

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

Extraction et caractérisation d'un biopolymère
Alginate de Sodium

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par :

GHOUAFRIA Imene
KADDECHE Besma

Sous la direction de :

Dr A. R. NADJI

Co-direction de :

Dr. N. BENGOURNA

Juin 2018

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



18/3777

Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

Extraction et caractérisation d'un biopolymère Alginate de Sodium

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par :

**GHOUAFRIA Imene
KADDECHE Besma**

Sous la direction de :

Dr A. R. NADJI

Co-direction de :

Dr. N. BENGOURNA

Juin 2018

REMERCIEMENTS

Il est de coutume d'avoir une page de remerciement dans tout mémoire que l'on écrit ...mais qui vais-je donc pouvoir remercier ?

Après réflexion nous avons trouvé quelques personnes; qu'il nous tiens à cœur de remercier plus particulièrement.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu qui nous a donné le pouvoir et la volonté pendant 18 ans consécutives jusqu'à ce jour de fin d'études, tout en lui demandant de nous apporter d'avantage pour en continuer.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères pour nos encadreur « **Dr. Aïda Nadji et Dr. Nadjette Bengourna** » qui par leur disponibilité, leur expérience et leur conseil pertinents, nous ont encadré tout au long de ce travail. Ainsi que par leur générosité nous ont offert pas mal d'avantages indispensables à l'élaboration du thème que nous avons traité.

Nous avons réalisé notre travail au sein du laboratoire de matériaux à l'université de Guelma. Nous tenons aussi à remercier **Monsieur Amar Nemouchi** et Mme **Zohra Bchichi** et Mme **Issalhi leïla**, ingénieures de Laboratoire.

Sans oublier tout le personnel enseignant et administratif du département du de Génie des procédé de l'université 08 Mai 1945 Guelma.

Enfin nous remercions tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

J'aimerais bien dédier ce modeste travail qui concrétise tous mes efforts fournis ces dernières années :

A mes chers parents « Sebti et Fatima » pour leur affection et leur soutien moral qui m'ont beaucoup aidé tout au long de ma vie, notamment dans mon parcours universitaire

A mon frère Youcef et ma sœur Sabrina qui ont toujours manifesté un grand intérêt pour mes études

A mes cousines : Samiha, Nabila, Djouhaina et Saif el islam.

A ma grande famille

A mes très chers amis : Loubna, Basma, Alia, Djanat, Chaima, Imane, et Zahro

A tous mes camarades de la promotion 2018 avec qui j'ai passé de merveilleuses années.

IMANE

Dédicaces

Je dédie cet humble travail

A ma très chers «mère » pour son sacrifice

Et son dévouement pour notre bonheur

A mon « père » et mes frères

Et à toute la famille

Aussi je dédie ce mémoire :

A tous mes amis, mes connaissances et
compagnons

de parcours

A tous mes enseignants.

A tous ceux

BESMA

SOMMAIRE

Liste des abréviations	i
Liste des tableaux	ii
Liste des figures	iii
Liste des photographies	iv

Introduction générale	1
------------------------------	---

Chapitre I :

Généralités sur les biopolymères

A. Les biopolymères

I.1. Introduction	3
I.2. Définitions	3
I.3. Types des biopolymères	3
I.3.1. Polymères pétrochimiques	3
I.3.2. Polymères biosourcées	4
I.4. Différentes familles de biopolymères	5
I.4.1. biopolymères d'origine bactérienne	5
I.4.2. Biopolymères synthétiques	5
I.4.3. Biopolymères d'origines végétale et animale	6
I.4.3.1. Polysaccharides	6
a) Cellulose	6
b) Amidon	7
c) Pectine	8
d) Chitine	8
e) Chitosane	8
I.4.3.2. Protéines	9
I.5. Propriétés des biopolymères	9
I.5.1. Biodégradabilité	9
I.5.2. Perméabilité à la vapeur d'eau	9

B. Les algues : Source de biopolymères

I.1. Introduction	11
I.2. Définition des algues	11
I.3. Bases de la classification des grandes lignées d'algues	11
I.4. Grands groupes des algues marines	11
I.4.1. Algues rouges (Rhodophycées)	12
I.4.2. Algues bleues (Cyanobactéries)	12

I.4.3. Algues vertes (Chlorophycées)	12
I.4.4. Algues brunes (Phéophycées)	12
I.5. Composition des algues	12
I.5.1. Eau	12
I.5.2. Fraction minérale	12
I.5.3. Protéines	13
I.5.4. Vitamines	13
I.5.5. Lipides	13
I.5.6. Polyphénols	13
I.5.7. Pigments	13
I.5.8. Polysaccharides	14
I.6. Applications des algues et leurs développements futurs	14
I.6.1. Applications en alimentation	14
a) Alimentation animale	14
b) Alimentation humaine	14
I.6.2. Agriculture	15
I.6.3. Domaine pharmaceutique et médical	15
I.6.4. Industries chimiques	15
I.6.5. Cosmétologie	15
I.6.6. Traitement des eaux usées	16
I.6.7. Batterie aux algues	16
I.6.8. Biocarburant	16
I.6.9. Matières premières pour l'extraction des biopolymères polysaccharides	16
I.7. Biopolymères algales	17
I.7.1. Agars	17
I.7.2. Carraghénanes	17
I.8. Conclusion	18

Chapitre II:

Biopolymère étudié-alginate

II.1. Introduction	19
II.2. Historique	19
II.3. Composition chimique de l'alginate	19
II.4. Sources de l'alginate	20
II.5. Propriétés des alginates	21
II.5.1. Propriétés chimiques	21
II.5.1.1. Masses molaires moyennes	21
II.5.1.2. Rapport M/G	21
II.5.2. Propriétés Physiques	21
II.5.2.1. Stabilité	21
II.5.2.2. Solubilité	22
II.5.2.3. Gélification	22
II.6. Application de l'alginate	23
II.6.1. Industrie alimentaire	23
II.6.2. Industrie textile	23

II.6.3. Industrie papetière	23
II.6.4. Dans le domaine médical (médecine-pharmacie)	24
a) Empreintes dentaires	24
b) Couches culottes	24
c) Excipient de médicaments	24
d) Pansements et compresses	24
e) Médicament contre le reflux gastro-oesophagien (RGO)	25
II.6.5. Électrodes de soudure	26
II.6.6. Traitement des eaux usées	26
II.6.7. Atout contre le feu	26
II.6.8. Stabilisateur des bordures d'autoroutes	26
II.6.9. Ingrédient dans la cuisine moderne	26
II.6.10. Céramique	27
II.6.11. Latex	27
II.6.12. Applications dans les techniques de moulage	27
II.6.13. Autres emplois	28
II.7. Conclusion	29

Chapitre III:

Etude botanique d'une algue brune du genre *Cystoseira*

III.1. Introduction	30
III.2. Présentation du genre <i>Cystoseira</i>	30
III.3. Origines	30
III.4. Critères d'identification	31
III.5. Morphologie	31
III.6. Description	32
III.7. Peuplement des <i>Cystoseires</i> en méditerranée	32
III.8. Rôle écologique	32
III.9. Biotope des Algues du genre <i>Cystoseira</i>	33
III.10. Forêts de <i>Cystoseires</i> des côtes Algériennes	33
III.10.1. <i>Cystoseira amentacea</i> var. <i>stricta</i>	33
III.10.2. <i>Cystoseira zosteroides</i>	34
III.10.3. <i>Cystoseira spinosa</i> Sauvageau	34
III.11. Présentation de l'espèce étudiée - <i>Cystoseira sedoides</i>	35
III.11.1. Position systématique	35
III.11.2. Description des principales caractéristiques nécessaires à l'identification	36
III.11.3. Distribution géographique	37
III.12. Conclusion	37

Chapitre IV :

Techniques et méthodes expérimentales

IV.1. Introduction	38
IV.2. Matériels et méthodes	38
IV.2.1. Matière première	38

IV.2.2. Verrerie et petit matériel	39
IV.2.3. Appareillage	39
IV.2.4. Solvants et réactifs	39
IV.2.5. Procédure d'extraction et purification des alginates à partir de l'algue	40
IV.3. Détermination du rendement d'extraction	43
IV.4. Détermination du taux d'humidité TH (%)	43
IV.5. Techniques de caractérisation	44
IV.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)	44
IV.5.2. Caractérisation thermique	45
a) Analyse thermogravimétrique(ATG)	45
b) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	46
IV.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	46

Chapitre V:

Résultats et discussion

V.1. Introduction	48
V.2. Taux d'humidité et rendement	48
V.3. Spectroscopie infrarouge FTIR	49
V.4. Comportement thermique	50
V.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	52

Conclusion générale

Bibliographie

Annexe

Résumé

Liste des abréviations

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ATG	Analyse thermique gravimétrique
ATR	Réflexion totale atténuée
AS	Algue sèche
CMC	Carboxyméthyl Cellulose
DSC	Calorimétrie à balayage différentielle
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
G	Guluronique
M	Mannuronique
MEB	Microscopie électronique à balayage
NaAlg	Alginate de sodium
PA	Polyamide
PCL	Polycaprolactone
PDS	Polydioxanone
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PHA	Poly (Hydroxy Alkanoate)
PHB	Poly (Hydroxy Butyrate)
PHV	Poly (Hydroxy Valérate)
PLA	Poly (acide lactique)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RGO	Reflux gastro-oesophagien
UIPAC	Union international de chimie pure et appliquée

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Applications médicales de quelques biomatériaux celluloses.....	4
Tableau I.2:	Pourcentage de matière minérale dans la masse sèche des algues vertes, rouges.....	13
Tableau II.1:	Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications.....	28
Tableau III.1:	Les Cystoseires de la méditerranée.....	32
Tableau III.2:	Paramètres identifiant l'espèce étudiée.....	35
Tableau III.3:	Classification taxonomique.....	35
Tableau III.4 :	Autres paramètres de la <i>Cystoseira sedoides</i>	35
Tableau IV.1:	Produits chimiques utilisés.....	40
Tableau V.1:	Taux d'humidité TH et rendement R de l'extraction.	48
Tableau V.2:	Principales bandes d'adsorption d'alginate.....	49

Liste des figures

Figure I.1 :	Structure chimique du Xanthane.....	5
Figure I.2 :	Structure chimique de Poly Acide Lactique(PLA).....	6
Figure I.3 :	Structure chimique de la cellulose.....	6
Figure I.4 :	Structure de la cellobiose.....	7
Figure I.5 :	Structure moléculaire de l'amylose et amylopectine.....	7
Figure I.6 :	Structure moléculaire du motif monomérique des pectines.....	8
Figure I.7 :	Structure moléculaire du motif monomérique de la chitine.....	8
Figure I.8 :	Représentation des Enchaînement des fonctions amides des protéines	9
Figure I.9 :	Structure de l'agarose et de l'agaropectine.....	17
Figure I.10 :	Structure de carraghénane.....	18
Figure II.1 :	Présentation d'une structure d'alginate.....	20
Figure II.2 :	Structure de la paroi cellulaire des algues brunes.....	20
Figure II.3 :	Mécanisme de gélification des alginates.....	22
Figure III.1:	Organisation d'un thalle de cystoseire.....	31
Figure III.2:	<i>Cystoseira zosteroides</i>	34
Figure III.3:	<i>Cystoseira sedoides</i>	36
Figure III.4:	Distribution de la <i>Cystoseira sedoides</i> dans la méditerranée.....	37
Figure V.1:	Spectre infrarouge de NaAlg.....	49
Figure V.2:	Thermogramme ATG-DSC de NaAlg.....	50
Figure V.3:	Pertes de masse associées à la thermogravimétrie TG.....	51
Figure V.4:	Cliché du microscope électronique à balayage MEB du NaAlg.....	52

Liste des photographies

Photographie II.1 :	Pâte à papier d'alginate.....	23
Photographie II.2 :	Empreintes dentaires à base d'alginate.....	24
Photographie II.3 :	Compresses stériles d'alginate.....	25
Photographie II.4 :	Médicament anti-reflux à base d'alginate.....	25
Photographie II.5 :	Billes d'alginate contenant un colorant vert ainsi qu'un arôme pour la cuisine moléculaire.....	27
Photographie II.6 :	Moulage de visage réalisé avec de l'alginate.....	27
Photographie III.1:	<i>Cystoseira amentacea var. stricta</i> récoltée à Ain Defla.....	34
photographie IV.1:	L'algue <i>C.sedoides</i>	38
photographie IV.2:	L'algue en après séchage.....	40
photographie IV.3:	L'algue en poudre.....	40
photographie IV.4:	Extrait dans dans HCl après étape de formolation.....	41
photographie IV.5:	Etape de carbonatation.....	41
photographie IV.6:	Précipité recueilli par filtration après réglage du pH.....	42
photographie IV.7:	L'algue demi-purifiée.....	42
photographie IV.8:	L'algine purifiée.....	42
photographie IV.9:	Spectromètre FTIR SHIMADZU.....	44
photographie IV.10:	Appareil ATG-DSC NETZSCH STA 449F3.....	45
Photographie IV.11 :	Appareil du MEB	47

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux polymères sont élaborés à partir du pétrole. Mais l'utilisation de ces matériaux en industrie a des conséquences sur l'environnement. Il n'en reste pas moins que ce même siècle a été marqué par un nombre trop important d'accidents et de catastrophes parmi ceux qui ont été les plus dramatiques, on peut citer ; l'émission de dioxine à Seveso en 1976, de gaz toxique à Bhopal en 1984, les explosions de nitrate d'ammonium à Oppau en 1921 et à Toulouse en 2001. Les risques chroniques et diffus sont aussi à l'origine de désastres immédiats ou différés : formation du trou d'ozone, pluies acides, contamination de l'eau à Minamata de 1932 à 1968, et incendie de Sandoz, en Suisse, responsable d'une forte pollution du Rhin en 1986.

C'est alors qu'apparut le concept de développement durable accompagné d'un véritable engouement de la part de certains chercheurs pour l'utilisation de matériaux écologiques, de matières premières renouvelables de nature très variée, qui présentent souvent des caractéristiques intéressantes et préservent la santé et l'environnement, allant ainsi vers une chimie verte.

Cependant, pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des biopolymères ; il faut user de la très grande diversité des biopolymères, parmi lesquels se trouve la famille des polysaccharides tels que l'alginate de sodium issu d'une algue marine. Ce biopolymère constitue une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car il possède des propriétés physicochimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, agriculture, pharmaceutique, électronique et biomédical.

Dans le même contexte, nous avons réalisé notre travail au sein du laboratoire de matériaux à l'université de Guelma. Nous y avons fait l'extraction d'un polymère naturel à base d'une matière première naturelle renouvelable ; l'algue marine *C. Sedoides*.

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une étude bibliographique, organisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les biopolymères, des biopolymères ; types, origines, compositions et applications dans différents domaines.
- Le deuxième chapitre traite des détails sur le biopolymère étudié –alginate ; sa structure, source, propriétés physicochimiques, et ses applications.
- Le troisième chapitre, présente l'algue brune du genre *Cystoseira*, avec description de sa morphologie, ses différentes parties, sa répartition géographique avec peuplement et critère d'identification de ses forêts sur les côtes Algériennes, Il porte aussi sur le rôle écologique et biotope.

2. Une étude expérimentale, organisée en deux chapitres :

- Le quatrième, consacré aux produits utilisés, méthodes expérimentales de synthèse, et les différentes techniques de caractérisations employées.
- Le cinquième chapitre illustre les résultats obtenus, leurs interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale, résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de master avec quelques perspectives pour les études futures.

A. Biopolymères

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous présenterons une revue de la littérature, sur la description des polymères naturels et des biomatériaux par leurs utilisations et leurs intérêts par des scientifiques et industriels dans le développement de nouvelles ressources d'énergie et aussi de nouveaux matériaux. Il porte aussi sur une étude bibliographique concernant les différentes familles et origines de biopolymères avec leurs compositions et applications dans différents domaines.

I.2. Définitions

Selon l'UIPAC (Union International de Chimie Pure et Appliquée), les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADGMF (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [1].

I.3. Types des biopolymères

Les polymères sont très fréquemment utilisés pour des applications médicales. Leurs propriétés de biocompatibilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les polymères utilisés en tant que biomatériaux peuvent être répartis en deux groupes selon leur origine pétrochimique ou biosourcée.

I.3.1. Polymères pétrochimiques

Le polyéthylène (PE), le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont des polymères synthétiques hydrophobes et non biodégradables utilisés dans le domaine médical, pour leurs propriétés mécaniques adaptées à ce domaine. Leurs applications principales sont les sutures et les implants vasculaires. Parmi les biomatériaux

pétrochimiques, il existe également des polymères pétrochimiques dégradables, comme par exemple le polycaprolactone (PCL) et le polydioxanone (PDS).

De nombreux biopolymères peuvent donc être obtenus à partir de ressources fossiles. Cependant, ils présentent parfois l'inconvénient de ne pas satisfaire aux besoins de certaines applications médicales, notamment à cause de leur rigidité. C'est pourquoi des scientifiques tentent de trouver des alternatives parmi lesquelles ; l'utilisation de ressources dites renouvelables semble être l'une des voies les plus prometteuses [2].

1.3.2. Polymères biosourcées

Depuis quelques années, les polymères d'origine pétrochimique sont de plus en plus souvent remplacés par des polymères d'origine naturelle végétale ou animale. A titre d'exemple, la chitine, la gélatine ou le collagène sont parfois utilisés en tant que biomatériaux. Cependant, leurs applications restent limitées à cause des risques potentiels dus à leur origine, comme par exemple des risques viraux. Des traitements sont alors proposés pour éliminer ces risques, mais ils altèrent parfois ces matériaux d'origine naturelle et réduisent ainsi leur intérêt. C'est la raison pour laquelle un intérêt croissant s'est porté sur les polymères d'origine végétale. Des biomatériaux à base d'amidon ou de cellulose sont ainsi utilisés en tant qu'implants ou pour des traitements spécifiques [3].

Tableau I.1 : Applications médicales de quelques biomatériaux cellulosiques.

Biomatériau cellulosique	Application
Cellulose bactérienne / microbienne	- Dermatologie - Implants - Fil de suture
Membrane cellulosique (cellulose régénérée, acétate de cellulose)	Traitement rénal
Acétate, propanoate, acétate-butyrates de cellulose	Membrane
Acétate-butyrates de cellulose	Encapsulation

D'autres polymères obtenus à partir de la biomasse, tels que les polylactides (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont utilisés pour des implants médicaux. La majorité de ces matériaux sont hydrophiles. Cependant, cette propriété peut être un inconvénient pour l'utilisation d'un dispositif médical qui doit être retiré par la suite, puisqu'un biomatériau hydrophile a tendance à coller aux tissus.

De plus, le caractère hydrophile du biomatériau peut entraîner une dégradation rapide dans certains milieux ce qui n'est pas toujours la finalité recherchée, particulièrement lors du comblement

permanent d'une cavité. Par ailleurs, l'utilisation de certains biomatériaux, comme par exemple le PLA, est parfois problématique à cause de ses faibles propriétés mécaniques, et surtout des risques de réactions inflammatoires dues à la libération d'acides lors de la dégradation du polymère.

Les autres polymères biosourcés, comme la cellulose et ses dérivés, ne présentent pas ce relargage acide, et se révèlent par ailleurs être des biomatériaux compatibles avec les tissus durs ou mous [3].

I.4. Différentes familles de biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

I.4.1. Biopolymères d'origine bactérienne

Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PIIA), le polyhydroxybutyrate (PIIB), l'hydroxyl-valérate (PIIV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane (Figure I.1) [4].

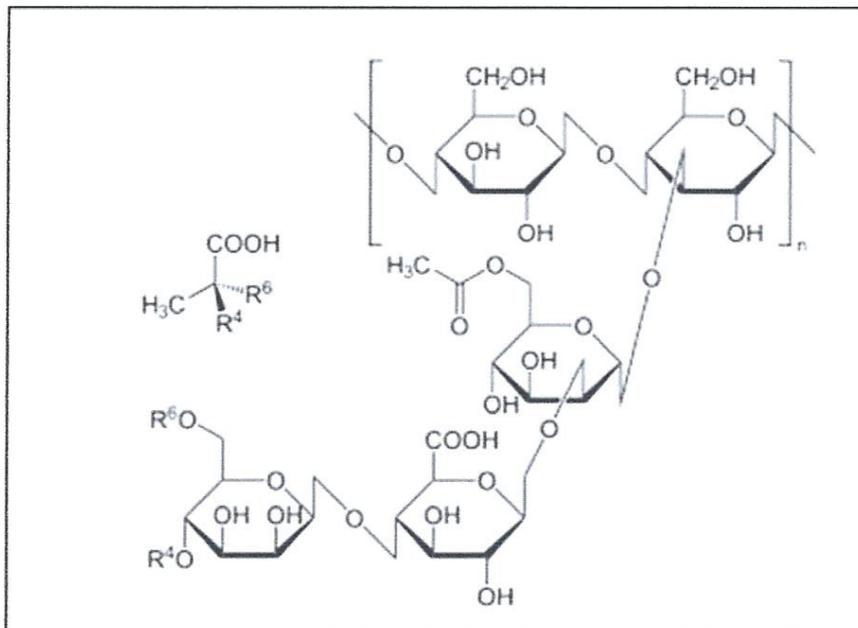


Figure I.1 : Structure chimique du Xanthane.

I.4.2. Biopolymères synthétiques

Ils sont obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimiosynthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est

le PLA (Poly Acide Lactique) (Figure I.2). Le monomère (exclusivement l'acide lactique) nécessaire à la synthèse du PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables [1].

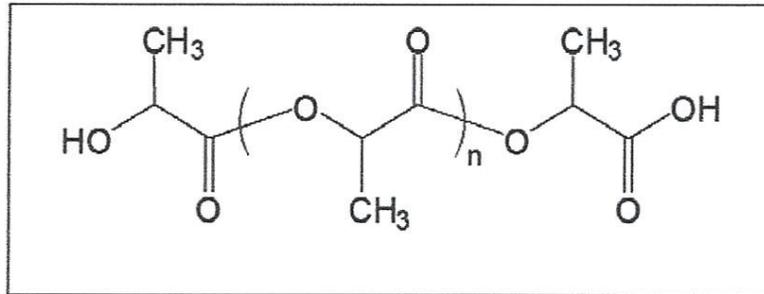


Figure I.2 : Structure chimique de Poly Acide Lactique (PLA).

I.4.3. Biopolymères d'origine végétales et animales.

I.4.3.1. Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane [1].

a) Cellulose

La cellulose est le biopolymère naturel le plus abondant. C'est le constituant principal des différentes fibres naturelles comme le coton. Sa formule brute $(C_6(H_2O)_5)_n$.

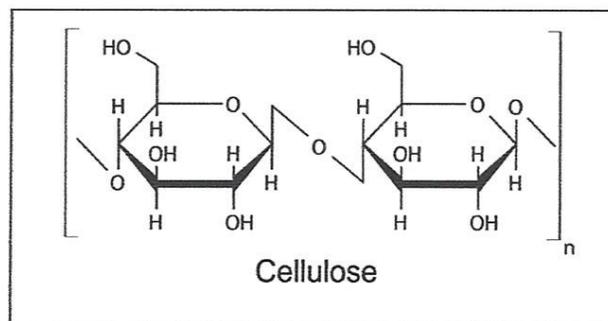


Figure I.3: Structure chimique de la cellulose.

La structure de la cellulose d'un point de vue chimique, se décrit comme un homo-polysaccharide linéaire formé par la répétition d'unités β -D-glucanes liées entre elles par des liaisons osidiques de type β (1 \rightarrow 4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux monomères de glucose (l'un droit, l'autre renversé), est appelée cellobiose (Figure I.4) [5].

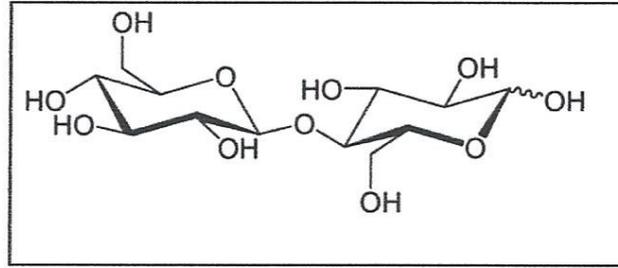


Figure I.4 : Structure de la cellobiose.

b) Amidon

L'amidon produit par les plantes est une combinaison de deux polysaccharides appelés amylopectine et α -amylose. L'amylopectine est un polymère ramifié, pratiquement insoluble dans l'eau, dont la chaîne principale, constituée de résidus glucose liés en α -(1 \rightarrow 4) (**Figure I.5**), porte des embranchements du type α -(1 \rightarrow 6) tous les 24-30 résidus. L' α -amylose est composée de chaînes non ramifiées de 200 à 300 résidus glucose liés en α -(1 \rightarrow 4) [4].

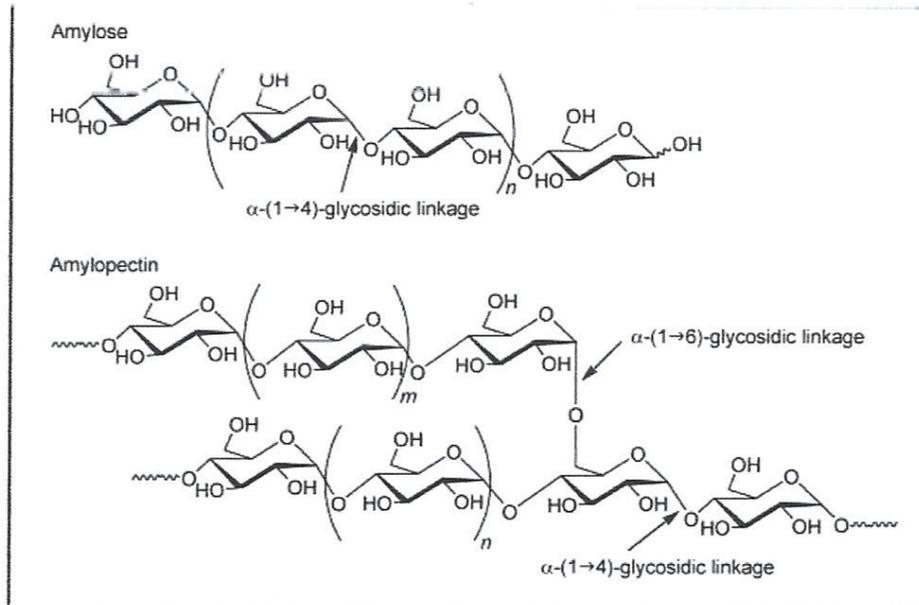


Figure I.5 : Structure moléculaire de l'amylose et amylopectine.

c) Pectine

Les pectines sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures (**figure I.6**). La pectine est généralement extraite à partir de sous-produits de fabrication de jus de citron et de pomme [5].

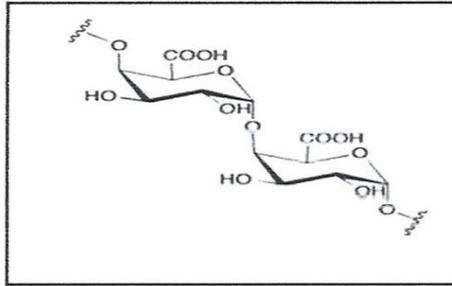


Figure I.6: Structure moléculaire du motif monomérique des pectines.

d) Chitine

La chitine est un homopolymère de *N*-acétylglucosamines reliées en $\beta(1\rightarrow4)$ (**Figure I.7**). Ses propriétés sont similaires à celles de la cellulose. Elle constitue la trame des carapaces des insectes et des crustacés. On la retrouve également dans la paroi des champignons. Elle est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés [6].

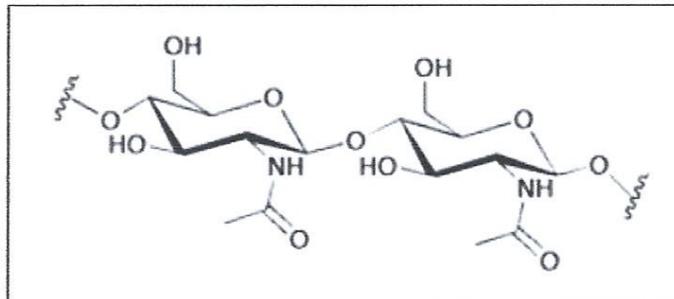


Figure I.7 : Structure moléculaire du motif monomérique de la chitine.

e) Chitosane

Le chitosane est le principal biopolymère dérivé de la chitine (copolymère de *N*-acetyl-*D*-glucosamine et *N*-*D*-glucosamine, unis par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$) [7].

I.4.3.2. Protéines

Les protéines sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux, etc. Elles participent aussi aux différents processus de la vie : transport de l'oxygène respiratoire, déterminisme génétique, système de défense immunologique. Ce sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique qui résulte de la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième (**figure I.8**). Les protéines telles que la caséine du lait ou encore le gluten de blé sont très utilisées en tant que biopolymères [1].

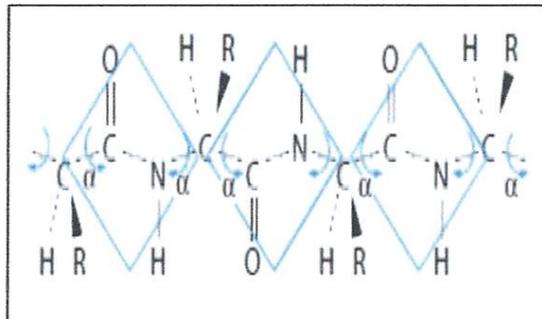


Figure I.8 : Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines.

I.5. Propriétés des biopolymères

I.5.1. 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 CO₂ et de l'eau. À 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 [8].

I.5.2. 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 ont une forte réactivité avec l'eau par

formation de ponts hydrogènes; 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 exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. 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. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [8].

B. Les algues : Source de biopolymères

I.1. Introduction

L'environnement marin est un écosystème unique par la diversité des organismes qu'il abrite. Parmi ses organismes, les algues font preuve d'une incroyable richesse [9].

I.2. 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 et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur, mais elles ont toutes des caractères communs. 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. D'autres au contraire supportent dans les eaux des sources thermales des températures élevées (algues thermophiles). Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal [10].

I.3. Bases de la classification des grandes lignées d'algues

De nombreux critères écologiques, physiologiques ou biochimiques interviennent dans la phylogénie des algues comme les structures cellulaires, le mode de nutrition, l'habitat ou même la nature et la localisation des pigments et glucanes de réserve. Malgré une extrême diversité et complexité structurale, tant d'un point de vue macroscopique que microscopique, les algues peuvent néanmoins être classées en une dizaine d'embranchements (selon des critères basés sur leurs compositions pigmentaires, leurs polysaccharides de réserve ou des caractéristiques structurales) [9].

I.4. Grands groupes des algues marines

En général, les algues regroupent quatre groupes qui sont différenciés par rapport à la couleur, chaque groupe contient des classes, et chaque classe contient des centaines d'espèces [9].

I.4.1. Algues rouges (Rhodophycées)

Les rhodophytes ou algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastes roses dans lesquels un pigment rouge, la phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles. La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines [9]

I.4.2. Algues bleues (Cyanobactéries)

Les cyanobactéries ou les algues bleues sont constituées des colonies de taille, de forme et de couleur très variables. Comme les algues rouges, elles possèdent des pigments surnuméraires bleus (Phycocyanines) et rouges (Phycoérythrines) qui masquent la chlorophylle a [9].

I.4.3. Algues vertes (Chlorophycées)

Elles sont de formes très variées, uni- ou pluricellulaires. Leurs plastes sont colorés en vert par les chlorophylles a et b, auxquelles sont associés des carotènes et des xanthophylles [9].

I.4.4. Algues brunes (Phéophycées)

La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment xanthophylle, la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que le bêta-carotène) [9].

I.5. Composition des algues

I.5.1. Eau

Elles sont constituées à 90% d'eau, contenue essentiellement dans la vacuole de la cellule, ainsi que dans le cytoplasme et la paroi cellulaire [11].

I.5.2. Fraction minérale

Les algues puisent dans la mer une richesse incomparable d'éléments minéraux très variés. La teneur en minéraux varie entre 8 et 40% (**tableau I.2**). Cette fraction minérale offre d'abord une grande diversité : macroéléments comme le sodium, calcium, magnésium, potassium, chlore, soufre, phosphore, mais également oligoéléments tels que l'iode, le fer, le zinc, le cuivre, le sélénium, le molybdène, ainsi que bien d'autres oligoéléments comme le fluor, le manganèse, le bore et le nickel [9].

Tableau I.2: Pourcentage de matière minérale dans la masse sèche des algues vertes, rouges et brunes.

Algues	Pourcentage de matière minérale dans la masse sèche
Algues vertes	6 à 30 %
Algue rouges	12 à 36 %
Algues brunes	15 à 36 %

I.5.3. Protéines

La teneur en protéines des algues marines varie fortement entre les espèces et dépend des saisons et des conditions environnementales [9].

I.5.4. Vitamines

Les algues sont également très riches en vitamines (A, B, B2, B3, B6, B12, C, D, E, K, PP) mais leur teneur est fonction des saisons [9].

I.5.5. Lipides

La teneur lipidique est très faible et varie de 1 à 3% de la matière sèche. Du point de vue qualitatif, les lipides des algues diffèrent de ceux des végétaux terrestres. Sur la côte française, se trouve une algue *Ascophyllum nodosum* qui peut en contenir jusqu'à 5% [9].

I.5.6. Polyphénols

Certaines algues marines contiennent des polyphénols appelés aussi phlorotannins. Ces derniers constituent un groupe très hétérogène de molécules selon leur structure et leur degré de polymérisation, fournissant ainsi une grande variété d'activités biologiques potentielles. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées dans les algues brunes et varient entre 5 et 15% du poids sec [9].

I.5.7. Pigments

La couleur des algues est due aux pigments qu'elles contiennent ou ne contiennent pas. Ainsi on peut découvrir des algues vertes, rouges, roses, jaunes, brunes, oranges, noires, des grises voire même des blanches, des violettes et des bleues. Certaines algues parasitent d'autres espèces et nous apparaissent blanches. Mais la majorité des algues possède des pigments qui les colorent [11].

I.5.8. Polysaccharides

Les algues constituent des sources importantes de polysaccharides de (33 à 61%) ayant des structures variées et originales, différentes des fibres des végétaux terrestres.

- Les polysaccharides solubles des algues rouges sont les agars, carraghénanes, xylanes.
- Les polysaccharides solubles, des algues brunes sont les laminaranes, alginates et fucanes.
- Les polysaccharides solubles des algues vertes sont constitués par les ulvanes [9].

I.6. Applications des algues et leurs développements futurs

I.6.1. Applications en alimentation

a) Alimentation animale

Aujourd'hui, la disponibilité de macroalgues pour animaux s'est accentuée avec la production de farines. Les macroalgues utilisées en alimentation comme *Ascophyllum nodosum* et *Laminaria digitata* fraîchement coupées, sont broyées en fines particules et séchées. Leur analyse a montré qu'elles contenaient des quantités importantes de minéraux, vitamines et oligo-éléments, qui sont des éléments essentiels requis pour les mammifères à de petites quantités tels que le fer, le zinc, cobalt, chrome, molybdène, nickel, fluor et iode.

Les avantages des algues en alimentation animale sont :

- Augmentent la teneur en iode des volailles et des œufs.
- Augmentent la production laitière chez les vaches de 6,8% à 13%.
- Les brebis nourries aux macroalgues maintiennent leur poids beaucoup mieux durant la période hivernale et donnent une plus grande production de laine.
- Stimulent le système immunitaire de certains animaux [9].

b) Alimentation humaine

Les algues sont consommées en Asie depuis l'aube de l'humanité. En Occident, cette consommation directe d'algues est plus marginale et plus récente. Elles ont été récemment approuvées pour une consommation humaine (comme légumes et condiments), ouvrant ainsi de nouvelles opportunités pour l'industrie agro-alimentaire [9].

I.6.2. Agriculture

Depuis longtemps les populations littorales fertilisaient leurs terres à l'aide macroalgues surtout avec les grandes algues brunes qui sont recueillies généralement au niveau des plages, puis lavées et coupées. Les effets des macroalgues comme fertilisants diffèrent selon l'algue utilisée. En général, ce n'est pas dû seulement aux composants chimiques de l'algue et à sa valeur nutritionnelle, mais aussi aux propriétés physiques des polysaccharides de l'algue lesquels aident à améliorer la structure du sol. L'emploi des fertilisants naturels devrait permettre une diminution de la quantité d'engrais chimiques et des traitements phytosanitaires classiques polluant le sol [9].

I.6.3. Domaine pharmaceutique et médical

Les macroalgues représentent une source de substances polymériques actives, mise en évidence par de nombreux travaux de recherche. Les potentiels thérapeutiques de certaines de ces substances sont extrêmement prometteurs notamment comme agents antimicrobiens, agents antiviraux ou pour leurs activités envers certaines pathologies comme le reflux gastro oesophagien (RGO) [12].

I.6.4. Industries chimiques

Les frustules (enveloppes externes des diatomées) siliceux, sont utilisés comme abrasifs, ou isolants phoniques ou thermiques. Les colles, peintures, résines, caoutchoucs [10]. La production de bio-alcools et de bio-méthane [13].

I.6.5. Cosmétologie

Aujourd'hui, il existe une large gamme de produits à base d'algue : on les trouve sous forme de savon, de shampoing, de pâte à raser, de rouge à lèvres, de teinture, de crème tonique, de produit de maquillage, de produit de bain pour leur action externe et en tisane par exemple pour leur action interne. Pendant longtemps l'action bénéfique des algues n'avait pas réellement été démontrée mais elle était déduite de la composition des algues. Les algues ont une excellente dermocompatibilité qui est mise à profit en thalassothérapie. En cosmétologie, on utilise aussi bien les macro- que les micro-algues qui sont une source d'actifs innovants avec un large éventail d'espèces et de molécules. Les macro-algues sont actuellement employées comme principe actif, texturant et en thalassothérapie. Tandis que les micro-algues servent d'actifs, de colorants, d'antioxydants ou encore de protection solaire [11].

I.6.6. Traitement des eaux usées

La technique dite de lagunage représente une alternative économique et efficace à des systèmes de traitement (les rejets des villes, de l'industrie, des fermes aquacoles, des entreprises agricoles). La capacité des algues à absorber les nutriments issus d'élevages piscicoles a été démontrée à partir de cultures d'algues en bassin. L'intérêt de l'utilisation des macroalgues pour le traitement des eaux usées en eau salée a été démontré dès la fin des années 70 dans des mélanges d'eau usée et d'eau de mer. De plus, la biomasse algale formée est potentiellement valorisable, notamment pour l'alimentation des poissons. Toutefois, les milieux riches en azote comme les effluents des fermes piscicoles, où les macroalgues sont utilisées comme biofiltres, peuvent augmenter leur teneur en protéines [9].

I.6.7. Batterie aux algues

Ce sont des chercheurs de l'Université d'Uppsala qui ont découvert une Algue Verte, *Aegagrophilalinaei* qui produirait une substance facilement isolable et à moindre coût susceptible d'alimenter les batteries. Ce produit non toxique, donnerait des batteries aussi flexibles et minces que celles au lithium qui sont les plus utilisées aujourd'hui [11].

I.6.8. Biocarburant

Le principe utilisé est celui de la photosynthèse : les algues en présence de lumière solaire, d'eau et de CO₂ donnent de l'oxygène et augmentent leur croissance. Ce biocarburant est produit par des microalgues qui peuvent être cultivées de deux façons différentes. On distingue donc le procédé dit « intensif » où les microalgues croissent dans des photobioréacteurs fermés (production tubulaire ou à colonne verticale) où les paramètres physico-chimiques sont contrôlés. Le deuxième procédé dit « extensif » se déroule dans des bassins ouverts en extérieur de type « champ de course » (raceway) pour une profondeur de quelques dizaines de centimètres. C'est le système le plus utilisé aujourd'hui pour la production de biomasse [11].

I.6.9. Matières premières pour l'extraction des biopolymères polysaccharides

Les polysaccharides extraits d'algues rouges, représentés par les agars et carraghénanes, sont des phycocolloïdes utilisés pour leur pouvoir gélifiant. Les algues brunes, et en particulier les laminaires, sont riches en alginates. Les carraghénanes, les alginates et agars sont des hydrococolloïdes ayant des propriétés gélifiantes, stabilisantes et épaississantes qui entrent dans la composition de très

nombreux produits cosmétiques et alimentaires et sont commercialisés en tant qu'additif codé E400-E407 [12].

I.7. Biopolymères algales

I.7.1. Agars

L'agar-agar est constitué de deux types de polymères (longues molécules formées en attachant un grand nombre d'une ou plusieurs petites molécules l'une après l'autre) constitués de carbohydrates (c'est-à-dire des sucres, au sens où la chimie l'entend) l'un l'agarose, polymère qui ne possède pas de charges, l'autre composant, l'agaropectine (**figure I.9.**) [12]. est un polymère ayant une structure plus complexe. Répertoriés dans les ingrédients sous le code E400 avec des concentrations souvent petites, les agars sont extraits des algues rouges [13].

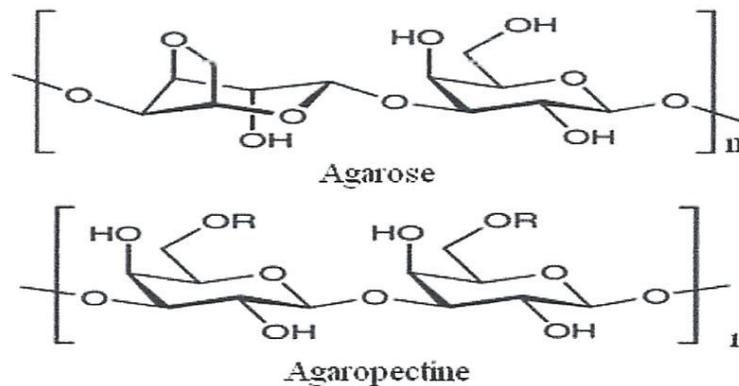


Figure I.9 : Structure de l'agarose et de l'agaropectine.

I.7.2. Carraghénanes

classés dans les ingrédients sous les codes E407 ils sont extraits des algues rouges notamment l'espèce *Chondrus crispus* et sont chimiquement composés de polysaccharides linéaires constitués de molécules de galactopyranoses alternativement liés en α -1,3 et α -1,4 et plus ou moins substitués (20 à 38 % de sulfates)(**Figure I.10**), et ils se subdivisent suivant la teneur en groupements sulfates [13].

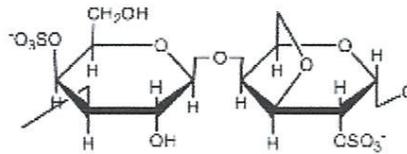


Figure 6. Motif structural du α -carraghénane [20]

Figure I.10 : Structure de carraghénane.

Le biopolymère **alginate**, sera étudié plus amplement dans le chapitre suivant.

I.8. Conclusion

Les polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux sont des biopolymères. Ils sont regroupés en trois familles principales. Les polymères naturels suscitent ces dernières années un grand intérêt vu l'importance de leur utilisation dans divers domaines d'application. Les biopolymères, sont en général, non toxiques, biodégradables et biocompatibles puisqu'ils sont issus des ressources renouvelables.

CHAPITRE II :

Biopolymère étudié-alginate

II.1. Introduction

L'alginate est le biopolymère le plus abondant après la cellulose et Il bénéficie d'une longue expérience d'utilisation dans tous les domaines. L'objectif principal, de ce chapitre, est d'apporter toutes les informations possibles sur le biopolymère étudié en l'occurrence l'alginate, sa composition chimique, ses propriétés (chimiques, physiques) et sa source. Il porte également sur ses applications et son intérêt dans les différents domaines.

II.2. 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. 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. 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 [14].

II.3. Composition chimique de l'alginate

Les alginates sont des polysaccharides linéaires, anioniques [15]. Polymère naturel de structure hétérogène (**Figure II.1**), constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM [14].

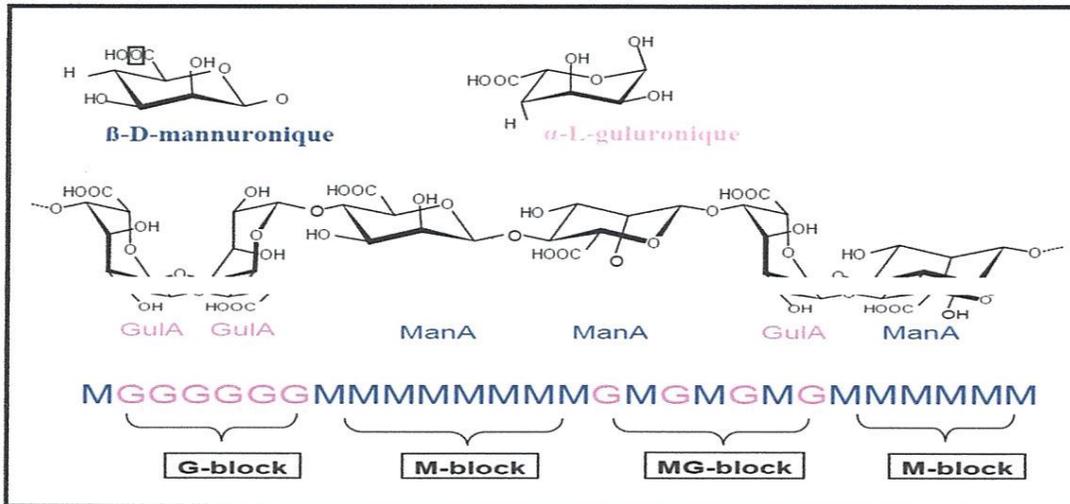


Figure II.1 : Présentation d'une structure d'alginate.

II.4. Sources de l'alginate

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Lcklonia*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria* (**Figure II.2**). 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, en 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 [14].

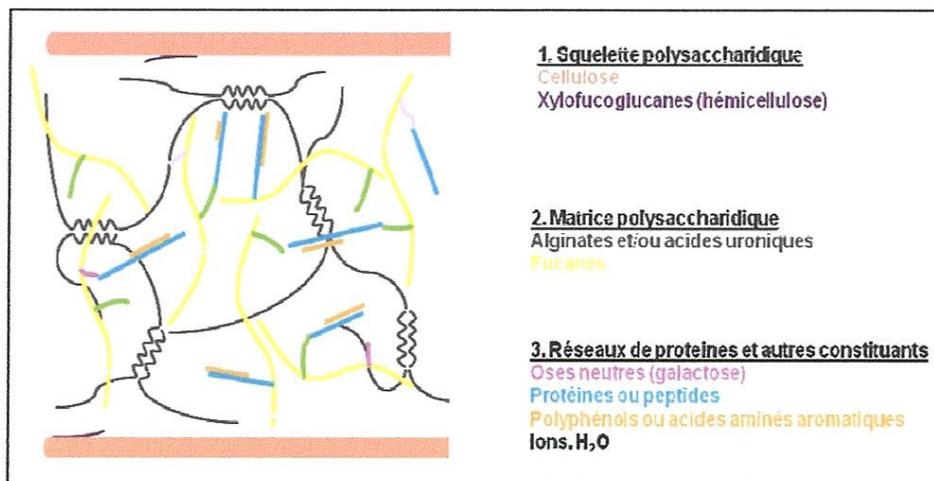


Figure II.2 : Structure de la paroi cellulaire des algues brunes.

II.5. Propriétés des alginates

II.5.1. Propriétés chimiques

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en poids (M_w) et les masses molaires moyennes en nombre (M_n), d'autres facteurs sont propres à l'alginate donc utiles pour l'appréciation de ses propriétés comme le rapport M/G [14].

II.5.1.1. Masses molaires moyennes

La masse molaire moyenne en nombre M_n est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon. La masse molaire moyenne en poids M_w est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne i par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes. Elle permet de prendre en compte le fait que les plus grosses molécules de polymère contribuent plus à la masse totale de l'échantillon que les plus petites molécules [14].

II.5.1.2. Rapport M/G

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Ce rapport est fonction de l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion de l'algue brune en étude. Les algues brunes du genre *Sargassum* ont donné un taux élevé du bloc G et un faible pourcentage du bloc M ; tandis que les Laminaires ont une quantité énorme en bloc M, et faible en bloc G.

Le rapport M/G des monomères se situe entre 0,25 et 2,25 selon l'espèce, l'organe, ou le tissu considéré. La structure primaire des alginates dépend donc du rapport M/G et des proportions relatives des trois types de blocs dans la chaîne [14].

II.5.2. Propriétés Physiques

II.5.2.1. Stabilité

L'alginate de sodium sec, en poudre et pur peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire. Vu leurs usages multiples, il est important de se rendre compte des facteurs qui déterminent et limitent la stabilité des solutions aqueuses d'alginate et des réactions chimiques responsables de la dégradation.

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation [14].

II.5.2.2. Solubilité

Il existe trois paramètres déterminants, limitant la solubilité de l'alginate dans l'eau. Premièrement, Le pH de la solution joue un rôle dans la solubilisation des alginates. Si le pH de la solution contenant l'alginate est inférieure au pK_a de l'acide mannuronique ($pK_a=3,38$) ou de l'acide guluronique ($pK_a=3,65$), alors il peut y avoir séparation de phases, voire formation d'un hydrogel (Haug, 1967). 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). Deuxièmement, la force ionique du solvant joue un rôle important (effet « salting-out ») sur la solubilité de l'alginate, en limitant son hydratation en milieu aqueux. Pour finir, le taux de cations gélifiants présents dans le solvant, influence bien évidemment la solubilité de l'alginate [1].

II.5.2.3. Gélification

Les alginates peuvent former un gel qu'en présence des ions Ca^{+2} (figure II.3). Au début, les alginates sont des chaînes éparpillées, en forme de pelotes. L'ajout des ions Ca^{+2} va amorcer la gélification, les ions Ca^{+2} s'incorporent dans les chaînes de la molécule d'alginate et soudent les molécules. Ces chaînes vont peu à peu s'entasser formant ainsi le gel (c'est la gélification par entassement de chaînes aussi appelée gélification par « boîte à œufs ») [12].

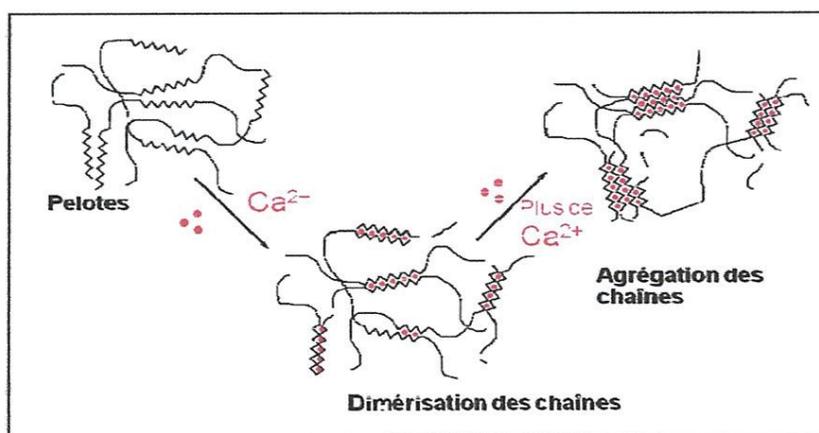


Figure II.3 : mécanisme de gélification des alginates.

II.6. Application de l'alginate

II.6.1. Industrie alimentaire

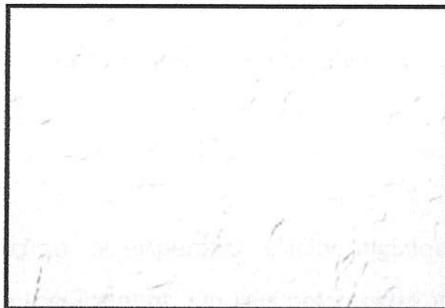
L'alginate est un additif largement accepté par l'industrie alimentaire, où il est utilisé pour gélifier, épaissir et stabiliser. Il offre une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des produits comme les crèmes préparées, les confitures et les gelées. Il sert à la fabrication des sauces, de sirops, de produits en poudre, de conserves de viande et des pâtes de fruits [14].

II.6.2. Industrie textile

L'industrie textile a également largement recours à l'alginate pour épaissir la pâte à imprimer et rehausser la brillance des couleurs. L'alginate de sodium, agissant comme un épaississant, assure une meilleure suspension du colorant, facilite l'étalement et apporte une couverture homogène. Il renforce la brillance, la netteté des dessins et la pureté des couleurs [14].

II.6.3. Industrie papetière

Les alginates sont utilisés dans les finitions du papier, conférant en surface, un film doux, continu et sans crochet. Ils sont notamment employés pour les papiers d'emballage (**Photographie II.1**). L'alginate d'ammonium est incorporé dans la pâte à papier pour jouer le rôle de retardateur au feu. Les extraits d'algues sont également employés dans les emballages biodégradables, voire dans les vêtements jetables [11].



Photographie II.1 : Pâte à papier d'alginate.

les fibres d'alginate se gélifient, les bactéries sont piégées, ce qui évite la contamination microbienne. Les alginates sont également hémostatiques. La plaie est détergée, le pansement ne se délite pas ni n'adhère à la plaie. Enfin le processus de cicatrisation accéléré par concentration des éléments favorables. De plus la douleur devient moindre au renouvellement des compresses qui ont une bonne tolérance et réduisent le temps de cicatrisation [12].



Photographie II.3 : Compresses stériles d'alginate.

e) Médicament contre le reflux gastro-oesophagien (RGO)

Dans ce médicament c'est l'alginate de sodium lui-même qui est le principe actif. Il est associé dans la spécialité Gaviscon au carbonate de sodium (**Photographie II.4**). Ce médicament sert de protecteur de la muqueuse œsophagienne. Le carbonate de sodium n'est pratiquement pas absorbé par le tube digestif et agit en neutralisant l'acidité gastrique. Ce médicament présente une indication spécifique, celle du traitement des RGO. Cette pathologie correspond à des brûlures au niveau de la jonction entre l'œsophage et l'estomac du fait du mauvais fonctionnement du sphincter (entre ces deux organes) qui doit empêcher les remontées acides [11].



Photographie II.4 : Médicament anti-reflux à base d'alginate.

II.6.5. Électrodes de soudure

Cette électrode se compose d'un axe métallique central qui conduit l'électricité, et d'un enrobage isolant de silicate d'alumine concentrant toute la force électrique sur la pointe. La difficulté est due à la texture fluide du silicate d'alumine qui a tendance à couler. On utilise l'alginate de sodium pour modifier la viscosité jusqu'à ce que le silicate adhère sur la tige métallique. Enfin, le fabricant ajoute souvent un film d'alginate de calcium pour éviter les craquelures. Le tout est porté à 400°C assurant le séchage du silicate d'alumine qui fait corps avec la tige métallique [11].

II.6.6. Traitement des eaux usées

L'alginate de sodium ou de potassium, joue un rôle d'accélérateur de sédimentation. On ajoute de l'alginate de sodium aux eaux turbides stockées dans les bassins. Il faut ensuite compléter avec un acide, ainsi dès que le pH est proche de 2, l'alginate se décompose, libérant un nuage d'acide alginique (plus dense que l'eau) qui entraîne les particules en suspension vers le fond du bassin. Ce même procédé est utilisé pour clarifier le vin, la bière ou encore le jus de betterave destiné à la fabrication du sucre [11].

II.6.7. Atout contre le feu

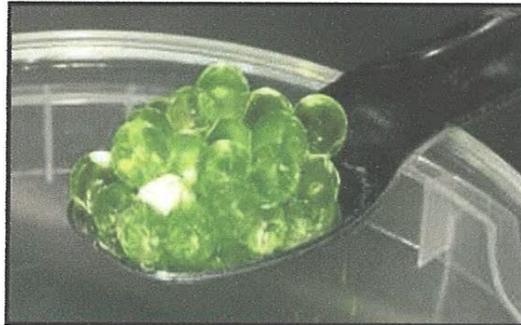
L'alginate de béryllium donne des fibres ininflammables. Ces fibres sont tissées pour former la trame des habits des sapeurs pompiers. Quant à l'alginate d'ammonium, il est mélangé à l'eau que les bombardiers d'eau projettent dans les incendies. L'alginate augmente la viscosité de l'eau, améliorant l'adhérence sur les végétaux et diminuant la progression des flammes [11].

II.6.8. Stabilisateur des bordures d'autoroutes

Une couche d'alginate de sodium est pulvérisée sur les bas-côtés et bordures d'autoroutes, suivie d'une solution de chlorure de calcium. Il se forme une couche d'alginate de calcium solide qui résiste au ravinement par l'écoulement des eaux de pluies. Les graines des plantes peuvent également être enrobées d'alginate pour assurer une protection supplémentaire [11].

II.6.9. Ingrédient dans la cuisine moderne

La cuisine moderne appelée cuisine moléculaire, s'est inspirée des différentes applications déjà connues des alginates afin de les appliquer dans son domaine. C'est ainsi que les cuisiniers l'utilisent aujourd'hui pour former des billes remplies de différents produits gustatifs (**Photographie II.5**) [16].



Photographie II.5 : billes d'alginate contenant un colorant vert ainsi qu'un arôme pour la cuisine moléculaire.

II.6.10. Céramique

Ils sont employés pour la suspension des émaux enfin, outre ce rôle d'additif, les alginates peuvent être employés comme auxiliaires technologiques dans la clarification des vins et des vinaigres [17].

II.6.11. Latex

Ils servent comme joints de sertissage de boites de conserves [17].

II.6.12. Applications dans les techniques de moulage

Ses caractéristiques utilisées dans l'art dentaire pour la prise d'empreintes, ont fait de l'alginate un matériau de moulage (**Photographie II.6**), à la fois, d'une grande souplesse, facile à utiliser et particulièrement efficace et performant. De nouvelles applications émergent à l'horizon, avec la contribution potentielle de l'alginate dans des désintoxications contre la drogue, grâce à ses propriétés bio-adhésives et dans les produits antirejet lors d'une transplantation [14].



Photographie II.6 : moulage du visage réalisé avec de l'alginate.

II.6.13. Autres emplois

L'acide alginique se fixe préférentiellement avec le strontium plutôt qu'avec le calcium. Cette propriété est utilisée dans les zones contaminées par le strontium comme c'est le cas autour de Tchernobyl. Ainsi à chaque repas, il est ajouté une pochette remplie d'alginate de calcium. Lors du transit intestinal, l'acide alginique se sépare du calcium et fixe le strontium qui sera éliminé de l'organisme car le colloïde n'est pas assimilé par l'organisme humain.

On utilise l'acide alginique pour l'affinage de l'argenterie. Une fine pellicule d'argent sur un objet métallique est obtenue par l'électrolyse d'une solution contenant de l'argent. L'objet correspondant ici à une cathode, sur laquelle l'argent vient se déposer jusqu'à la recouvrir.

L'alginate de sodium (ou de potassium) lorsqu'il est présent dans l'électrolyte assure un dépôt beaucoup plus fin [11]. Les différentes applications d'alginate sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnages) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications.

Application	Rôle de l'alginate
Industrie textile (50%)	<ul style="list-style-type: none"> - Epaississant pour les pâtes d'impression, - Epaississant et stabilisateur des teintures, - Agent d'imperméabilisation, - Agent plastifiant et filmogène.
Industrie agroalimentaire (30%) codes E401 à E405	<ul style="list-style-type: none"> - Epaississant, - Texturant, - Conservateur dans de nombreux produits : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).
Industrie du papier (5%)	<ul style="list-style-type: none"> - Agglomérant pour les fibres, - Apprêt de surface, - Epaississant et stabilisant dans les colles, - - Maintien des pigments en suspension.
Industrie pharmaceutique (5%)	<ul style="list-style-type: none"> - Stabilisateur d'émulsions, - Agglomérant dans les comprimés, - Epaississant et hémostatique dans les pommades, - Pansements, - Mèches nasales, - Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire.
Divers (10%)	<ul style="list-style-type: none"> - Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, - stabilisateur pour les peintures et vernis, - -Floculant en traitement des eaux, - Agglomérant pour les électrodes de soudure, - -Agent absorbant dans les couches pour bébé.

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude botanique de l'algue étudiée "brune du genre *Cystoseira*" avec la description de sa position systématique, sa morphologie, ses différentes parties, origine et répartition géographique, peuplement, critère d'identification de ses forêts sur les côtes Algériennes, Il porte aussi sur le rôle écologique et biotope.

III.2. Présentation du genre *Cystoseira*

Les *Cystoseiras*, sont des algues buissonnantes, arborescentes, très ramifiées, très touffues, souvent de grande taille (30 cm à 1 m ou 2 m) d'un aspect particulier et facilement reconnaissable, mais l'attribution de l'espèce est particulièrement difficile. Les thalles des *Cystoseira* se composent de 3 parties :

- Un disque basal : plus ou moins trapu, peut donner naissance soit à une seule tige lisse soit à plusieurs. Il est fixé sur les fonds stables généralement rocheux.
- Une tige : partie du thalle comprise entre le disque basal et les rameaux primaires généralement de forme cylindrique. La tige persiste durant toute la vie des *Cystoseira*, elle est dite pérennante.
- Des rameaux primaires : Ils se croisent au sommet de la tige et se présentent comme de petites proliférations sur le bord ou un peu en dessus du sommet de la tige.

Certains *Cystoseiras* sont remarquables par leur iridescente c'est à dire la belle coloration verdâtre ou bleuâtre qui teinte les rameaux immergés. Les *Cystoseiras* sont vivaces mais la plus part présentent un temps de repos partiel et perdent leurs rameaux, généralement en hiver [10].

III.3. Origines

Le genre *Cystoseira* a été défini en 1820 par Agardh dans son ouvrage intitulé "Species algarum". Le nom provient d'un caractère morphologique, la présence de flotteurs (cysto-) disposés en chaînes (-seira) sur le thalle de ces algues. Néanmoins, la description d'Agardh s'appuyait uniquement sur des éléments de reproduction, et ne détaillait que les caractères majeurs des réceptacles. Le *lectotype* *Fucus concatenatus*. L, connu sous le nom de *Cystoseira foeniculacea* (Linnaeus) Greville, a été proposé en 1829 par Bachelot de la Pylaie [18].

III.4. Critères d'identification

Du fait de la multiplicité de formes des espèces du genre *Cystoseira*, le choix des critères de détermination revêt une importance majeure. Aujourd'hui, d'après Cabioch et al. (2006) et Roberts (1967a), les principaux éléments utilisés en taxinomie sont [18]:

- La présence d'un seul ou de plusieurs axes primaires sur le disque basal.
- L'aspect de l'apex des axes principaux.
- La présence de renflements sur les axes principaux, appelés tophules.
- La présence d'appendices (exemples : « feuilles », « épines »).
- L'aspect des réceptacles.

III.5. Morphologie

Les principaux traits du genre *Cystoseira* ont d'abord été décrits par Sauvageau (1917), qui a détaillé les espèces atlantiques et méditerranéennes des côtes françaises, puis par Ercegovčić (1952) pour des échantillons provenant de l'Adriatique. De façon générale, le thalle d'une cystoseire se présente sous forme d'un système d'axes d'ordres multiples (primaire, secondaire, etc.) (Figure III.1.), à croissance non limitée, pouvant porter des appendices à croissance limitée, assimilables à des pleuridies. Le/les axe(s) primaire(s) prend (prennent) naissance sur un disque basal conique, qui est le point d'ancrage du thalle à son substrat. La présence d'aérocystes (flotteurs) en position interne dans les axes est typique du genre. Néanmoins, selon la phénologie et les conditions de milieu, ils peuvent être absents chez certains individus [18].

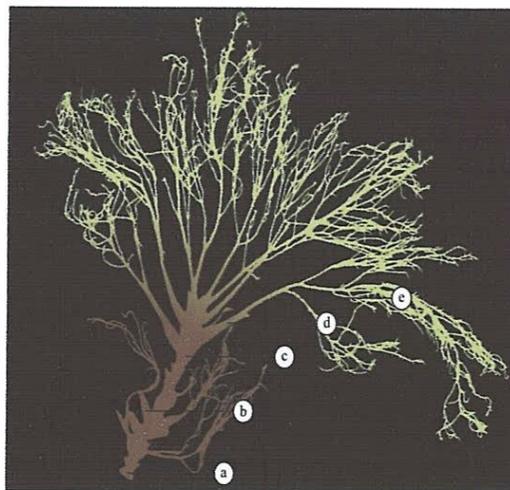


Figure III.1: Organisation d'un thalle de cystoseire: exemple de l'espèce *tophuleuse Cystoseira nodicaulis*. (a) : Disque basal réduit ; (b) : tophule ; (c) : axe primaire épais ; (d) : axe secondaire ; (e) : axe tertiaire (iridescent).

III.6. Description

De nombreuses espèces de *Cystoseires* (*Chromophyta*, *Fucales*, *Cystoseiracées*) (**Tableau III.1**) sont observées en méditerranée occidentale. Ce sont des algues brunes photophiles de grande taille, constituées d'un ou plusieurs troncs, portant de nombreuses ramifications; elle colonise les rochers éclairés et battus de l'étage infralittoral de la méditerranée, ce sont des espèces très longévives (plusieurs dizaines d'années). Les plus grandes des *Cystoseires* méditerranéennes peuvent dépasser 1m de hauteur [19].

Tableau III.1: Les *Cystoseires* de la méditerranée.

Espèces	Répartition géographique
<i>Cystoseira barbata</i>	Atlantique nord-est (Cadix), méditerranée, mer Noire.
<i>Cystoseira crinita</i>	Atlantique nord-est (Canaries), méditerranée.
<i>Cystoseira mediterranea</i>	Méditerranée occidentale (Espagne, Pyrénées-Orientales, golfe de Naples, Tunisie).
<i>Cystoseira sauvageauiana</i>	Méditerranée occidentale
<i>Cystoseira balearica</i>	Méditerranée (Baléares, Corse, golfe de Naples, Sicile).
<i>Cystoseira sedoides</i>	Méditerranée occidentale ayant au niveau du canal de Sicile la limite orientale de son aire de répartition.

III.7. Peuplement des *Cystoseires* en méditerranée

Le genre *Cystoseira* C. Agardh (*Fucales*, *Fucophyceae*), est un taxon avec une distribution mondiale. Néanmoins, environ 80% de l'espèce sont présentes le long de la méditerranée et les côtes adjacentes de l'Atlantique (Roberts, 1978). Surtout dans la frange supérieure de l'infralittoral (0-1m de profondeur) des côtes méditerranéennes, les espèces du genre *Cystoseira* sont généralement l'élément dominant de la végétation benthique sur substrat dur non pollué, et la communauté algale de *Cystoseira* est considérée comme l'étape finale (climax) dans la succession des communautés d'algues photophiles [19].

III.8. Rôle écologique

Du fait de leur grande taille, les *Cystoseires* constituent des habitats remarquables en termes de biodiversité et de productivité (de nombreux invertébrés trouvent abri entre les feuilles), analogue aux forêts du domaine terrestre. Les *Cystoseires*, se rangent parmi les espèces à forte valeur patrimoniale de méditerranée.

Les *Cystoseires* sont aussi une source de nourriture importante pour toute la faune herbivore. Elles sont connues pour leur prédominance dans de nombreuses biocénoses et pour les causes multiples de leur destruction. Lors des déséquilibres écologiques provoqués par les surpêches de poissons prédateurs, elles sont victimes de la prolifération des oursins brouteurs. Ses populations constituent un indicateur biologique d'un intérêt considérable. Elles ont beaucoup régressé en méditerranée notamment à proximité des agglomérations. Les vastes forêts qu'elles édifiaient en profondeur ont quasiment toutes disparues [19].

III.9. Biotope des Algues du genre *Cystoseira*

Le genre *Cystoseira* vit dans l'étage littoral situé entre le niveau moyen des hautes mers d'eaux vives et le niveau moyen des basses mers de vives eaux. Il correspond à la zone de balancement des marées. Cette zone est facile à exploiter lorsqu'il y a un platier (plate-forme littorale) qui est un plateau quasi-horizontale. A marée basse la zone découverte est très étendue. Ce type de station est varié, car il comprend des cuvettes plates très peu profondes, jusqu'aux grandes crevasses de plus d'un mètre de profondeur qui peuvent retenir un volume d'eau très important. Elles sont l'habitat préféré des algues brunes des genres *Cystoseira* et *Bifurcaria* car elles peuvent être ombragées et la température de l'eau reste stable [19].

III.10. Forêts de *Cystoseires* des côtes Algériennes

III.10.1. *Cystoseira amentacea* var. *stricta*

Une algue *Fucophyceae* endémique de la méditerranée qui est inféodée à la frange infralittorale (du niveau 0 à 0,5 m de profondeur) en mode battu à très battu (**Photographie III.1**). L'espèce est signalée le long du littoral rocheux algérois et oranais, ainsi qu'au niveau de la région d'El Kala à l'extrême est (Grimes, 2005). Elle semble être très sensible à la pollution et sa régression est constatée autour des grandes agglomérations. Cette espèce est considérée comme un indicateur biologique performant des eaux pures et utilisée à ce titre. Elle reflète assez bien la localisation des secteurs altérés par rapport aux zones plus ou moins dégradées par les rejets des émissaires urbains (Chalabi et al, 2002). Le suivi des populations de *C. amentacea* est l'une des méthodes performantes et peu coûteuses de surveillance de la qualité du milieu [19].



Photographie III.1: *Cystoseira amentacea* var. *stricta* récoltée à Ain Defla.

III.10.2. *Cystoseira zosteroides*

La *Cystoseira zosteroides*, porte au niveau des rameaux primaires, à leur base, de gros tophule non épineux de forme oblongue ou cylindrique. C'est une espèce endémique de méditerranée qui est présente dans la majorité du bassin. Sa signalisation qui est antérieure à 1951 ne concerne que la partie centrale des côtes algériennes Cherchell-Alger. L'espèce est typique du circalittoral rocheux, dans des zones où le courant et une faible sédimentation sont présents (**Figure III.2**). Sa distribution bathymétrique dépend de la clarté des eaux [20].

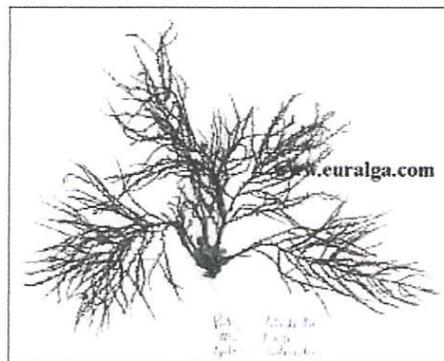


Figure III.2: *Cystoseira zosteroides*.

III.10.3. *Cystoseira spinosa* Sauvageau

L'espèce semble présente dans la plus grande partie de la Méditerranée. Rare sur les côtes espagnoles méditerranéennes. En Algérie, les citations sont toutes antérieures à 1950. C'est une espèce aux affinités sciaphile, ou hémisciaphile et de mode relativement calme (Boudouresque, 1984) ; on la trouve surtout en profondeur (15-35 m) sur les substrats durs de l'infralittoral [20].

III.11. Présentation de l'espèce étudiée - *Cystoseira sedoides*

L'espèce qui a fait l'objet de notre étude est la *Cystoseira sedoides*, son code d'espèce, ses noms scientifique et commun, figurent dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2: Paramètres identifiant l'espèce étudiée.

Code d'espèce	Nom scientifique	Nom commun
2045	<i>Cystoseira sedoides</i> (Desfontaines) C. Agardh	<i>Cystoseira sedoides</i>

III.11.1. Position systématique

Sur le plan systématique, la *Cystoseira sedoides* occupe une position figurant dans le tableau ci-dessous [21].

Tableau III.3: Classification taxonomique.

Règne	Végétal
Embranchement	Phaeophyta
Classe	Fucophyceae
Ordre	Fucales
Famille	Cystoseiraceae
Genre / Espèce	<i>Cystoseira sedoides</i>

D'autres caractéristiques de la *Cystoseira sedoides*, sont récapitulées dans le tableau ci-dessous [21].

Tableau III.4: Autres paramètres de la *Cystoseira sedoides*.

Paramètre	Information
Profondeur	0,30-1,5 m dans l'environnement exposé aux vagues
Température	14-20 °C
Salinité	36-37 ‰
Taille	20-100 cm
Durée de vie	Espèces pluriannuelles pérennes
Indicateur de l'environnement spécifique conditions	Il indique la présence d'eaux froides de la branche sud du courant atlantique entrant
Sensibilité à des facteurs de danger particuliers	Pollution des eaux de mer superficielles et cementification du substrat rocheux de la infralittoral supérieur
Fréquence de reproduction	Annuel, en automne

III.11.2. Description des principales caractéristiques nécessaires à l'identification

Le type de thalle de cette espèce est monopodial cylindrique, à l'aspect d'un sedum, avec rare présence de 2-3 axes dressés. Il mesure jusqu'à 1 m de long et possède des ramifications caractéristiques, (**Figure III.3**) brunâtres et non irisées, sans vésicules aériées, mais avec des cryptes pilifères. L'axe cylindrique simple a jusqu'à 1 m de long, et un diamètre de 3-10 mm, avec un sommet non saillant et fixé au substrat à travers un disque rond.

En section transversale, il montre un méristème avec des cellules de 12×16 mm, un cortex avec des cellules de 19×25 mm et un bulbe avec des cellules de 26×30 mm. Les branches sont primaires perpendiculaires, très proches les unes des autres, ne dépassant pas la pointe de l'axe. Ils sont courts, ronds, simples ou à branches, isolées ou en nombre de 2 à 3 sur de courtes souches, et ont une longueur plutôt uniforme (2-3 cm au début du printemps, 6-8 cm au milieu du printemps ; 6-10 cm au début de l'été et 1-5 cm en automne).

Les branches les plus jeunes forment une petite rose compacte aux extrémités ; caduques en hiver. Les branches secondaires sont souvent simples et n'atteignent pas la pointe des branches primaires. Les rameaux sont uniformément répartis par des branches d'ordres différents. Ils sont proches les uns des autres, plutôt imbriqués, très fourchus et avec une ou deux cryptes pilifères vers la base.

Les réceptacles ont une longueur de 3-20 mm et montrent (en section médiane transversale) 3 conceptacles (ou réceptacle caliciflore) chacun, divisés par 3 couches de cellules. Les conceptacles ont approximativement les dimensions 534×630 millimètres dans la section transversale. Les cellules souches Oogonia et Antheridia sont respectivement de taille 65×155 mm et 12×26 mm, avec absence de paraphyses stériles [21].

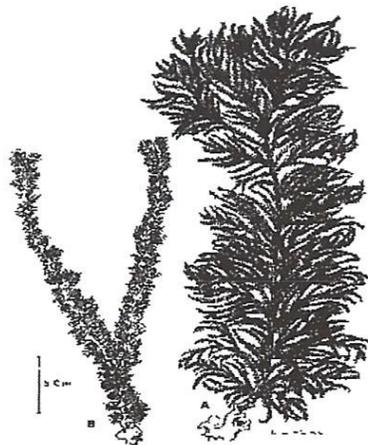


Figure III.3 : *Cystoseira sedoides*.

III.11.3. Distribution géographique

La *C. Sedoides* est une espèce endémique, cantonnée à la partie nord-africaine de la méditerranée occidentale. Le canal de Sicile constitue la limite orientale de son aire de répartition signalée en Italie et en Tunisie (nord). En Algérie, la *C. Sedoides* est connue surtout entre Cherchell et El Kala (Sauvageau, 1912 ; Feldmann, 1931a) (**Figure III.4**). Les stations où elle est retrouvée sont nombreuses avec un peuplement important. Elle se situe particulièrement sur les plateformes formées par l'érosion de roche gréseuse dans l'étage de l'infralittoral supérieur des stations moyennement agitées [20].



Figure III.4 : Distribution de la *C. Sedoides* dans la méditerranée.

III.12. Conclusion

Les algues constituent aujourd'hui un enjeu majeur de développement économique. Les principales substances extraites sont des biopolymères comme les polysaccharides de la famille des agars, des carraghénanes et des alginates dont les propriétés physicochimiques, gélifiantes ou stabilisantes intéressent de nombreux secteurs industriels. Les domaines agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou textiles en ont valorisé près de 8 millions de tonnes en (2003).

CHAPITRE IV :

Techniques et méthodes
expérimentales

IV.1. Introduction

Ce chapitre est composé de deux parties. Dans la première, nous décrivons la méthode d'extraction de notre polymère naturel à partir de l'algue. Dans la seconde partie, nous présenterons les différentes techniques utilisées dans sa caractérisation.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Matière première

Tout au long de cette étude, nous avons travaillé sur une algue brune endémique des côtes d'Algérie, la *Cystoseira sedoides* de la famille des Cystoseiracées (**Photographie IV.1**). C'est l'espèce la plus utilisée, en raison de son abondance et de la qualité de l'alginate qu'elle fournit. Notre algue a été récoltée en mois de décembre dans la région de Tizi Ouzou ; comme elle pourrit très rapidement, elle a été nettoyée sur place, lavée à l'eau de mer et rincée abondamment à l'eau distillée. Elle est ensuite transportée au laboratoire dans une glacière pour être séchée à l'ombre. L'algue est ensuite broyée en une poudre de quelques microns de diamètre.



Photographie IV.1: L'algue *C. Sedoides*.

IV.2.2. Verrerie et petit matériel

La verrerie et le petit matériel que nous avons utilisé sont récapitulés ci-dessous.

Verrerie de laboratoire	petit matériel
- fioles jaugées	- Balance de précision
- fioles à vide	- pH-mètre
- entonnoirs	- Mortier
- béchers	
- pipettes	
- tube à essai	
- ampoule à décanter	
- éprouvettes	
- flacons	

IV.2.3. Appareillage

Pour la caractérisation de notre produit, nous avons utilisé les techniques ci-après :

1. Spectrophotomètre Infrarouge FT-IR de marque SHIMADZU
2. Microscope électronique à balayage de marque JEOL 840 A LGS
3. Centrifugeuse de marque Sigma
4. Appareil ATG-DSC NETZSCH STA 449 F3

IV.2.4. Solvants et réactifs

L'ensemble des produits chimiques ; solvants et réactifs utilisés dans le cadre de ce travail sont stockés à l'abri de la lumière. La pureté des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail sont décrits dans le tableau ci-dessous.

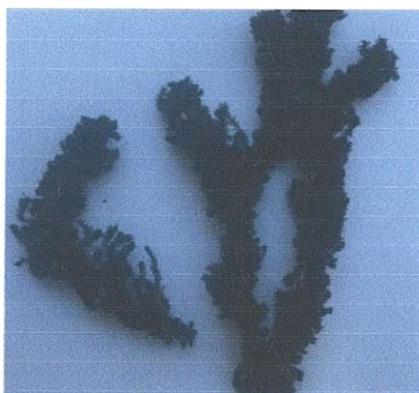
Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés.

Réactifs et solvants	Formule chimique	Pureté%	M (g/mol)
Formaldéhyde	CH ₂ O	34,5	30,03
acide chlorhydrique	HCl	37	36,461
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	95,5	105,99
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	96	46
chlorure de potassium	KCl	100	74,551
Hydroxyde de sodium	NaOH	97	40
Ether diéthylique	C ₄ H ₁₀ O	99,5	74,12

IV.2.5. Procédure d'extraction et purification des alginates à partir de l'algue

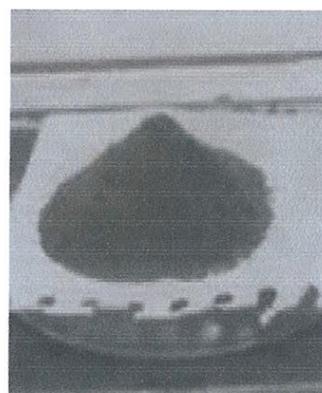
Mode opératoire

L'algue ayant servie à notre étude, a été lavé, séchée à l'ombre et broyée.



Photographie IV.2:

L'algue après séchage.



Photographie IV.3:

L'algue en poudre.

La poudre d'algue obtenue après séchage et broyage est mise à gonfler pendant une nuit dans le volume minimum de formaldéhyde à 40% (0,2 ml par g de poudre). On extrait ensuite dans un grand volume d'acide chlorhydrique 0,2 N.



Photographie IV.4:

Extrait dans HCl après étape de formolation.

Le liquide est jeté, l'algine est obtenue par une digestion de plus de 3 heures dans solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 à 3% qu'on filtre ; le liquide est additionné dans un premier temps d'un égal volume d'éthanol. On chasse ensuite cet éthanol dans un courant d'air (ou par filtration).



Photographie IV.5:

Etape de carbonatation.

b) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de dégradation thermique des différentes catégories de matériaux. L'appareillage de la DSC, utilisé est de marque NETZSCH ; le même ayant servi à l'analyse thermogravimétrique. Le sens de l'échange de chaleur entre l'équipement et l'échantillon dépend de la nature endothermique ou exothermique de la transformation physique. En mesurant cette différence de flux de chaleur entre la référence et l'échantillon, l'appareillage de DSC peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Des changements de phase tels que les transitions vitreuses peuvent donc être détectés.

IV.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB se base sur des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon qui, en réponse réémet certaines particules. Ces dernières sont des électrons secondaires ou rétrodiffusés. Les électrons secondaires prennent naissance lors du passage d'un électron incident à côté d'un atome. Etant donné que leurs énergies sont faibles, un détecteur recueille seulement les électrons secondaires émis proches de la surface.

Les électrons rétrodiffusés résultent de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils proviennent d'une plus grande profondeur que les électrons secondaires, à cause de leur forte énergie. Lorsque le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible croît, la quantité d'électrons rétrodiffusés augmente.

Différents détecteurs permettent d'analyser ces électrons secondaires et rétrodiffusés et de reconstruire une image de la surface. Les images MEB obtenues nous permettent d'obtenir des informations telles que la morphologie de surface (rugosité, porosité) et la composition.

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de **(Photographie IV.12)**, dans le but d'obtenir des micrographies de notre biopolymère.



Photographie IV.12 : Appareil du MCB.

CHAPITRE V :

Résultats et discussion

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude d'extraction d'un polymère naturel à partir d'une algue brune et son identification par Spectroscopie infrarouge, et caractérisation thermique par Analyses Thermogravimétrique **ATG** et Calorimétrie à Balayage Différentiel **DSC**, en plus de la Microscopie Electronique à Balayage **MEB**.

V.2. Taux d'humidité et rendement de l'extraction

Le taux d'humidité du produit et le rendement en acide alginique purifié et sec déterminé par la méthode gravimétrique sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.1 : Taux d'humidité **TH** et rendement **R** de l'extraction.

TH %	R %
41,88	9,79

V.3. Spectroscopie infrarouge FTIR

L'analyse FTIR de notre biopolymère d'alginate de sodium NaAlg (**Figure V.1**), met en évidence une bande d'absorption à 3350 cm^{-1} due à la vibration du groupement hydroxyle -OH ; deux bandes d'absorption caractéristiques du groupement -COO^- ; dues aux vibrations, asymétrique et symétrique apparaissant respectivement à 1653 cm^{-1} et à 1399 cm^{-1} . On remarque aussi la présence d'une faible bande caractéristique des liaisons C-O-C à 1027 cm^{-1} .

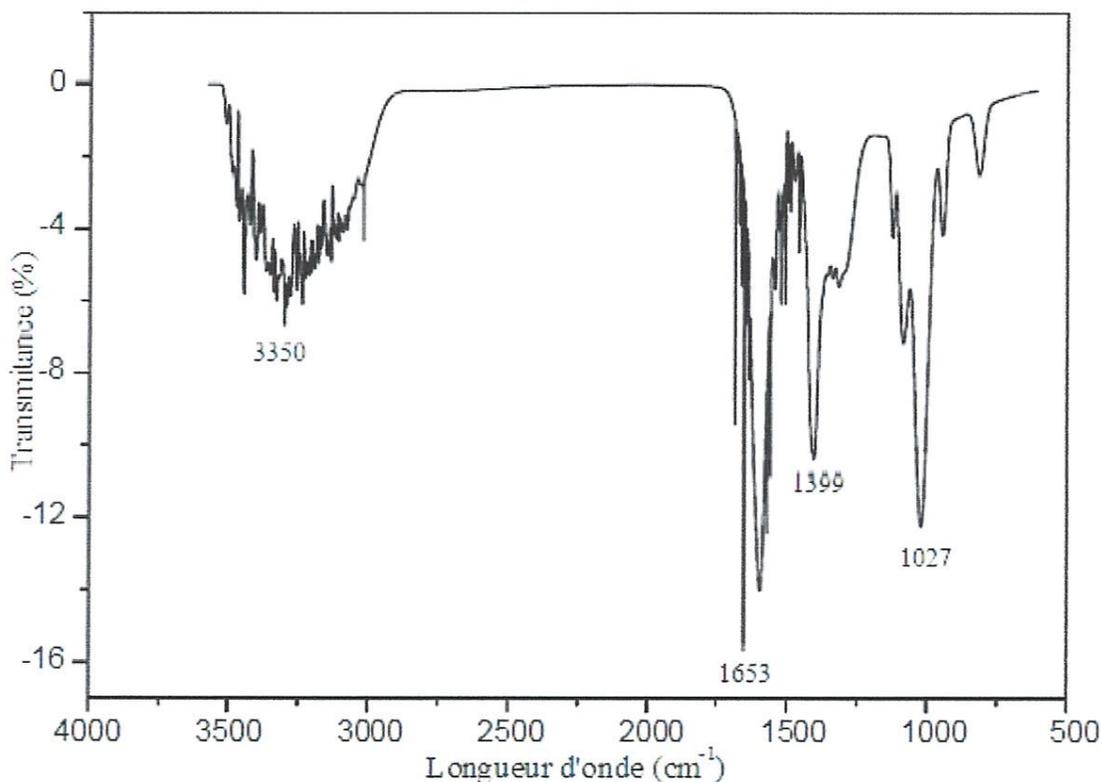


Figure V.1: Spectre infrarouge de NaAlg.

L'attribution des principales bandes d'absorption pour l'alginate de sodium pur est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.2 : Principales bandes d'absorption d'alginate.

Bandes (cm^{-1})	3350	1653	1399	1027
Groupements	OH	COO^- asymétrique	COO^- symétrique	liaisons C-O-C.

V.3. Comportement thermique

L'analyse DSC couplée à la thermogravimétrie TG de NaAlg, est réalisée avec une montée en température de 10°C / min sous balayage d'azote jusqu'à 600°C. Le thermogramme ATG-DSC, simultanées du NaAlg est représenté sur la figure ci-dessous.

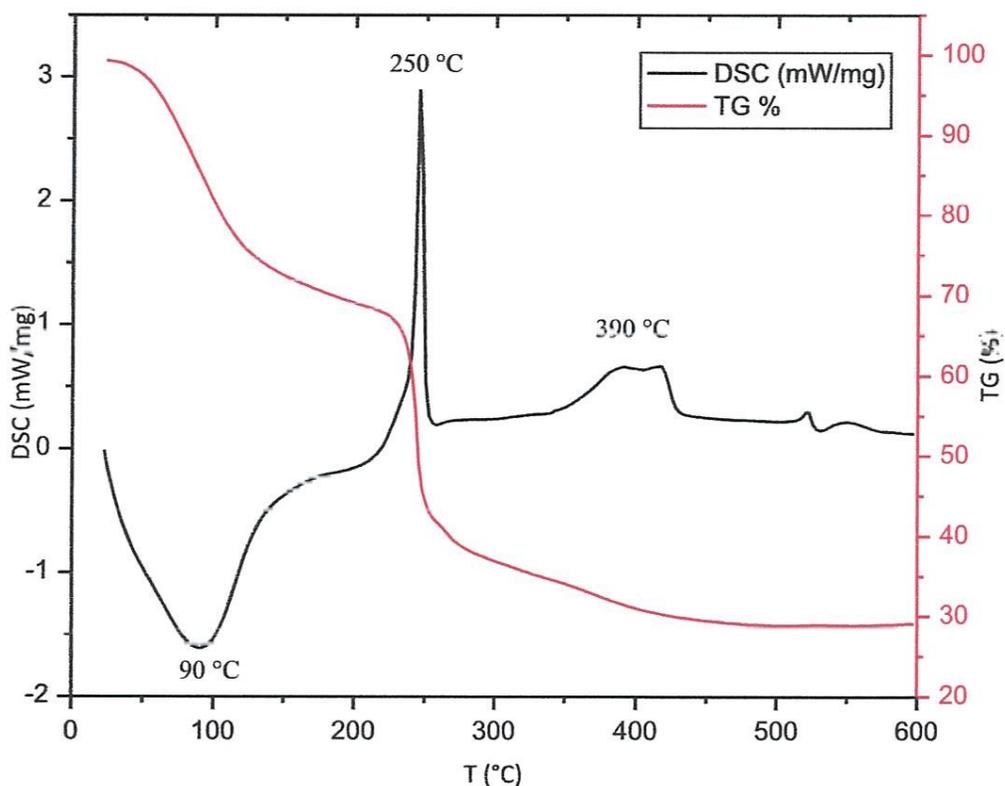


Figure V.2 : Thermogramme ATG-DSC de NaAlg.

Le thermogramme ATG-DSC sous azote de NaAlg (**Figure V.2**), révèle une déshydratation mise en évidence par un pic endothermique proche de 100°C, et une décomposition du biopolymère mise en évidence par un pic exothermique entre 240-260°C en fonction des conditions de synthèse. Finalement la décomposition totale du matériau carboné s'est produite au-dessus de 300°C.

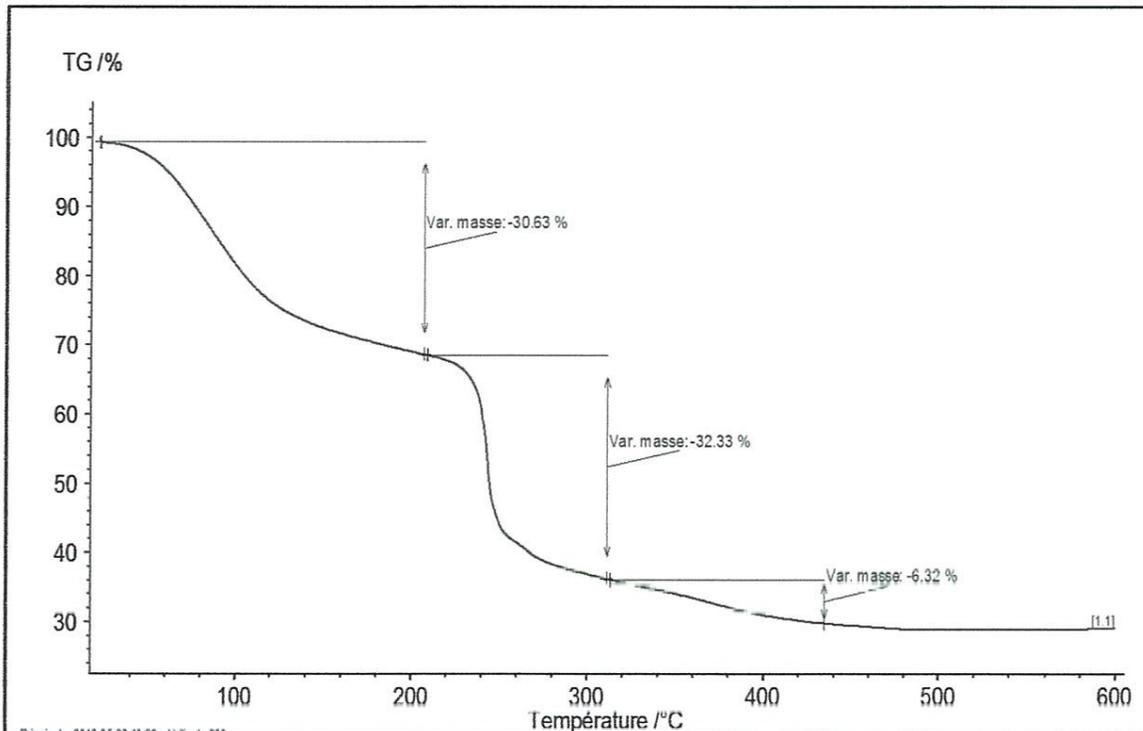


Figure V.3 : Pertes de masse associées à la thermogravimétrie TG.

Lors de l'augmentation de la température une première perte de masse de -30,63 % est associée à un phénomène endothermique qui débute vers 100°C et se produit essentiellement à 90°C, (**Figure V.3**) cette perte est due au départ de l'eau adsorbée.

Une deuxième perte de masse plus importante, de l'ordre de -32,33%, se produit ensuite entre environ 240 et 260°C suivie d'une autre perte de masse de -6,32%, associées à un phénomène exothermique qui débute vers 240°C, ces pertes sont dues aux deux étapes de décomposition de l'alginate.

V.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure V.4 illustre la micrographie du NaAlg obtenue par MEB à l'échelle 500 μm . D'après cette figure nous remarquons que le NaAlg a une surface irrégulière et une porosité hétérogène. Cette structure quasi-spongieuse du matériau, facilite la fixation de différents polluants. Cet aspect morphologique est dû aux fibres se trouvant dans ce type de matériau.

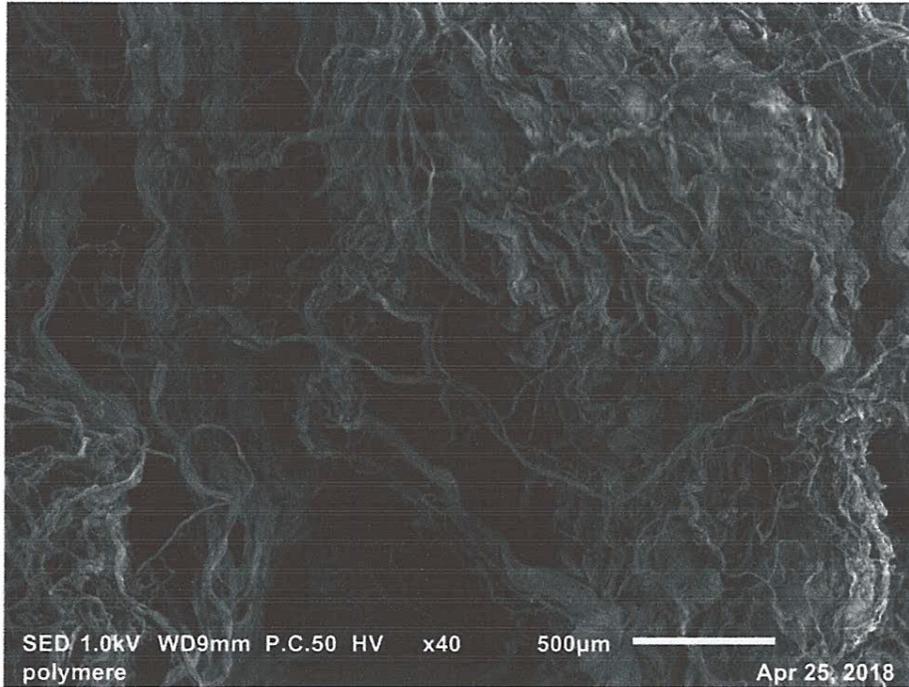


Figure V. 4 : Cliché du microscope électronique à balayage MEB du NaAlg.

Conclusion générale

Ce travail nous a permis de mettre en avant l'objectif principal que nous sommes fixées, celui d'extraire un polymère naturel à partir d'une algue brune *Cystoseira sedoides* pour contribuer à la résolution du problème de pollution par la valorisation de matières premières renouvelables de nature très variée, aux caractéristiques intéressantes, préservant ainsi, la santé et l'environnement.

Nous avons dans la première partie de ce travail, rappelé des notions importantes sur les biopolymères d'une manière générale et présenté ensuite le biopolymère algale alginat, objet de la présente étude, suivi de son une étude botanique.

La deuxième partie composée de deux parties, décrit d'abord la méthode d'extraction de l'alginate et présente ensuite les différentes techniques utilisées pour la caractérisation poussée du produit extrait, à savoir le FTIR, l'analyse thermique ATG et la Calorimétrie à Balayage Différentiel DSC, en plus de la Microscopie Electronique à Balayage MEB, qui a permis d'observer l'aspect fibreux de notre biopolymère alginat.

Il est important de noter qu'il ne nous a pas été possible d'aller plus loin dans les investigations des méthodes directe et indirecte de l'extraction, et ce, par manque de moyens et par limitation du temps présentiel au laboratoire.

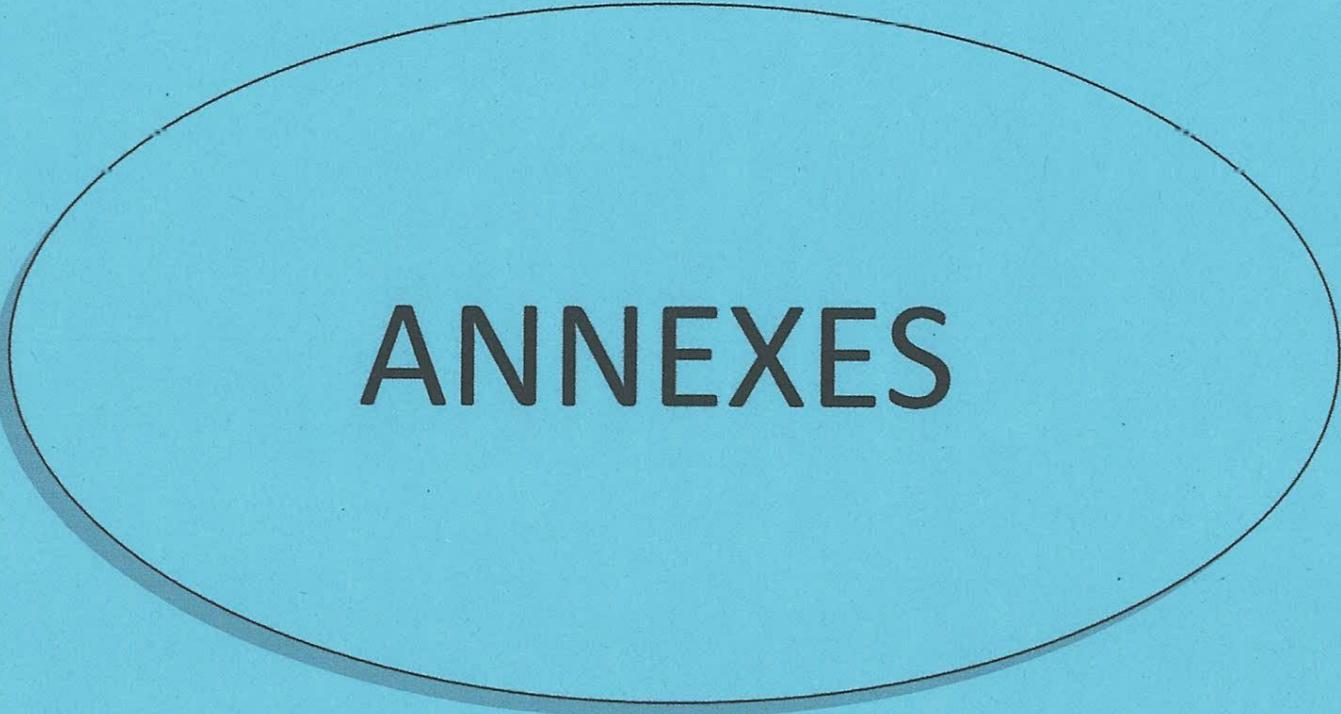
Enfin, il serait intéressant d'étudier de plus près ce biopolymère aux applications très variées.

Notre travail confirme l'intérêt des matériaux écologiques. Il ouvre de grandes perspectives sur les plans économique et écologique pour L'Algérie surtout, avec sa façade Méditerranéenne, longue de plus de 1200 Km, offrant une véritable biomasse d'algues.

Références bibliographiques

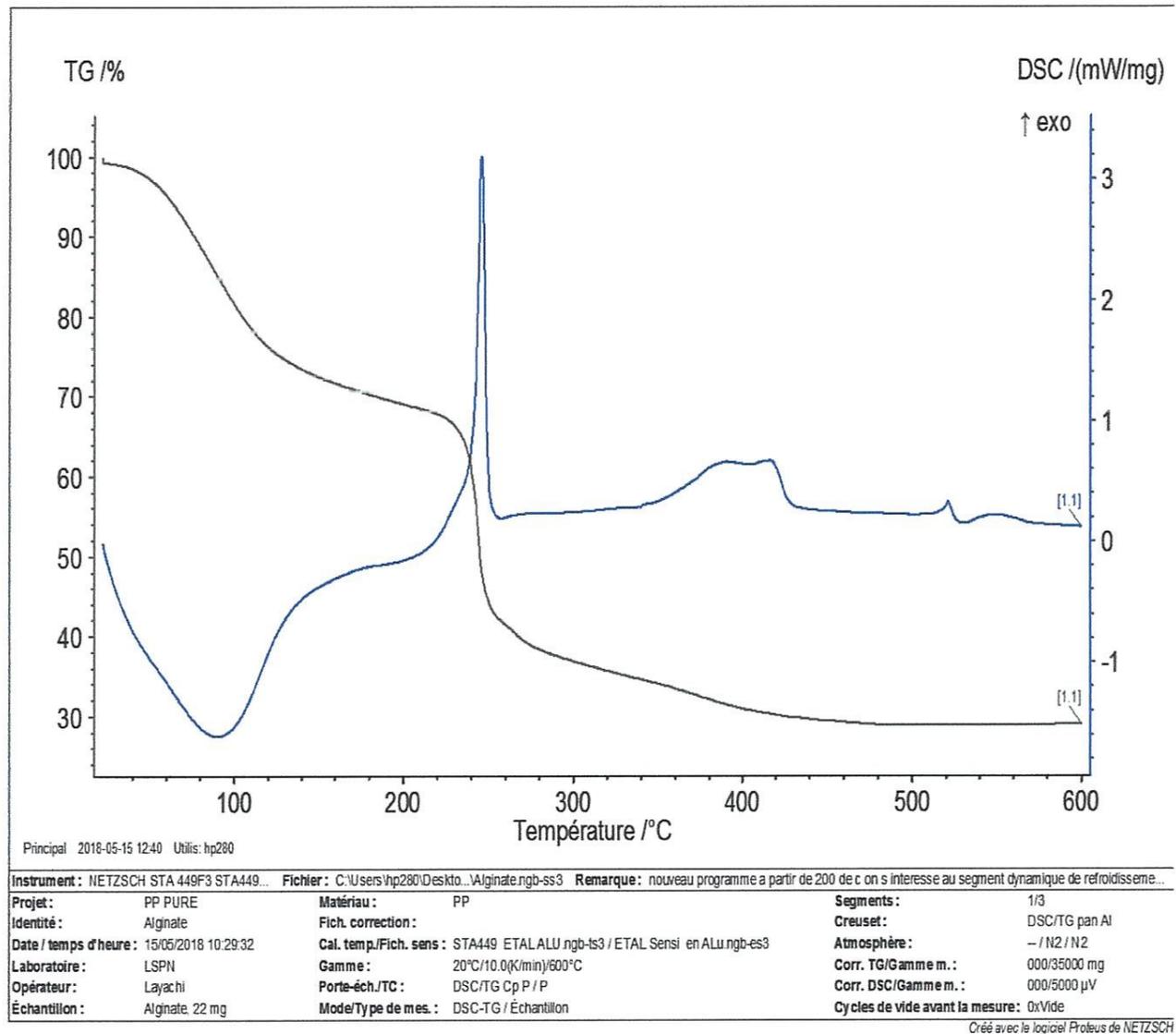
- [1] N. Mokrani; Mémoire de magister «Préparation et étude du comportent de membranes biopolymères alginate de soudium/chitosane ».Université de Boumerdes, **2012**.
<<http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/bitstream/123456789/1364/1/MOKRANI%20NADIR.pdf> >. Consulté le 03/03/2018.
- [2] V. Chatal. Biomatériaux, Dossier : Tout Savoir sur la Recherche, 2006.
- [3] R. Schmidt. Comportement des matériaux dans les milieux biologiques : applications en médecine et biotechnologie (Vol. 7), Presses Polytechniques et Universitaires, Paris, 1999.
- [4] J. Charlotte; Thèse de Doctorat «Vieillessement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study». Université de Lorraine, **2013**.
<http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0293_JACQUOT.pdf>. Consulté le 08/05/2018
- [5] A. Chetouani, Thèse de Doctorat «Elaboration et Bioévaluation de nouvelles classes d'hydrogels à base de pectine avant et après son oxydation par le periodate et/ou par le chlore actif et étude de leurs effets sur les comportements physico-chimiques et biologiques de la gélatine et du chitosane». Université de Sétif, **2015**.
<<https://www.univ-setif.dz/Tdoctorat/2015/TECH/these%20chetouani%20asma.pdf>>. Consulté le 13/03/2018
- [6] Y. Ruff ; Thèse de Doctorat «Biopolymères dynamiques : oligo-et polysaccharides». Université de Louis pasterur de strasbourg ,**2008**.
<http://scd-theses.u-strasbg.fr/1483/01/RUFF_Yves_2008.pdf >. Consulté le 06/05/2018
- [7] D. Melanie; Thèse de Doctorat «Élaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate / Chitosane». Université de Lyon, **2016**.
<<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01543510/document> >. Consulté le 24/03/2018.
- [8] H. N. Rabetafika ; M. Paquot ; P.Dubois.Biotechnol. Agron ; Soc. 10 (3), **2006**.
<http://www.cqmfscience.com/wp-content/uploads/2017/02/1_Elkoun_S_UdeS_biopolymeres-issus-du-vegetal.pdf>.consulté le 06/05/2018.
- [9] H. Zitouni; Thèse de Doctorat «Valorisation nutritionnelle d'algues marines du littoral Algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et moléculaires». Université de Constantine, **2015**.
<<https://bu.umc.edu.dz/theses/biologie/ZIT6760.pdf> >. Consulté le 11/12/2017.

- [19] M. Belmokhatar; Mémoire de Magister « *Cystoseira amentacea v. stricta*: indicateur de la qualité des eaux côtières de l'ouest Algérien ». Université d'Oran, **2012**.
<<http://theses.univ-oran1.dz/document/TH3717.pdf> >.consulté le 22/02/2018.
- [20] R.SEMROUD; S. BELBACHA; R. Dupuy de la grandrive; M. Foulquie, Faisabilité d'une extension marine du Parc National d'El Kala – Algérie, **2004**.
<http://medmpa.rac-spa.org/pdf/Rapports/Algerie/rapport%20final_version.pdf>.Consulté le 11/02/2018.
- [21] G. Giaccone; T. Giaccone; M. Catra. Biol. Mar. Mediterr. 16 (suppl 2), **2009**.
<https://www.researchgate.net/profile/Marcello_Catra/publication/237086005_Cystoseira_sedoides_Desfontaines_C_Agardh_In_Protected_Species_according_to_the_SPABIO_protocol_B>. Consulté le 14/04/2018.



ANNEXES

Annexe



Thermogramme ATG-DSC de NaAlg.

Résumé :

Notre travail est consacré à l'extraction, la purification et la caractérisation d'un polymère naturel à partir d'une algue brune *Cystoseira sedoides*. Le biopolymère obtenu appelé Alginate, 100% naturel, respectueux de l'environnement, biodégradable et non toxique ; est ici étudié aussi bien sous l'angle botanique que sous celui du procédé lié à son extraction ; il est constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique.

Il se forme aussi de polysaccharides, linéaires, anioniques ; lesquels présentent des propriétés gélifiante, stabilisante et épaississante, d'où leur application dans différentes industries entre autres agroalimentaire. En pharmacie, ils sont utilisés comme excipients dans la conception de certains médicaments voire même comme principe actif (sirops anti-reflux gastro-intestinaux) et bien d'autres applications.

Plusieurs techniques, ont servi à la caractérisation des Alginates obtenues ; à savoir la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse thermogravimétrique différentielle (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En plus de la Microscopie Electronique à Balayage MEB.

Mots clés: Biopolymères, alginates, polysaccharides, algues, *Cystoseira sedoides*.

Summary:

Our work is dedicated to the extraction, purification and characterization of a natural polymer from a brown alga *Cystoseira sedoides*. The biopolymer obtained called Alginate, 100% natural, eco-friendly, biodegradable and non-toxic; is here studied as well from the angle botanical than that of the process related to its extraction; it consists of two monosaccharide units: β -D-mannuronic acid and α -L-guluronic acid.

It is also formed of anionic, linear, polysaccharides, which have gelling, stabilizing and thickening properties, hence their application in various industries, among others food. In pharmacy, they are used as excipients in the design of certain drugs or even as an active ingredient (gastrointestinal anti-reflux syrups) and many other applications.

Several techniques were used to characterize the obtained alginates; namely infrared spectroscopy (FTIR), differential thermogravimetric analysis (ATG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). In addition to Electron Scanning Microscopy.

Keywords: Biopolymers, alginates, polysaccharides, algae, *Cystoseira sedoides*.

ملخص:

في عملنا هذا نقوم باستخراج وتنقية وتحليل بوليمر طبيعي من الطحلب البني سيستوزيرا سيدويد هذا البوليمر الحيوي الذي تم الحصول عليه يسمى ألبينات، 100% طبيعي صديقة للبيئة، قابلة للتحلل الحيوي وغير سامة ؛ هنا يتم دراستها من وجهة نظر علمية ومن تلك العملية المتعلقة باستخراجها. تتكون من وحدتين أحاديات السكريد: α -L- و β -D-mannuronic acid و β -D-guluronic acid.

أيضا هذا السكريد، خطي، شوارد ذو سالبية لها خصائص التبلور، والاستقرار، والسكك، ومن ثم تطبيقها في مختلف الصناعات بما في ذلك الصناعات الغذائية في الصيدلة، يتم استخدامها كسواغ في تصميم بعض الأدوية أو حتى كعنصر نشط (شراب معدي معوي مانع للارتجاع) والعديد من التطبيقات الأخرى.

استخدمت عدة تقنيات لتحليل الألبينات التي تم الحصول عليها؛ أي التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، التحليل التفاضلي الحراري (ATG) وقياس المسعر التفريقي (DSC) بالإضافة إلى التحليل لإلكتروني المجهرى.

الكلمات المفتاحية: بوليمرات حيوية، ألبينات، عديد سكريات، بلعالب، سيستوزيرا سيدويد.