérieur [39].

II.5. Production mondiale des algues

En 2014, la production d'algues avoisinait 25 millions de tonnes alors qu'elle était quasiment nulle en 1950. Représentant un marché total annuel de 6 milliards de dollars [40]. Dans les années 50, la production mondiale était due uniquement à la cueillette puis en 1990 l'aquaculture s'est massivement développée et intensifiée pour représenter 96% de la production mondiale (contre seulement 4% par cueillette) en 2011 (Figure I.6). 90% de la production mondiale sont des algues cultivées et 10% sont des algues sauvages récoltées.

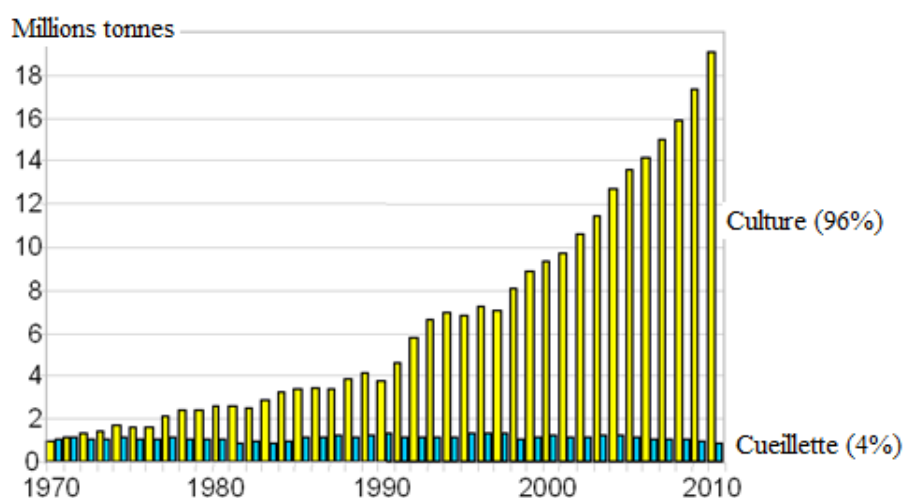


Figure II.6: Production mondiale d'algues par cueillette et aquaculture (FAO 2013).

Selon la FAO (Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture), 99 % de la production d'algues alimentaires proviennent d'Asie [41]. La Chine a produit, à elle seule en 2013, 13,5 millions de tonnes d'algues pour divers usages. 80% de l'alimentation de la population sont basés sur les algues dans les pays asiatiques, Ainsi, les cinq premiers pays producteurs et consommateurs d'algues sont : la Chine (52%), l'Indonésie (26%), les Philippines (7%), le Japon (5%) et la Corée du Sud (4%) (Figure I.7).

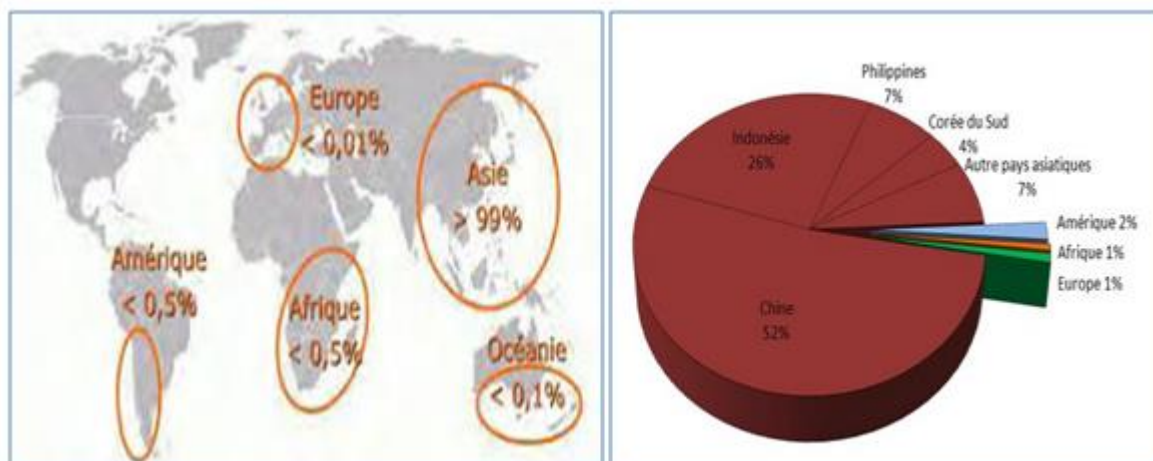


Figure II.7 : Répartition géographique de la production mondiale des algues (FAO statistics, 2014).

Parmi les milliers d'espèces de macroalgues marines connues, classées selon leur couleur verte, rouge ou brune, quelques dizaines seulement sont utilisées et de plus en plus recherchées. C'est le cas des algues rouges et brunes. En 2010, la production des algues brunes stagne à 6.7 millions de tonnes, celle des algues rouges atteint 9 millions de tonnes. La culture des algues vertes reste limitée à 22 000 tonnes (Source FAO, 2012).

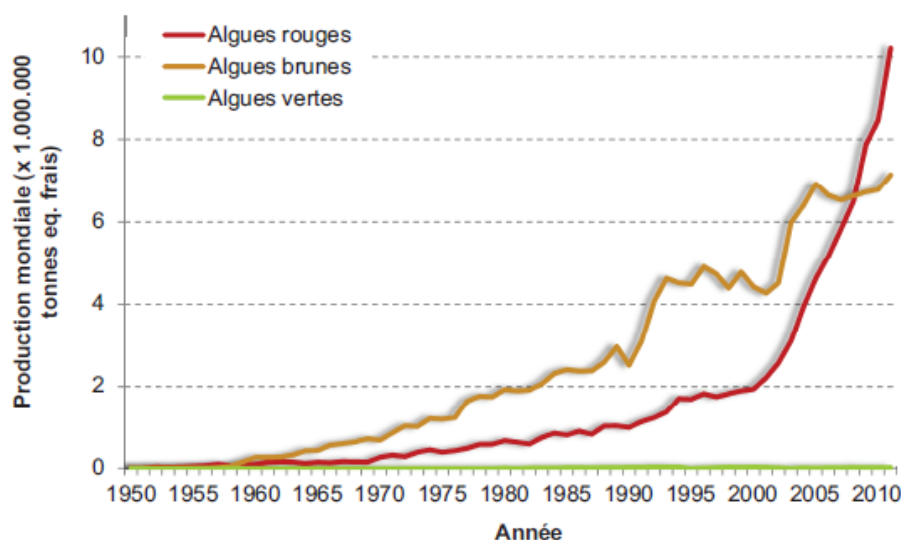


Figure II.8: Production mondiale de différents types d'algues (Source FAO, 2012)

II.6. L'industrie et le marché des algues

II.6.1. Médicale et pharmaceutique

Parmi les organismes marins, les macro-algues occupent une place importante en tant que source de composés biomédicaux. Environ 2 400 produits naturels ont été isolés à partir d'algues marines [42]. Les composés dérivés d'algues ont une large gamme d'activités, telles que l'activité antioxydant, antimutagène, anticoagulante, anti-inflammatoire et anticancéreuse. D'après l'histoire, les pays maritimes traitent les plaies avec des algues et ils les utilisent comme vermifuge, anesthésique et pommade, ainsi que pour traitement de la toux, plaies, goutte, goitre.....etc [43]. L'alginate est utilisé comme agent désintégrant et dispersant [44, 45] et dans la fabrication de compresse et comme principe actif de médicament [46]. En industrie pharmaceutique, les algues et leurs produits sont utilisés pour le développement de nouveaux médicaments contre le cancer, l'inflammation et les infections microbiennes [47-50]. Les algues sont aussi utilisées pour traiter les rhumatismes ou certaines affections, et la constipation, comme vermifuge, anesthésique et pommade et pour le traitement de la toux, des blessures, de la goutte et de goitre [43].

II.6.2. Cosmétique

Les algues constituent une source précieuse des principes actifs (acides aminés, sels minéraux, oligo-éléments, vitamines...) qui jouent un rôle important dans les soins de la peau (nourris, protèges, apaises et de ralentis le vieillissement). Elles sont utilisées comme un ingrédient clé dans les produits cosmétiques tels que les savons, shampooings, masques, poudres, crèmes, sprays, rouge à lèvres et produits du maquillage [43].

II.6.3. Agricole

Les algues sont utilisées depuis l'antiquité pour fertiliser les sols, leur richesse en minéraux permet d'améliorer la composition des sols et la productivité des cultures[51]. Elles permettent également de renforcer les défenses naturelles des plantes contre les agresseurs externes (parasites, champignon, etc.), une augmentation de taux de croissance et une meilleure germination des graines, une bonne résistance aux stress, une augmentation de l'absorption des nutriments, et un développement plus profond des racines [52].

II.6.4. Environnemental

L'utilisation des populations de macro-algues à grande échelle peut fournir des technologies nouvelles et rentables pour la réduction de la diffusion des contaminants

d'origine hydrique comme les métaux lourds, les bactéries pathogènes, les virus, etc [53]. Les rejets agricoles, urbains polluent généralement les régions côtières, les algues peuvent jouer un rôle de bio-filtre en absorbant l'azote et le phosphore dissous transportés par les courants [54-56] grâce à leurs composants chimiques et leur valeur nutritionnelle ainsi qu'aux propriétés physiques de leurs polysaccharides qui améliorent la structure du sol [48].

II.6.5. Industrie agro-alimentaire

L'utilisation des algues comme aliment remonte au 14^{ème} siècle au Japon et au 16^{ème} siècle en Chine. Elles ont plus de 54 oligo-éléments nécessaires au développement humain, ces algues sont une source précieuse de vitamines A, B1, B12, C, D et E, de riboflavine et acide folique ainsi que de minéraux tels que Ca, P, Na, K [43].

Les algues sont soit directement consommées fraîches ou bien transformées par le biais de l'industrie agro-alimentaire (comme les carraghénanes, les agars et les alginates) pour obtenir des produits séchés, congelés ou incorporés dans des aliments. Les industries alimentaires utilisent les carraghénanes dans les produits lactés tels que les crèmes, les flans, les glaces etc., ce composé permet aussi la stabilité des pulpes des jus de fruits. L'industrie utilise l'agar-agar comme étant un agent épaississant et stabilisant pour les crèmes glacées et les tartes etc., elles l'utilisent également pour la fabrication de confiseries puisqu'il n'a pas de goût et le sucre augmente sa puissance gélifiante [57].

Chapitre III : Des alginates à partir des algues brunes

III.1. Les algues brunes

III.1.1. Définition

Comme il a été montré, il existe plusieurs types d'algues, selon l'origine de leurs plastes. En reprenant différentes classifications du vivant plusieurs définitions peuvent être approchées [58]. D'abord, le terme de thallophyte est restreint aux algues et champignons seulement. Si on considère la capacité de photosynthèse, on parle bien uniquement des algues, Ces derniers sont donc un appareil végétatif de type thalle et photosynthétique.

Les algues brunes ou les Chromophytes, ont une couleur brune qui est due à l'abondance des pigments bruns, la fucoxanthine, qui masque les chlorophylles a et c. On les retrouve sous une grande diversité morphologique, depuis les formes filamenteuses relativement simples aux organisations morphologiques complexe (tiges feuillées des végétaux supérieurs). Les algues brunes sont constituées d'un squelette polysaccharide, une matrice polysaccharide et d'un réseau de protéines [59].

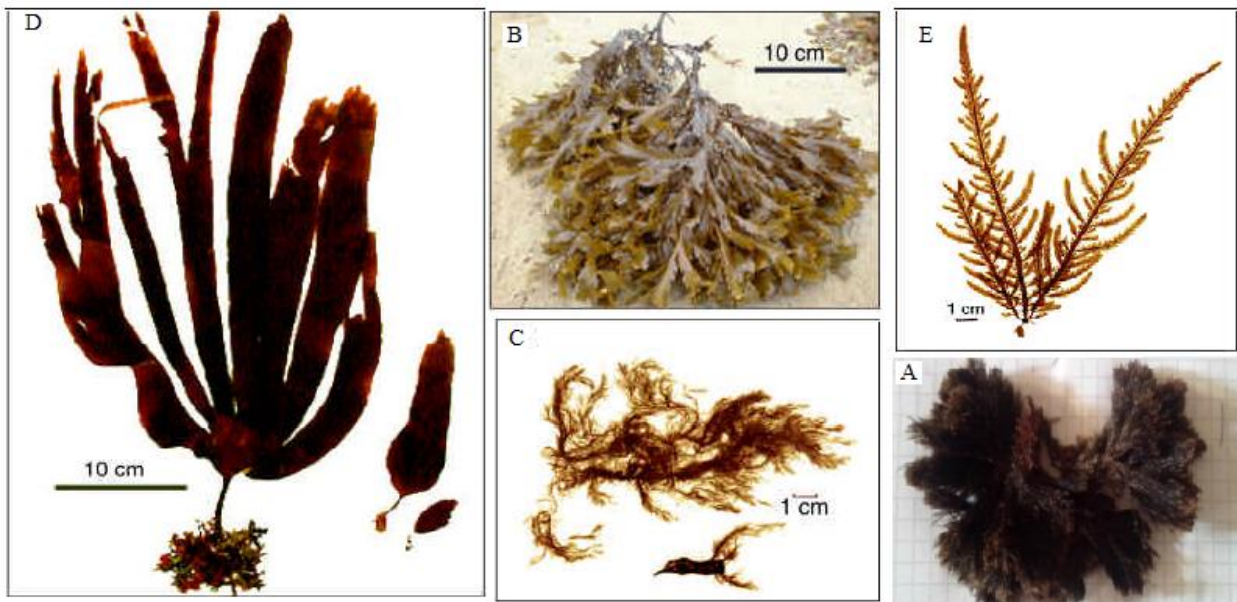


Figure III.1 : Exemples d'algues brunes. A. *Halopetriscoparia*. B. *Fucus serratus*, C. *Pyloiellalittoralis*, D. *Laminariadigitata* et E. *Desmarestialigulata*,

III.1.2. Caractéristiques des algues brunes

a. Morphologie

Contrairement aux autres types d'algues, les algues brunes sont toutes pluricellulaires. Chez ces algues, les cellules flagellées caractéristiques, sont toujours des cellules reproductives. La morphologie du thalle des algues brunes est des plus variables : depuis des filaments vrais à croissance intercalaire, comme *Pylaiella littoralis*, aux algues constituées d'un crampon, d'un stipe et d'une fronde comme *Laminaria digitata*. La taille des phéophycées est tout aussi variable, si certaines ne mesurent que quelques millimètres, comme les *myrionematacées*, d'autres peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres comme *Macrocystis* (40 m). Le thalle présente une grande diversité de formes allant de lames simples à des structures plus complexes semblables à des tubes, des tiges et des feuilles ou encore des boules remplies d'eau. La texture est également très variée: certaines algues sont gélifiées, voir de texture cartilagineuse ou spongieuse.

Les plastes sont entourés de quatre membranes, les trois internes étant attribuées à l'algue phagocytée, la plus externe correspondant au réticulum endoplasmique de l'hôte. Chez les algues brunes, on parle de complexe nucléoplastidial, car la quatrième membrane est en continuité avec la membrane nucléaire.

b. Physiologie

En plus de la chlorophylle a, les algues brunes possèdent principalement des chlorophylles C₁ et C₂, du β -carotène, de la fucoxanthine et de la violaxanthine.

Les parois cellulaires sont composées de deux types de polysaccharides : une partie fibrillaire, de la cellulose, est baignée dans une matrice amorphe d'alginate (à voir par la suite). Les alginates sont des polymères d'acides L-guluronique (G) et Dmannuronique (M), liés par des liaisons β -1,4 [60]. Les polysaccharides de réserve principal des algues brunes est la chrysolaminarine, polymère hydrosoluble de glucanes liés par des liaisons β -1,3.

Les algues brunes ont des cycles de vie qui présentent généralement une alternance entre des individus haploïdes (les chromosomes n'existant qu'en un seul exemplaire dans son noyau) et des individus diploïdes (les chromosomes étant présents par paire). Ils peuvent être isomorphes (les individus d'une même génération sont morphologiquement semblables) ou hétéromorphes (les individus d'une même génération sont morphologiquement différents). Leur reproduction peut être asexuée (division cellulaire sans fécondation, seuls, sans partenaire) [61] ou sexuée, (les cellules mâles et femelles s'unissent durant la fécondation pour former un embryon) [62].

III.1.3. Descriptif de l'espèce *Halopterisscoparia*

L'algue sensée être utilisée dans cette étude est une algue brune de l'espèce *Halopterisscoparia*. Le choix de cette l'algue est porté beaucoup plus sur sa disponibilité sur nos côtes (côtes de Bejaia).

Nom scientifique *Halopteris* mot grec qui signifie : [hal-] = mer, sel ; et [pter-] = plume, aile, nageoire. Nom français : *Balai de mer*, en référence à la forme et à la consistance de cette algue. Elle présente de nombreuses ramifications à l'allure d'un petit balai aux branches rêches, de 5 à 15 cm de hauteur qu'on retrouve toute l'année en Méditerranée depuis la surface jusqu'à environ 15 m de profondeur et en Atlantic en abondance à partir de la zone de mi-marée sur les sols rocheux et sableux. Ramifications latérales naissant au niveau du sphacèle de cette espèce, régulières, alternées des deux côtés de l'axe. Cette algue a des propriétés antibactériennes et elle est aussi riche en substances de croissance (phyto-hormones) qui sont utilisées en cosmétique dans des crèmes "anti-âge" [63].



Figure III.2 : Photos de l'algue brune type « *Halopteris Scoparia* »

III.1.4. Composition chimique de *Halopterisscoparia*

Comme cité précédemment les algues contiennent des composés très variés en termes de composition chimique et les phycocolloïdes sont sûrement les plus importants en termes de quantités, situé entre 33 et 75 % du poids sec. Chez les algues brunes se sont les alginates [64].

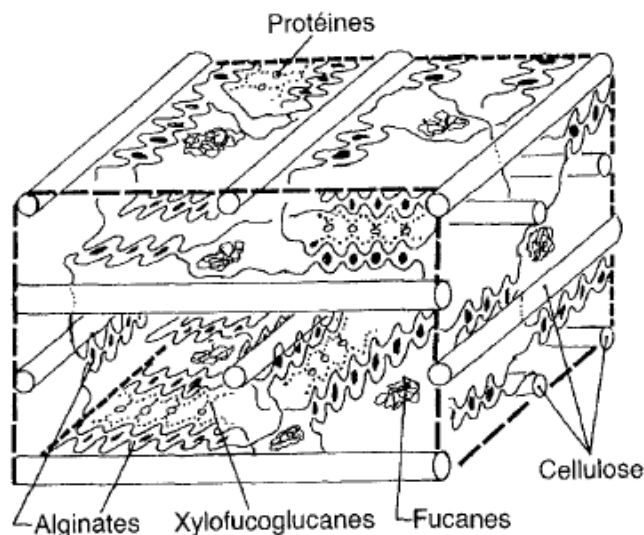


Figure III. 3 : Structure schématique de la paroi des algues brunes [65].

Les alginates sont des polysaccharides structuraux capables non seulement d'apporter la rigidité à l'algue mais aussi d'en prévenir le dessèchement dû à l'exposition à l'air à marée basse [66]. On les trouve dans le mucilage des algues brunes, sous la forme d'un sel insoluble, constituant parfois jusqu'à 40% de l'extrait sec de ces algues. Ils sont constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose, l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), qui sont liés par des liaisons glycosidiques. Selon la proportion des G et des M, les propriétés physiques des alginates varient. C'est ce qui explique les variations des propriétés différentes des algues, de rigide à souple.

III.2. Les alginates

III.2.1. Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19^{ème} siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet, explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [67]. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées, etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [68].

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis dans les années 1930. La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines : La technologie Biomédicale, La biotechnologie, La chimie Industrielle, Cosmétique et Pharmaceutique, Industrie alimentaire, et dans le traitement des eaux.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [69]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

III.2.2. Définition

L'alginate est un polysaccharide linéaire, anionique produit par certaines bactéries [70]. C'est dans la paroi cellulaire des algues brunes sous forme de sels de magnésium, calcium et sodium. Il a été découvert en 1881 par le pharmacien et chimiste l'anglais Stanford, suite à une extraction alcaline sur l'algue *Laminariadigitata*, [71]. Ce produit ayant une tendance à libérer des ions H⁺ en solution aqueuse, on lui donna ensuite le nom d'acide alginique. Ce polysaccharide a été reconnu comme composant structural des algues brunes marines où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche. La présence de l'alginate dans les algues lui fournit la flexibilité ; de plus, il agit comme réservoir d'eau empêchant la déshydratation [71].

II.2.3. Origines des alginates

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [72].

III.2.4. Composition chimique des alginates

Les alginates sont des macromolécules naturelles composées de β -Dmannuronate(noté M) et α -L-gulonate (noté G) liés par des liaisons 1 \rightarrow 4 glycosidiques (Figure III.4) [73].

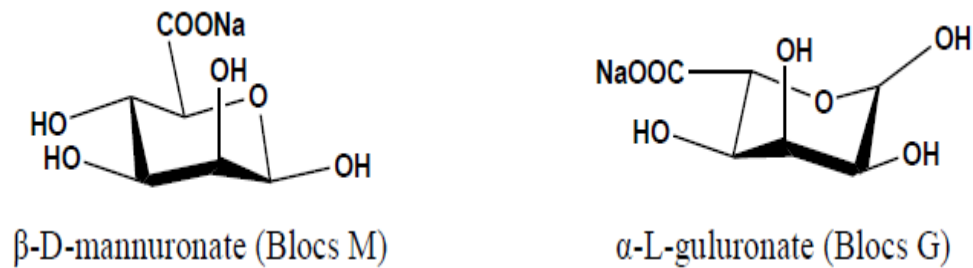


Figure III.4 : Monomères composant la chaîne alginate [74].

En effectuant une hydrolyse acide partielle de l'alginate, il est possible de séparer celui-ci en trois fractions caractéristiques [75].

- ✓ Deux d'entre elles contiennent quasi-exclusivement des ensembles d'homopolymères de motifs G et M respectivement.
- ✓ Une troisième possède des proportions presque égales des deux monomères sous la forme majoritaire de dimères MG.

Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à bloc composés de régions homopolymères de M (blocs MM) et G (blocs GG) séparées par des zones aux structures alternées (blocs MG) [71]. La conformation des cycles monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X. L'étude d'alginates riches en mannuronate et en guluronate a montré que les blocs guluronates ont une conformation chaise $1C_4$ (les carbones 1 et 4 sont respectivement au dessus et en dessous du plan moyen de la molécule) alors que les blocs mannuronates ont une conformation chaise $4C_1$ (Figure III.5). De plus, les alginates possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles : diéquatoriales (MM), diaxiales (GG), équatoriale-axiale (MG) et axiale-équatoriale (GM) [76].

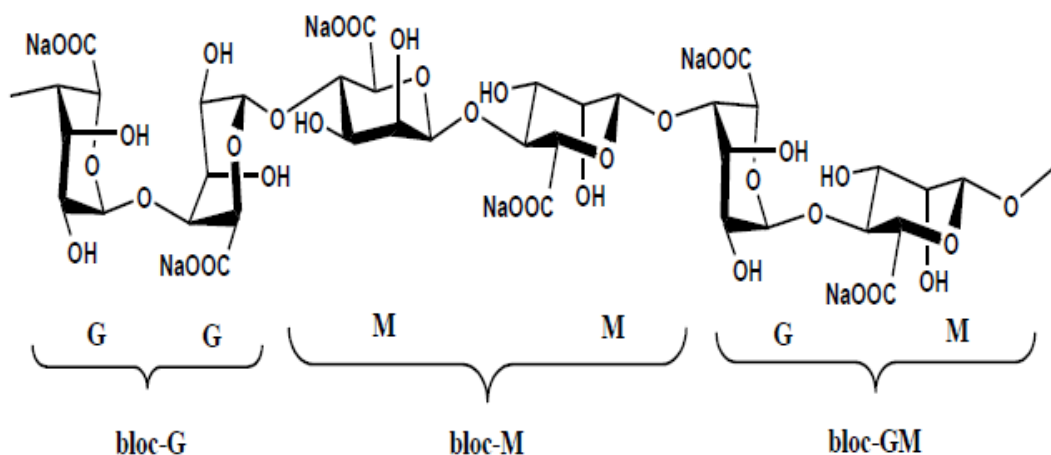


Figure III.5 : Structure moléculaire de l'alginate [77].

La structure des segments polyacide mannuronique est très proche de celle de la cellulose. Les liaisons diéquatoriales entre unités M donnent à ces segments une structure aplatie, de type ruban. Cette structure est stabilisée grâce à des liaisons Hydrogène. Par exemple, le groupement hydroxyle en C3 du monomère M+1 interagit avec l'atome d'oxygène du cycle du monomère M (Figure III.6) [78].

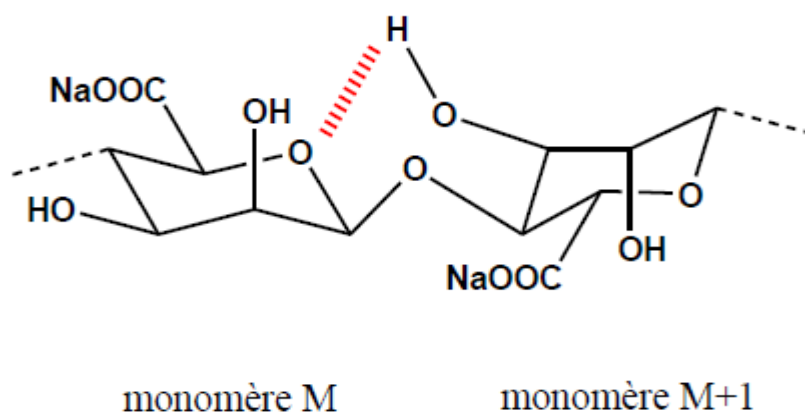


Figure III.6 : Interactions entre les unités M [78].

La liaison diaxiale (GG) est très différente de la liaison (MM) car sa structure n'est pas plate et adopte l'arrangement plus rigide d'une boucle. Cette structure est aussi stabilisée par différentes liaisons hydrogène (Figure III.7). Par exemple, le groupement hydroxyle en C2 du monomère G et le groupement carboxyle du monomère G+1 interagissent par ce type de liaison [79].

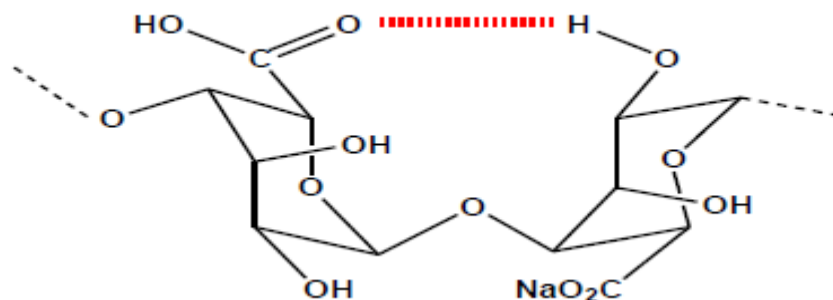


Figure III.7: Interactions entre unités G [79].

Les blocs MG sont caractérisés par une alternance entre des liaisons axiales équatoriales et des liaisons équatoriales-axiales. De telles variations dans la tacticité de la chaîne sont responsables d'une plus grande flexibilité des blocs MG comparés aux autres blocs. D'ailleurs, les données de viscosité indiquent que la rigidité des blocs augmente dans l'ordre suivant: $MG < MM < GG$ [78].

II.2.5. Extraction des alginates

Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en sels de sodium soluble. L'algue pourrait être traitée par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions [80].

En industrie, il existe deux protocoles classiquement utilisés pour extraire les alginates, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte, qui reprennent toutes les deux le principe du prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est le mode de précipitation utilisé ensuite qui différencie la méthode directe de la méthode indirecte. Le choix de l'une ou l'autre est lié à l'espèce d'algue traitée [81].

a. Préparation de la matière première (Formolisation)

C'est généralement le formol qui est utilisé, car il présente plusieurs avantages : il est peu coûteux, il provoque une dépigmentation des algues (amélioration de la blancheur du produit final) et une stabilisation des phénols. Le but de cette opération est d'éviter les contaminations microbiennes et de stabiliser les phénols qui s'oxyderaient lors de l'étape suivante. Une réaction formol-phénol transforme les phénols en produits insolubles qui ne peuvent alors plus s'oxyder et restent dans la phase solide. Les algues sont plongées dans un bain de formol à environ 1% puis stockées. Avant utilisation, les algues sont rincées, puis découpées en

fragments de 20 à 30 cm de longueur pour faciliter le transport par pompage. Si les thalles ont été conservés sèches, il faut les réhydrater [82].

b. Lixiviation ou acidification

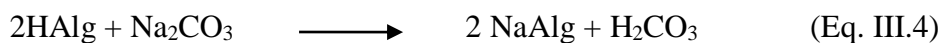
L'alginat est extrait des algues par précipitation/solubilisation, selon un procédé d'échange d'ions. Les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-après permettent de transformer les alginates insolubles en sel de sodium soluble dans l'eau [83].

Les algues sont immergées dans une solution d'acide sulfurique à environ 0,5N pendant plusieurs heures. Les sels d'alginates insolubles situés dans les cellules de l'algue passent sous forme d'acide alginique insoluble et les ions calcium, sodium et magnésium sont libérés sous forme de sulfates avec les eaux de rinçage. Deux à trois rinçages à l'eau douce sont nécessaires [78].



c. Carbonatation

Les algues sont immergées dans une solution de carbonate de sodium à environ 4 %. L'acide alginique insoluble présent dans les cellules de l'algue réagit avec le carbonate de sodium pour donner de l'alginat de sodium soluble, qui passe en phase aqueuse. Au terme de cette opération, on obtient un « jus de carbonatation » : la matière algale est décomposée sous forme de particules en suspension dans la solution d'alginat de sodium [79].



Suivant l'espèce d'algue traitée et la gamme de viscosité que l'on désire obtenir pour le produit final, on peut faire varier la température et le temps de contact, on préfère opérer à froid ou à 25-30°C de façon à préserver une haute viscosité [82].

d. Filtration et précipitation

Il s'agit de séparer la solution d'alginat de sodium des particules de matière algale en suspension. Théoriquement, la séparation pourrait se faire par simple filtration. En fait, les particules de cellulose et autres composés insolubles sont si fins et si mucilagineux qu'ils colmatent rapidement les filtres. Dans l'industrie, on utilise le plus couramment l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonatation dilué) puis la flottation. En laboratoire, on utilise le plus souvent la centrifugation [83]. A la fin de cette étape, on obtient

un jus de carbonatation, lequel va être précipité avec de l'éthanol à 95%, afin d'obtenir un précipité blanc qui est l'alginate de sodium.

e. Séchage et broyage

Une fois précipité, La masse ainsi obtenues est lavée à l'acétone permettant son blanchiment puis mise à sécher dans une étuve à 60°C pendant 48h et en fin broyées sous forme de poudre.

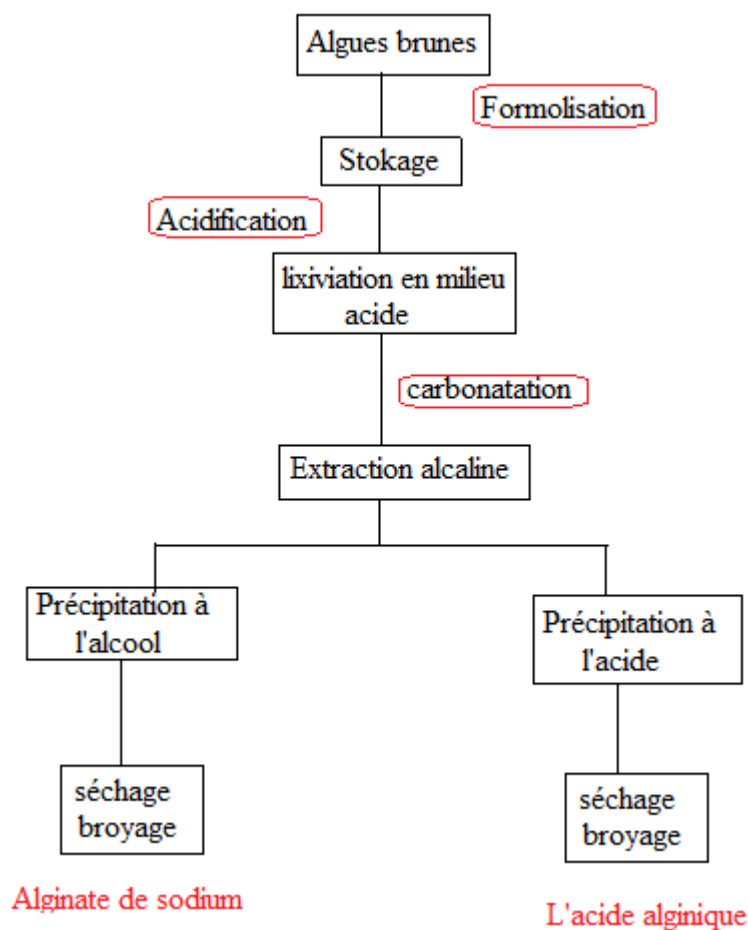


Figure III.8: Les étapes d'extraction de l'alginate de sodium et de l'acide alginique

II.2.6. Grandeurs caractéristiques de l'alginate

a. Rapport M/G

La structure, la qualité et les propriétés des alginates dépendent fortement du rapport M/G, c'est-à-dire le rapport du nombre de monomères mannuronate sur le nombre de monomères guluronate. Plus il est faible, plus l'aptitude à la gélification est forte. Celui-ci varie selon l'origine, les espèces d'algues, les traitements effectués sur celui-ci mais aussi selon la partie

de l'algue considérée, mais se situe en majorité entre 0,25 et 2,25. Il peut être déterminé par RMN ou par chromatographie liquide échangeuse d'ions [84].

b. Solubilité

L'acide alginique est insoluble dans l'eau mais certains de ses sels monovalents comme l'alginate de sodium, calcium fer, lithium et d'ammonium sont solubles dans l'eau pour des valeurs de force ionique faibles. Lorsque la salinité du milieu augmente, la solubilisation du poly-anion est compromise. L'addition de sels tels que le chlorure de potassium va progressivement diminuer la solubilité de l'alginate dans l'eau jusqu'à la séparation de phases. Cela implique que la présence de sels dans l'eau peut avoir une forte influence sur la cinétique de solubilisation des alginates. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des ions di-ou multivalents qui vont non seulement augmenter la force ionique totale du système, mais aussi être capables de provoquer une agrégation à grande échelle des chaînes polymères (formation d'un réseau) pouvant aboutir à une séparation de phases, voire à la formation d'un hydrogel. Le pH de la solution joue aussi un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pKa de l'acide mannuronique (pKa=3,38) ou de l'acide guluronique (pKa= 3,65), alors il peut y avoir séparation de phases voire formation d'un hydrogel [85]. La sensibilité des alginates vis-à-vis du pH de la solution dépend non seulement de la masse molaire mais aussi de la composition chimique et de la séquence des blocs. Les alginates contenant plus de sections alternées (blocs MG) précipiteront à des valeurs de pH plus faibles que les alginates contenant plus de blocs homogènes (poly-M et poly-G).

c. Caractérisation rhéologique

La méthode la plus classique pour caractériser le comportement rhéologique d'un alginate en solution aqueuse est l'utilisation d'un rhéomètre ou d'un viscosimètre capillaire. La connaissance de la masse moléculaire moyenne d'un alginate constitue également un critère d'appréciation de ses propriétés rhéologiques. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la distribution des masses moléculaires et la masse moléculaire moyenne. Une des plus courantes est la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) mais elle peut également être déterminée via la viscosité intrinsèque. Ces deux grandeurs sont en effet reliées suivant la loi de Mark-Houwink [86].

$$[\eta] = K_v \cdot M_w^a$$

Avec : $[\eta]$: Viscosité intrinsèque (L. g⁻¹)

M_w : Masse moléculaire viscosimétrique (g. mol⁻¹).

K_v , a : Paramètres caractéristiques du système Polymère /Solvant à une température donnée

Chapitre IV : Initiation à la lecture et à la compréhension d'un article scientifique

Cette partie du mémoire est consacré à l'initiation à la lecture, la compréhension, l'analyser, et le traitement des résultants d'un article scientifique. Le chois à été porté sur trois article dont l'un va être détaillé en profondeur.

1^{er} article

Javad Keramat et al (2018) [87] se sont intéressés à l'extraction chimique des alginates de sodium à partir d'une algue brune iranienne de type *Nizimuddinia zanardini*. Ensuite ils ont procédé à des analyses par Spectroscopie RMN et FT-IR pour déterminer sa structure et ses propriétés physico-chimiques. Les résultats on révélé que La valeur du rapport M / G de cet alginate de sodium, obtenue par HPAEC et 1H RMN se situaient entre 1,1 et 1,2 Ce résultat était en accord avec d'autres résultats rapportés pour les alginates extraits de macroalgues de la famille Sargasseae [88]. Son poids moléculaire et son indice de polydispersité ont été évalués à $1,03 \times 10^5$ g/mol et 1,22 respectivement. Les propriétés rhéologiques des solutions de cet alginate avec des concentrations comprises entre 1 et 5% (w / v) dans l'eau et 0,5 M NaCl ont été étudiés indiquant un comportement de type fluide newtonien dans l'eau et un Comportement de type fluide fluidifiant par cisaillement dans les solutions NaCl. Son activité antioxydante a été testée par piégeage des radicaux DPPH montrant son potentiel pour la conservation des aliments [89].

2^{ème} article

Ces dernières années, l'encapsulation d'huiles essentielles et le développement de produits biodégradables ont suscité un intérêt considérable. Le travail de *Adel Faidi et al en 2019* [90] Avait pour objectif de préparer des microsphères chargées d'huile essentielle de girofle, par une méthode d'émulsification en utilisant de l'alginate de sodium extrait d'une algue brune tunisienne de type *Algae Padina pavonica* comme biopolymère. Les microparticules obtenues ont été caractérisées par IRTF, DSC et MEB. Le rendement, l'efficacité d'encapsulation (% EE) et la libération in vitro de l'huile essentielle ont également été étudiés. Les caractérisations physico-chimiques ont confirmé la préparation des microsphères d'alginate de sodium avec succès. En terme de valeur le % de rendement en microsphères et le l'efficacité d'encapsulation (% EE) de l'huile essentielle étaient de 72,73% et $24,77\% \pm$

7,47%, respectivement. Les micrographes MEB ont montré des microsphères pseudo-sphériques à surface rugueuse dont la taille varie de 1500 μm à 3000 μm . Une étude de dissolution in vitro a indiqué une libération contrôlée de l'huile essentielle qui suit, principalement, la diffusion fickienne classique. Ainsi, ce travail actuel a souligné le potentiel de ce polysaccharide en tant que biopolymère pour formuler des microsphères polymériques. Cependant, d'autres études doivent être menées dans le but d'optimiser le pourcentage d'efficacité d'encapsulation ainsi que la taille des particules et la distribution granulométrique des microsphères d'alginate de sodium en tenant compte de tous les facteurs impliqués (variables de processus et de formulation).

3^{ème} article

Mohamed Fertah et al (2017) [91]: Ont extrait des alginates de sodium d'algues brunes marocaines de type *Laminaria digitata* en se basant sur deux variables à savoir l'effet de la taille (0,1 et 0,5 cm) et l'effet de la température (25, 40 et 60 ° C). Le rendement d'extraction a été calculé pour les différentes températures d'extraction et selon les tailles des échantillons. Leurs propriétés structurelles et physico-chimiques ont été également évaluées.

1. Extraction d'alginate

Les algues brunes de type *Laminaria digitata* ont été récoltées en hiver sur la côte atlantique de l'ouest du Maroc. La biomasse a été lavée à l'eau du robinet, séchée à l'ombre puis coupée en morceaux de 0,1cm (petite taille notée SS) et à 0,5 cm (grande taille notée BS) pour voir l'effet de la taille. L'extraction a été effectuée conformément à Calumpong et al [92].

Les échantillons séchés à poids constant à 60 ° C dans une étuve, trempés une nuit dans une solution de formaldéhyde à 2% pour éliminer les pigments, puis lavés avec de l'eau distillée et ajoutés à une solution de HCl 0,2 M avant d'être mis de côté pendant 24h. A l'issue de cette période, une mesure du poids sec est réalisée en parallèle pour déterminer le pourcentage de masse sèche des algues en vue du calcul de rendement. Les échantillons sont à nouveau lavés à l'eau distillée avant d'être extraits sous agitation pendant 5h avec une solution de carbonate de sodium à 2% (en référence aux travaux de M.Torres et al [88]) Pour déterminer l'effet de la température sur le rendement d'extraction, nous avons choisi trois températures différentes (25, 40 et 60 ° C). Le surnageant recueilli après différentes périodes d'extraction a été éliminé par centrifugation. L'alginate de sodium était précipité avec de

l'éthanol. A la fin, l'alginate de sodium a été purifié deux fois avec de l'éthanol, puis avec du méthanol et de l'acétone avant d'être séché à température ambiante.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Le rendement

Si le poids d'algue sec utilisé pour l'extraction (étape de carbonatation) est M_{AS} et la masse de l'extrait sec (l'alginate de sodium) est M_{Alg} . Le taux d'extraction ou le rendement sera donné par la relation suivante :

$$R \% = \frac{M_{Alg}}{M_{AS}} * 100 \dots \dots \dots \text{eq (1)}$$

Avec :

M_{Alg} : Masse sèche de l'alginate de sodium extraite (g)

M_{AS} : Masse sèche d'algue utilisée pour l'extraction (g)

2.2. Surveillance de la purification par spectroscopie de fluorescence

Pour suivre la procédure de purification, une spectroscopie de fluorescence a été utilisée. Les alginates sont fortement fluorescents en raison de quantités de résidus polyphénoliques. Il s'agit d'une technique de routine pour mesurer ces contaminants dans une large gamme d'alginates. Les spectres ont été obtenus avec un spectrofluorimètre Ocean Optics USB2000 selon la méthode décrite par Klock et al [93]. La longueur d'onde d'excitation était de 370 nm et les signaux d'émission ont été observés dans la plage de 400 à 900 nm.

3.3. Caractérisation chimique

➤ Les spectres infrarouges d'échantillons solides ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Paragon 1000 FT-IR. Les Spectres des échantillons en pastilles KBr ont été enregistrés dans la plage de 4 000 à 450 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et Un total de 32 scans.

➤ La masse moléculaire a été déterminé par viscosimétrie capillaire de diamètre de 0,5 mm et avec un temps d'écoulement du solvant (NaCl 0,1 M) de 290 ml /s à 25 ° C pour mesurer des viscosités spécifiques. Une solution mère à une concentration de 30 mg/10 ml a été préparée en agitant pendant 5h à température ambiante (25 C°). Les mesures ont été effectuées sur une gamme de concentrations de polysaccharides de 0,05 à 0,3 g / dL.

4. Résultats et discussion

3.1. Le Rendement

Les rendements en alginate de sodium pour l'espèce *Laminaria digitata*, sont donnés sur le tableau 1. Comme nous pouvons le voir les rendements d'extraction obtenus pour les échantillons de petite taille (SS) sont plus élevés que ceux obtenus pour les échantillons de grande taille (BS). Cela peut s'expliquer par la surface de contact plus importante des échantillons SS par rapport aux échantillons BS. En revanche, la température semble être un paramètre important qui influe sur le rendement d'extraction. Dans cette étude un rendement maximal a été enregistré pour une température de 40 °C pour les deux tailles (SS et BS) utilisées, estimé à 51,8% pour SS et 44,01% pour BS.

Tableau 1. Rendement d'extraction d'alginate pour différentes tailles d'échantillon et différentes températures.

	Taille < 1mm =SS			1mm < Taille < 5mm = BS		
T (°C)	25	40	60	25	40	60
Rendement (%)	38.33	51.8	43.2	35.28	44.01	40.2

3.2. Surveillance des impuretés

Les alginates sont largement utilisés dans l'administration de médicaments et l'ingénierie tissulaire. La purification est donc cruciale pour les applications d'alginate dans le domaine biomédical. Les alginates impurs peuvent conduire à développement d'une prolifération de cellules fibreuses autour des microcapsules d'alginate et va être par conséquent responsable des effets secondaires sur la vie humains. Les principaux contaminants alginates sont les polyphénols, et les endotoxines (Dusseault et al, 2006) [94].

Le degré de purification des alginates a été vérifié par fluorescence spectroscopie. La figure 2 montre le profil d'impureté des alginates après quatre opérations de purification. Pour ces échantillons, l'analyse montre la présence de résidus émettant à 450 et 484 nm caractéristique des polyphénols, et des endotoxines respectivement. Après 4 repurifications consécutives à l'éthanol, jusqu'à ce que le profil d'intensité soit presque constant, l'intensité de

fluorescence a diminué de 51,17% pour les endotoxines émettant à 484 nm et de 52,96% pour les polyphénols émettant à 450 nm.

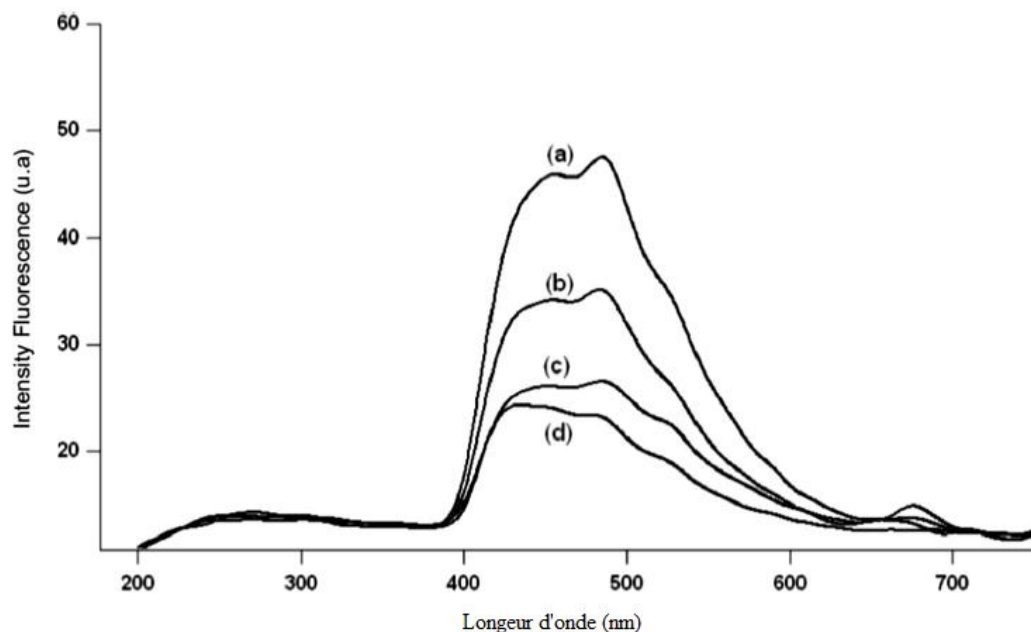


Figure IV.1 : Le comportement des impuretés par fluorescence (a) Courbe d'émission pour la première purification (b) deuxième purification (c) troisième purification (d) quatrième purification

3.3. Mesures infrarouges

Le spectre IRTF de l'alginate de sodium est présenté sur la Figure IV 2. Les bandes faibles à 1316,79, 1125,53 et 1094,66 cm^{-1} peuvent être affectées aux vibrations de déformation des groupements C–C–H et O–C–H, et vibration d'élongation des liaisons C–O, et C–C des anneaux de pyranose respectivement. La région anomérique ($950\text{--}750\text{ cm}^{-1}$) consacré plus aux glucides a été discuté par Mathlouthi et Koenig, 1986 [95]; Silverstein et al, 1991; Tulchinsky et al, 1976 [96]. Le spectre montre une bande à $948,2\text{ cm}^{-1}$, qui a été attribué aux vibrations d'élongation C–O du résidu acide. La bande à $818,76\text{ cm}^{-1}$ semble être caractéristique de résidus d'acide mannuronique et à $902,83\text{ cm}^{-1}$ des résidus d'acide uronique.

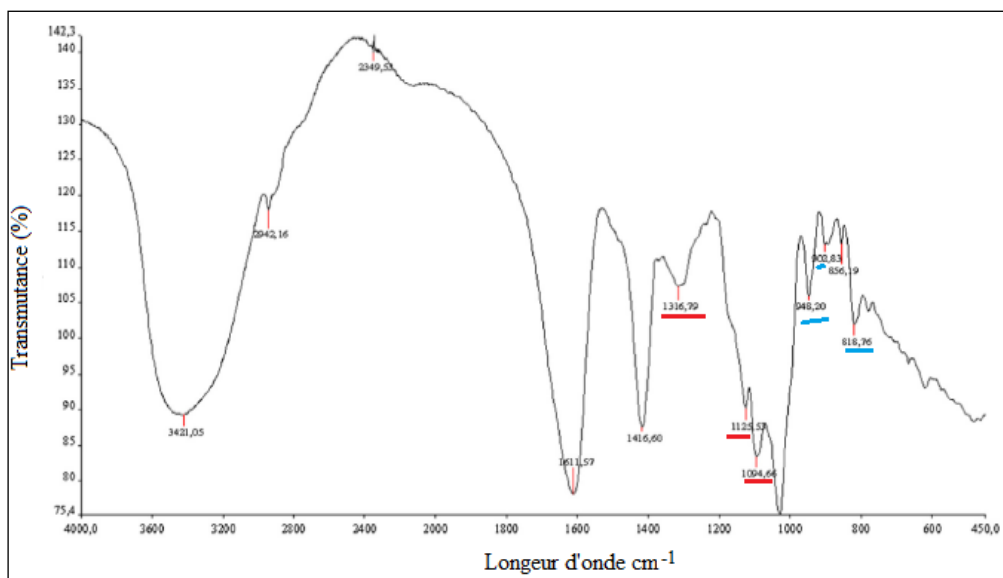


Figure IV.2: Spectre IRTF de l'alginate de sodium de *la Laminaria Digitata*

3.4. Viscosité intrinsèque

Elle est définie par l'équation de Huggins suivante : [97]

$$: [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Où η_{sp} et c sont respectivement la viscosité spécifique et la concentration de la solution.

Le graphique de la viscosité réduite par rapport à la concentration de l'alginate est indiqué sur la figure IV.3. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans NaCl 0,1 M à 25 ° C pour les algines marocains *Laminaria digitata* est de **2,431 dL / g**. Cette valeur a été obtenue par une extrapolation graphique basée sur l'équation de Huggins.

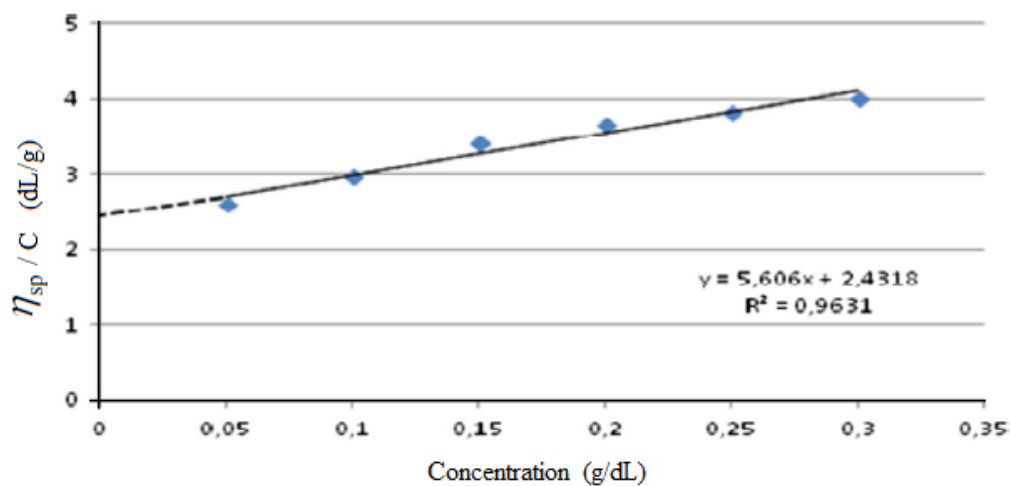


Figure IV.3 : Détermination graphique de la viscosité spécifique des échantillons d'alginate de sodium dans 0,1 M NaCl.

On peut évidemment expliquer la faible viscosité par la fraction homopolymère MM élevée qui est plus flexible que le Fraction GG. Les caractéristiques obtenues pour *Laminaria digitata* marocain peuvent être utiles pour obtenir des complexes polyélectrolytiques pour la production de micro et nanoparticules d'administration de médicaments. Dans certains cas, un polysaccharide chargé avec une faible viscosité est nécessaire.

3.5. Détermination du poids moléculaire

Le poids moléculaire moyen de viscosité M_v a été calculé à partir de l'équation HMS (Houwink- Mark-Sakurada) liant la viscosité intrinsèque à la masse molaire moyenne.

$$[\eta] = K * M_v^a$$

Les paramètres a et K dépendent du système (polymère, solvant, température). Clementi et coll. 46 ont proposé des relations empiriques pour $[\eta]$ et la masse molaire moyenne en poids (M_w).

$$[\eta] = 0.023 * M_w^{0.0984} \quad \text{Avec } [\eta] \text{ en mL/g et } M_v \text{ en g/mol ou Kdalton}$$

Cette relation permet d'estimer la valeur de M_v pour les alginates de *Laminaria digitata* à 114 000 g / mol, On constate que la masse molaire de cet échantillon d'alginate se situe dans l'intervalle donné par la littérature [98]. Les masses molaires des alginates extraits d'algues marines varient généralement entre environ 50 000 g/mol et 200 000 g/mol.

Conclusions

L'auteur a essayé d'établir la relation entre les conditions d'extraction et le rendement d'extraction. Il a constaté qu'une température de 40 °C avec une taille d'échantillon moins de 1 mm sont les conditions appropriées pour obtenir un rendement d'extraction élevé. Deuxièmement, le rapport M / G des laminaires marocains *digitata* alginates était de 1,12 ce qui permet de former des gels souples et élastiques. Troisièmement, la *Laminaria digitata* marocaine peut être utilisé comme complexes de polyélectrolytes pour la production de micro et nanoparticules d'administration de médicaments.

Conclusion générale

Les alginates, peu connus du grand public, sont pourtant des produits aujourd'hui utilisés dans de nombreux domaines. Chacun de nous les consomme ou les utilise régulièrement sans même le savoir. Le travail bibliographique réalisé au cours de ce mémoire permet de mettre l'accent sur le procédé d'extraction des alginates, de les caractériser et d'exploiter ces différentes propriétés structurales, physico-chimiques, Rhéologiques et morphologiques pour des applications dans les produits industriels.

La principale propriété qui peut être mise en avant, est sa capacité de gélification très exploitée dans l'industrie alimentaire. En pharmacologie, Sa capacité à former des « billes », ces dernières peuvent contenir un principe actif qui va être libéré selon une cinétique connue et dans des conditions connues : c'est la microencapsulation. Enfin l'ingénierie tissulaire s'intéresse de plus en plus aux alginates pour une utilisation en tant que biomatériau. Ses propriétés physico-chimiques, son origine naturelle, sa biodégradabilité,..., en font une substance « idéale » pour la construction d'un matériau biologique. Les alginates ont déjà beaucoup été étudiés et leurs utilisations sont nombreuses et variées. Cependant, au vu des qualités que peut présenter cette substance, les industries s'attachent encore à développer de nouvelles applications

Références Bibliographiques

- [1] : Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al, (2008).Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology 19(12): 634-643.
- [2] : Peggy Vauchel. (2007). Optimisation de procédés innovants pour l'obtention de phycocolloïdes. Thèse de doctorat. Université de Nantes,
- [3] : A. Hambleton., (2010).- Etude des transferts des petites molécules au travers des films comestibles encapsulant des substances actives (arôme), Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.
- [4] : A. Steinbuchel, B. H. A. Rehm., (2009).- Alginates: biology and applications, Springer: 135
- [5] : Fatma Zohra Foudil. Valorisation des algues. Extrait du Portail Algérie, Journal El Watan. <http://portail.cder.dz/spip.php?article4409>
- [6] : Ferdjallah A. (2004). Obtention de l'acide alginique des algues Laminaria digitata par extrusion reactive. Rapport de DEA, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes.
- [7] : R. Zrid F. Bentiss, R. Attoumane Ben Ali, Z. Belattmania, A. Zarrouk, S. Elatouani, A. Eddaoui, A. Reani, B. Sabour. (2016). Potential uses of the brown seaweed Cystoseira humilis biomass: 1- Sodium alginate yield, FT-IR, 1H NMR and rheological analyses. J. Mater. Environ. Sci. 7(2), 613-620
- [8] : H. N. Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois,(2006) "Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique," Biotechnol. Agron. Soc. Environ., vol. 10, no. 3, pp. 185–196.
- [9] : N. JARROUX., (2012). Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications» Techniques de l'Ingénieur, Paris, Vol. AM 3580, pp : 1-16.
- [10] : D. ZEITOUN. ;(2013). « Comment la filière bioplastique contribue à une meilleure préservation de l'environnement ? », Dossier de Presse.
- [11] : Hilaire Bewa. Matériaux polymères biodégradables et applications. Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Note de Synthèse II.2006
- [12] : S. CHAOUI. (2012). « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale » Thèse de doctorat, Université de Sétif.
- [13] : Belgacem, M. N. et Gandini, A. (2008). Surface Modification of Cellulose Fibres. In Belgacem, M. N. et Gandini, A., Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources(chap. 18, p. 385-400). Oxford, Elsevier.

- [14] : Avérous, L. (2012). Starch-Based Sustainable Materials. In Habibi, Y. et Lucia. L. A., Polysaccharide Building Blocks – A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials (chap. 12, p. 307-330). Hoboken, John Wiley & Sons.
- [15] : Diane J. (2007). « les phycocolloïdes » 2007.
- [16] : Vicent.Rocher « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les affluents par séparation magnétique » thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie. 2008.
- [17] : N. JARROUX. (2015). Les biopolymères : Différentes familles, propriétés et applications. Techniques de l'Ingénieur AM3580.
- [18] : G. CASTELAN. (2010). Polymères biodégradables. Techniques de l'Ingénieur, BIO4150.
- [19] : D. WYART. (2006). Les Guides des Experts. Éditions WEKA, Les Matériaux biodégradables.
- [20] : European Bioplastics, <http://www.european-bioplastics.org>.
- [21] : H.N Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois. (2006). Les polymères issus du végétal : matériaux propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 10 (3), 185-196.
- [22] : M. Oswald. (septembre 2007) Technologies Internationales. Agro-matériaux. Les bioplastiques : des produits d'avenir. N°137.
- [23] : A. M. LARINVAL et J. HALLEUX. (2005) « Biodegradable polymers for industrial applications: Classification of biodegradable polymers ». Woodhead Publishing. Cambridge, England. pp: 5-31.
- [24] : Ramade F., (2009). "Éléments d'écologie appliquée", 4ème édition, Edition Dunod, pp 689.
- [25] : Garon-Lardiere S., (2004). "Étude Structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue"
- [26] : Ainane Tarik., (2011). "Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*". Other. Faculté des Sciences Ben M'sik Université Hassan II Casablanca,"
- [27] : Hortense FALLER., (2011). "Les applications et la toxicité des algues marines". Université de Limoges.
- [28] : Atteia O., (2005). "Chimie et pollutions des eaux souterraines," Edition Tec & Doc L
- [29] : Cabioch J., Floc'h J.Y., Toquin A.L., Boudouresque C.F., Meinesz A. et Verlaque M. (2006). "Guide des algues des mers d'Europe." Delachaux et Niestlé. 272 pp. Lavoisier, pp 398.
- [30] : Julie P., Danielle L., Daniel M., (2010). "Algues, filières du futur Livre Turquoise." Adebiohech, p163.
- [31] : Bhagavaty S., Sumathi P., Jancy Sherene Bell I., (2011). "Green algae *Chlorococcum*

humicola new source of bioactive compounds with antimicrobial activity". Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine. S1-S7.

[32]: El Hassouni H., Abdellaoui D., Gnaouat H., Dahmani F.Z., Bengueddour R. (2013).

"Evaluation de l'activité antibactérienne des extraits de deux algues rouges, *Ulothrix* pinnatifida et *Gelidium aciculare*. scienceLib". Edition : Mersenne. 5, N° 130612

[33]: Helillo C., De La Broise D., Dufodé L., Le Gal Y., Bourgougnon N. (2001). "Inhibition of marine bacteria by extract of macroalgae : potential use for environmentally friendly antifouling paints". Marine Environment Research. 52, 231-247.

[34]: Yeon-Hee K., Jeong Hwan K., Hyung-joo J. et Si Young L. (2013). Antimicrobial activity of ethanol extract of *Laminaria japonica* against oral micro-organisms. Anaerobe. 21, 34-38.

[35]: Al-Saif S. S. A. L., Abdel-Raouf N., El-Wazanani H.A., Aref I.H. (2014). Antibacterial substances from algae isolated from Jeddah coast of Red sea, Saudi Arabia. Saudi Journal of Biological Sciences. 21, 57-64.

[36]: Demoulin G., et Lymergie C., (2009). "Les algues, le trésor de la mer saine et nutritionnelle"; Haute Ecole de Santé Genève (HES-SO).

[37]: Viguerie N., Millet L., Avizou S., Vidal H., Larrouy D., Langin D., (2002). Regulation of human adipocyte gene expression by thyroid hormone; 87(2): 630 – 4

[38]: Louvieux J., (2004). "Mesure de l'efficacité d'extraits d'algues sur la vigne (*Vitis vinifera* L.), en conditions contrôlées et au vignoble, validée par la mesure de l'activité photosynthétique et les analyses chimiques"; Université Libre de Bruxelles (ULB) – Ingénieur Agronome (Bioingénieur en Agronomie) .

[39]: Stirk W., Van Staden J., (2014). "Chapter Five - Plant Growth Regulators in Seaweeds: Occurrence, Regulation and Functions. In N. Bourgougnon, ed, Advances in Botanical Research. Academic Press, 125–159.

[40]: Wajahatullah K., Rayirath U., Subramanian S., Jithesh M., Rayorath P., Hodges D.M., Critchley A., Craigie J., Norrie J. et Prithviraj B., (2009). "Seaweed extracts as biostimulants of plant growth and development." Journal of Plant Growth Regulation 28 (4): 386-399.

[41]: Cite web; <https://www.planetoscope.com/Autre/1323-production-mondiale-d-algues-alimentaires.html>

[42]: Jayaraj J., Wan A., Rahman M., Punja Z.K., (2008). "Seaweed extract reduces foliar fungal diseases on carrot". Crop Prot. 27: 1360-1366.

[43]: Dhargalkar V.K., et Pereira N., (2005). "Seaweed: Promising plant of the millennium". Science and culture.

[44]: Garneau F.X., Collins G.J., (1995). "Valorisation de la biomasse végétale par les produits naturels". Recherche pour le développement international, p188.

- [45] : Faller H. (2011). Les applications et la toxicité des algues marines. Thèse de Doctorat en Pharmacie. Université de Limoge, faculté de pharmacie,
- [46] : Vincent E. (2010). "Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie: application la construction d'un biomatériau". Thèse de doctorat en pharmacie. Université henri-poincaré-nancy 1.p 135.
- [47] : Premila J.C., Raviraja N.S. et Sridhar K.R. (1996). Antimicrobial activity of some marine algae of southwest coast of India. *Indian J. Mar.Sci.*26Suppl 2: 201-205.
- [48]: Kim D. H. (1970). Economically important seaweeds in Chile-I/ Gracilaia. *Bot.Mar.*13:140- 162.
- [49]: Okai Y., Higashi O.K., Ishizaka S., et Yamashita U. (1997). Enhancing Effect of polysaccharide from an edible brown alga, (Hijiki), on release of tumour necrosis factor alpha from macrophages of endotoxin nonresponder C3H/HeJ Mice. *Nutr Cancer.*27Suppl1: 74-79
- [50]: Elena M., Francisco Y. et Erickson K.L. (2001). Mailiohydrin, a cytotoxic chamigrene
- [51]: Craigie J.S. (2006). "Seaweed extraxt stimuli in plant medicinal". Edition technique et documentaire. P35.
- [52]: Zodape S.T. (2001). "Seaweeds as a biofertilizer". *Journal of scientific and industrial research.*PP 378-382.
- [53]: Chouikhi A. (2013). "Les applications potentielles des macroalgues marines et les activités pharmacologiques de leurs métabolites" : Revue. USTHB-FBS-4th International Congress of the Populations & Animal Communities —Dynamics & Biodiversity of the terrestrial & ercosystems""CIPCA4"TAGHIT (Bechar) – Algeria.
- [54]: Chung I.K., Oak J.H., Lee J.A., Shin J.A., Kim J.G., Park K.S., (2013). "Installing kelp forests/seaweed beds for mitigation and adaptation against global warmi"ng: Korean Project Overview. *ICES Journal of Marine Science*, 70: 1038-1044.
- [55]: Nabti, E., Sahnoune, M., Adjrad, S., Dommelen, A. V., Ghoul, M., Schmid, M. Et Hartman, A. (2007). A Halophilic and Osmotolerant *Azospirillumbrasilense* Strain from Algerian Soil Restores Wheat Growth under Saline Conditions. *Eng. Life Sci.*7(4): 354-360.
- [56] : Arif F. (2016). Effet du stress salin et d'osmoprotecteurs naturels sur la germination de blé dur (*Triticumdurum*) inoculé par *Pseudomonas fluorescens*. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1. Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Sétif, Algérie. 156p..
- [57] : Alem M. (2015). "Les compléments alimentaires à base d'algues". Thèse de doctorat en Médecine et de pharmacie. Université Mohammed V. Rabat, Maroc.
- [58]: Van den Hoek, C., Mann, D. G. & Jahns, H. M. (1995b). Heterokontophyta: Class Phaeophyceae (brown algae).In *Algae.An introduction to phycology* (Hoek, C. v.

d., Mann, D. G. & Jahns, H. M., eds.), pp. 165-210. Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge.

[59] : Garond Lardiere, (2004). Etude structural des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata*. université de Bretagne occidentale

[60] Kloareg, B. & Quatrano, R. S. (1988). Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* **26**, 259-315.

[61] : Markey, D. & Wilce, R. T. (1975). The ultrastructure of reproduction in the brown alga *Pyraliellalittoralis*. I. Mitosis and cytokinesis in the plurilocular gametangia. *Protoplasma* **85**, 219-241.360.

[62] : West, J. A. (1967). *Pilayellalittoralis* F. rupicola from Washington: the life history in culture. *J. Mol. Evol.* **3**, 150-153.

[63] : Article de Données d'Observations pour la Reconnaissance et l'Identification de la faune et la flore Subaquatique (DORIS)

[64] : Phillippe P et Laetitia L. (2013). Les algues brunes. Communiqué de presse Paris, 13 Aout

[65] : Kloareg B et Quatrano R.S. (1988). Structure of the cell walls of marine.

[66] : Stanford, E.C.C. Stanford. US Patent (1886), #US349,760 .

[67] : Nelson, W.L. Nelson, L.H. Cretcher. *J. Am. Chem. Soc.* (1930), 52 : 2130-2134.

[68] : J.P. Delpech, M.A. Figueres, N. Mari. Editions Eyrolles, Paris Août (2000), 16, 23, 15,17.

[69] : Spencer J, Gorin P, (1965); «Exocellular Alginic Acid From *Azotobacter Vinelandii*», *Canadian Journal of Chemistry*, 44(8882), 993–998.

[70] : Govan J, Fyfe J. A, Jarman A. T, (1981); «Short Communication Isolation Of Alginate-Producing Mutants Of *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas Putida* And *Pseudomonas Mendocina*», *Journal of General Microbiology*, 4(1977), 217–22

[71] : Donati I, (2009); «Material Properties of Alginates», In *Alginates: Biology and Applications*, éd Bernd H. A. Rehm, (pp. 2–24,).

[72] : Evans L.R. & A. Linker. 1973. Production and characterisation of the slime polysaccharide of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology*, 116, 915-924.

[73] : Mirshafiey A, Rehm B, (2009); «Alginate And Its Comonomer Mannuronic Acid : Medical Relevance As Drugs», In *Alginates: Biology and Applications*, éd Bernd H. A. Rehm, (pp.230–231).

[74] : Vincent E, (2010); «Les Alginates Et Leurs Applications En Pharmacie Et En Ingénierie», Thèse de Doctorat En Pharmacie, Université Henri Poincaré–Nancy 1.

- [75]: Haug A, Larsen B, Smidsrød O, (1966); «A Study Of The Constitution Of Alginic Acid By Partial Acid Hydrolysis», *ActaChemicaScandinavica*, 20, 183–190.
- [76]: Draget K. I, Smidsrød O, (2005); «Alginates From Algae».In *Polysaccharides and Polyimides in The Food Industry Properties Production and Patents*, éd A. Steinbuchel and S.K Rhee (pp. 1—30).
- [77]: Salisu A, Naim A. A, Sanagi M. M,(2013); «Chemical Modification Of Marine Polysaccharide (Alginate) By Free-Radical Graft Copolymerization — A Short Review», *Iosr Journal of Applied Chemistry*, 4(3), 39–44.)
- [78] : Palluault V, (2010); « Nouveaux Traitements De Surface Respectueux De L'environnement Par Des Gels Polymères Réticulables», Thèse de Doctorat En Polymères, Université de Bordeaux I.
- [79] : Mokrani N, (2013); «Preparation Et Etude Du Comportement De Membranes Biopolymeres Alginate De Sodium/Chitosane», Thèse de Magister En Génie de Polymères, Université Mohamed bougara–boumerdes.
- [80]: L.A. Bashford, R.S. Thomas & F.N.(1950) Woodman. *Journal of the Society of Chemical Industry.* , 69: 337-343.
- [81]: R. Pérez, R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O.(1992) Barbaroux. Editions IFREMER .
- [82] : Vauchel P, (2007); «Optimisation De Procédés Innovants Pour L'obtention De Phycocolloïdes», Thèse de Doctorat En Mécanique, Thermique et Génie Civil, Université de Nantes.
- [83] : Perez R , Kaas R, Campello F, Arbault S, (1992); « La Culture Des Algues Marines Dans Le Monde» ,éd Pascale Pessey-Martineau, (pp.28-55).
- [84] : Kloareg B. & R.S. Quatrano. (1988). Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides. *Oceanography and Marine Biology. An Annual Review*, 26, 259-315.
- [85]: A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød. *Acta Chem. Scand.* (1967), 21: 2859-2870.
- [86]: Carturan G., Campostrini R., Tognana L., Boninsegna S., Dal Toso R. & Dal Monte R.(2006). Gas-phase silicon alkoxide reactivity vs. Na-alginate droplets for conjugation of Alginate and sol-gel technologies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 37, 69-77.
- [87] : Javad Keramat, Roya Abka Khajouei, Nasser Hamdami , Alina-Violeta Ursu et al . (2018).Extraction and characterization of an alginate from the Iranian brown seaweed *Nizimuddinia zanardini*. *International Journal of Biological Macromolecules* 118 ,1073–1081
- [88]: M.R. Torres, A.P.A. Sousa, E.A.T. Silva Filho, D.F. Melo, J.P.A. Feitosa, R.C.M. Paula, M.G.S. Lima,(2007) Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil, *Carbohydr. Res.* 342, 2067–2074.

- [89]: B.J. Wang, S.J. Won, Z.R. Yu, C.L. Su, (2005). Free radical scavenging and apoptotic effects of *Cordyceps sinensis* fractionated by supercritical carbon dioxide, *Food Chem. Toxicol.* 43, 543–552.
- [90]: Adel Faïdi, Mohamed Ali Lassoueda, Mohamed El Hédi Becheikh, Mouna Touati, Jean-François Stumbé, Farhat Farhat. (2019). Application of sodium alginate extracted from a Tunisian brown *algae Padina pavonica* for essential oil encapsulation: Microspheres preparation, characterization and in vitro release study. *International Journal of Biological Macromolecules* 136, 386–394.
- [91]: Mohamed Fertah, Ahmed Belfkira, El montassir Dahmane, Moha Taourirte, Francois Brouillette.(2017). Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S3707–S3714
- [92]: Calumpang, P.H., Maypa, P.A., Magbanua, M., (1999). *Hydrobiologia* 398, 211–215.
- [93]: Klock, G., Pfeffermann, A., Ryser, C., Grohn, P., Kuttler, B., Hahn, H.-J., Zimmermann, U.,. *Biomaterials* 18, 707–713.
- [94]: Dusseault, J., Tam, S.K., Menard, M., Polizu, S., Jourdan, G., Yahia, L., Halle, J.P., (2006). *J. Biomed. Mater. Res., Part A* 76A, 243–251.
- [95]: Mathlouthi, M., Koenig, J.L., (1986). *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 44, 7–66.
- [96]: Tulchinsky, V.M., Zurabyan, Z.E., Asankoshoev, K.A., Kogan, G.A., Khorlin, A.Y., (1976). *Carbohydr. Res.* 51, 1–8.
- [97]: Huggins, M.L., *J. Am. Chem. Soc.* (1942).64, 2716–2720.
- [98]: Ivana Lourenço de Mello Ferreira, Marcia Parente Melo da Costa, Marcia Cerqueira Delpech. (2017). Evaluation of single-point equations to determine intrinsic viscosity of sodium alginate and chitosan with high deacetylation degree. *Polymer Testing* 63 427-433

