

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère des Études Supérieures et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا للعلوم والبحر وتهيئة الساحل

École Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE D'OBTENTION DU
DIPLOME D'INGENIEUR ET DE MASTER EN SCIENCES DE LA
MER

Option : BIOTECHNOLOGIE MARINE.

Thème :

**Extraction et purification des alginates
à partir d'une source marine "algues brunes"
aux possibilités industrielles**

Présenté par: FESSIH Imene.

Soutenu le : 31/01/2021.

Devant la commission d'examen composée de :

Président:	M ^{me} ALOUACHE S.	Maître de conférences A.
Examineur:	M ^{me} AMROUCHE L.	Maître assistante A.
Examineur:	M ^{me} KAIDI N.	Maître assistante A.
Promoteur:	M ^{me} AISSOU AKROUR C.	Maître de conférences B.

Promotion: 2019/2020.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu pour sa bénédiction envers moi.

Je tiens à présenter mes remerciements à Madame AISSOU qui m'a assisté, orienté et conseillé durant toute la réalisation de ce mémoire.

Je remercie Madame ALLOUACHE d'avoir accepté de présider le jury ainsi que les membres du jury, Madame AMROUCHE et Madame KAIDI d'avoir bien voulu lire et examiner mon travail.

Aussi, je tiens à remercier vivement Monsieur KABRANE pour sa précieuse aide qui m'a été d'un grand intérêt.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à Madame GUEROUMI Houda pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Mes sincères considérations sont également exprimées à l'égard de Monsieur Y.LAICHI responsable au niveau du CRAPC pour son aide et ses précieux conseils.

Mes remerciements et ma gratitude vont également à mes chers parents qui m'ont soutenu et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires tout au long de mes études.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toute ma famille, spécialement à ma tante Faiza, ainsi que tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents, afin que ceci soit le fruit de leurs efforts.

A mes frères, en particulier Youcef qui était tout le temps à mes côtés.

A toute ma famille, grands mères, tantes, oncles, cousins et cousines.

A mes amies, en particulier Lylia.

Liste des figures

Figure 1 : E.C.C. Stanford.....	3
Figure 2 : Structure de l'acide alginique.....	3
Figure 3 : Les 3 types d'agencements de la molécule d'alginate.....	4
Figure 4 : Poudre d'alginate.....	5
Figure 5 : Caractère anionique des alginates.....	7
Figure 6 : Mécanisme de la formation de l'hydrogel d'alginate de calcium par le processus de la boite à œufs.....	8
Figure 7 : Structure en « Egg-box » après dimérisation de tous les acides.....	9
Figure 8 : Structure de la paroi cellulaire des algues brunes.....	9
Figure 9 : <i>Cystoseira compressa</i>	10
Figure10 : <i>Cystoseira crinita</i>	11
Figure 11 : Principales zones de récolte des alginophytes dans le monde.....	13
Figure 12 : Exemples de pansements cutané et gastrique à base d'alginates.....	14
Figure 13 : Schéma de l'appareillage de la RMN.....	17
Figure14 : Localisation géographique de la baie de Bou Ismail.....	19
Figure 15 : Localisation géographique de la station d'échantillonnage.....	20
Figure 16 : Plage de l'anse de Kouali.....	20
Figure 17 : <i>Cystoseira compressa</i>	20
Figure 18 : Observation microscopique de l'algue 1 (x40).....	20
Figure 19 : <i>Cystoseira crinita</i>	21
Figure 20 : Observation microscopique de l'algue 2 (x40).....	21
Figure 21 : Séchage des algues au papier journal.....	21
Figure 22 : Séchage des algues à l'étuve.....	21
Figure 23 : Dispositif de broyage des algues.....	22
Figure 24 : Tamisage des algues broyées.....	22
Figure 25 : Poudre d'algues obtenues.....	22
Figure 26 : Pesage de la poudre d'algue.....	23
Figure 27 : Formulation.....	23
Figure 28 : Acidification.....	24
Figure 29 : Dispositif de filtration.....	24
Figure 30 : Récupération du jus de carbonatation et ajout de l'éthanol.....	24
Figure 31 : Précipitation des alginates.....	25
Figure 32 : Flocon d'alginates de sodium.....	25

Figure 33 : Le spectromètre RMN.....	25
Figure 34 : Sonde contenant l'échantillon.....	26
Figure 35 : Port-échantillons de l'appareil RMN.....	26
Figure 36: Spectre RMN1H de l'alginate de sodium extrait de <i>Cystoseira compressa</i>	29
Figure 37: Spectre RMN1H de l'alginate de sodium extrait de <i>Cystoseira crinita</i>	31

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Références des alginates en tant qu'additifs alimentaires.....	5
Tableau 2 : Systématique de <i>Cystoseira compressa</i>	10
Tableau 2 : Systématique de <i>Cystoseira crinita</i>	11
Tableau 4 : Résultats de l'intégration.....	31
Tableau 5 : Composition de l'alginate extrait de <i>Cystoseira compressa</i>	31
Tableau 6 : Valeurs du rapport M/G de différents alginophytes.....	32

Liste des abréviations :

BBO: Broad Band Observe.

pH: potentiel hydrogène.

Pka: constante d'acidité.

Table des matières :

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste des abréviations.....	iii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES	
1. LES ALGINATES.....	3
1.1. Historique.....	3
1.2. Structure chimique.....	3
1.3. Formulations des alginates.....	5
1.4. Principales caractéristiques des alginates.....	5
1.4.1. L'aspect.....	5
1.4.2. Références.....	5
1.4.3. Le rapport M/G.....	6
1.4.4. La masse molaire moyenne.....	6
1.4.5. Degré de polymérisation moyen.....	6
1.4.6. Indice de polydispersité.....	6
1.5. Propriétés physico-chimique des alginates.....	7
1.5.1. La solubilité.....	7
1.5.2. La viscosité.....	7
1.5.3. La gélification.....	7
2. LES ALGUES BRUNES SOURCE D'ALGINATES.....	9
2.1. Définition des algues brunes.....	9
2.2. Les cystoseires.....	10
2.2.1. <i>Cystoseira compressa</i>	10
2.2.2. <i>Cystoseira crinita</i>	11
2.2. Exploitation mondiale des algues brunes.....	12
2.3. Extraction des alginates en Algérie.....	13

3. APPLICATIONS DES ALGINATES.....	13
3.1. Domaine agro-alimentaire.....	13
3.2. Domaine biomédicale et pharmaceutique.....	14
3.3. L'industrie cosmétique, textile et papeterie.....	15
4. EXTRACTION ET ANALYSES DES ALGINATES.....	15
4.1. Extraction des alginates.....	15
4.2. Calcul du rendement.....	16
4.3. Techniques de caractérisations des alginates.....	17
 CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	
1. RECOLTE DES ALGUES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	20
1.1. Zone d'échantillonnage.....	20
1.2. Espèces récolées.....	21
1.3. Préparation des échantillons.....	22
2. EXTRACTION DES ALGINATES.....	24
2.1. Matériel utilisé.....	24
2.2. Protocole d'extraction.....	24
2.2.1. Formulation.....	24
2.2.2. Acidification.....	25
2.2.3. Carbonatation.....	25
2.2.4. Précipitation.....	25
3. ANALYSE DES ALGINATES PAR RMN ¹ H ET RMN ¹³ C.....	26
3.1. Type de l'appareil.....	26
3.2. Etapes de l'analyse.....	27
 CHAPITRE3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
1. Rendement en alginates de sodium.....	29
2. Résultats de la RMN ¹ H.....	29
 CONCLUSION.....	 34

Références bibliographiques

Sites web

INTRODUCTION :

Chaque jour, nous consommons des produits sans réellement connaître leurs compositions car on lit rarement les étiquettes et on ne comprend généralement pas la signification des symboles des composées. L'alginate, ou E400 est le principal constituant de nombreux aliments, médicaments, et produits qu'on utilise fréquemment.

Dès le lever du matin, direction la salle de bain : dentifrice, shampoing, crème et j'en passe, puis destination la cuisine : lait chocolaté, crème dessert, pâte à tartiner, confiture, bref, les alginate sont omniprésents dans notre vie quotidienne et font partie intégrante de notre confort.

Ces phycocolloïdes sont extraits d'algues brunes, en effet, le monde marin bien qu'il demeure très peu connu, il constitue une source importante de milliers de substances aux vertus nutritionnelles et thérapeutiques et les alginate sont l'un de ses trésors. L'industrie mondiale d'algues marines représente des milliards de dollars annuels, et près d'un million de tonnes d'algues sont exploitées chaque année (YOUSSOUF, 2016). Mais pourquoi attache-t-on un tel intérêt à ces phycocolloïdes ?

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques et rhéologiques, les alginate sont valorisés dans différents secteurs et trouvent leurs applications essentiellement dans le domaine agro-alimentaire en tant qu'agent épaississant, gélifiant et texturant, dans le secteur pharmaceutique, utilisés comme stabilisateur d'émulsion, principe actif ou excipient, dans le domaine cosmétique en tant qu'épaississant et thermostatique des pommades, et en médecine, pour la délivrance de molécules actives telles que l'insuline.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'étude bibliographique des alginate, nous allons détailler la structure biochimique de ces polymères, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, on s'intéressera aux algues sources de ces colloïdes ainsi qu'un volet sur les applications des alginate.

Le deuxième chapitre sera dédié à l'extraction des alginate et à l'identification de la molécule par analyses chimiques.

Le dernier chapitre aura pour objet, l'exposition et la discussion des résultats obtenus suite à cette étude.

CHAPITRE I: GENERALITES

1. LES ALGINATES :

1.1. HISTORIQUE :

L'acide alginique fut découvert en 1881, par le chimiste anglais Edward Charles Cortis Stanford, connu sous le nom E.C.C.Stanford, dans l'algue brune du genre *Laminaria*, il nomme ce produit « Algin ». Ce dernier est extrait avec du carbonate de sodium (STANFORD, 1886).



Figure 1 : E.C.C. Stanford.
www.photohistory-sussex.co.uk.

Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure de l'acide alginique fut proposée. L'analyse des hydrolysats d'alginate révèle alors la présence d'acide D.mannuronique.

Cependant, en 1955, Fisher et Dörfel ont confirmé l'existence d'un autre acide uronique dans la solution, l'acide L.gulonique. Ils découvrent que les proportions de ces deux acides diffèrent en fonction de l'échantillon (PALLUAULT, 2010).

Plus tard, en 1965, des études entreprises par Hirst et Rees, ont précisé que la structure du polymère est linéaire et constitué d'acide D.mannuronique et d'acide L.gulonique.

1.2. STRUCTURE CHIMIQUE :

L'alginate ou acide alginique est un phycocolloïde (phyco : extrait d'algue et colloïde, solution contenant deux phases et dont l'une diffuse dans l'autre) naturellement présent dans la paroi cellulaire des algues brunes marines (phéophycées) dont il représente 40% de la matière sèche.

Ces polysaccharides sont des copolymères linéaires anioniques, de formule chimique $(C_6H_8O_6)_n$ composés d'éléments tous semblables, les monomères, qui sont les sels de deux acides uroniques dérivant du mannose : l'acide β .D.mannuronique et l'acide α .L.gulonique, reliés par une liaison glucosidique (1-4) (GOUJON, 2004).

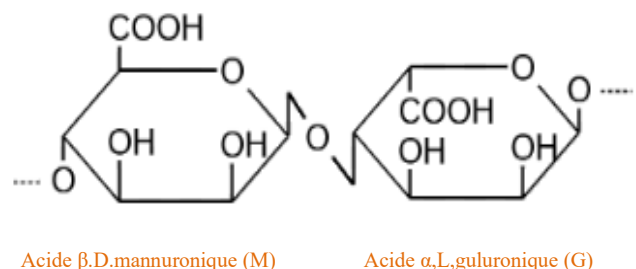


Figure 2 : Structure de l'acide alginique.
m.20-bal.com.

La molécule d'alginate est formée par l'agencement de ses deux monomères en 3 types de blocs (fragments) :

Fragments homopolymériques, constitués de zones à acides D. mannuronique reliés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) : (-M-M-M-) ou de zones à acides L. guluronique reliés par des liaisons α (1 \rightarrow 4) : (-G-G-G-), ces deux types de blocs (séquences) sont dit « dure », difficile à dépolymériser.

Ces derniers sont séparés par des fragments hétéropolymériques constitués de l'alternance entre ces deux unités uroniques (-G-M-G-M-G-) formant des zones fragiles au niveau desquels se fait généralement la rupture (GONZALEZ VALDESPINO, 2005).

Chacun de ces fragments, a un degré de polymérisation d'environ 20.

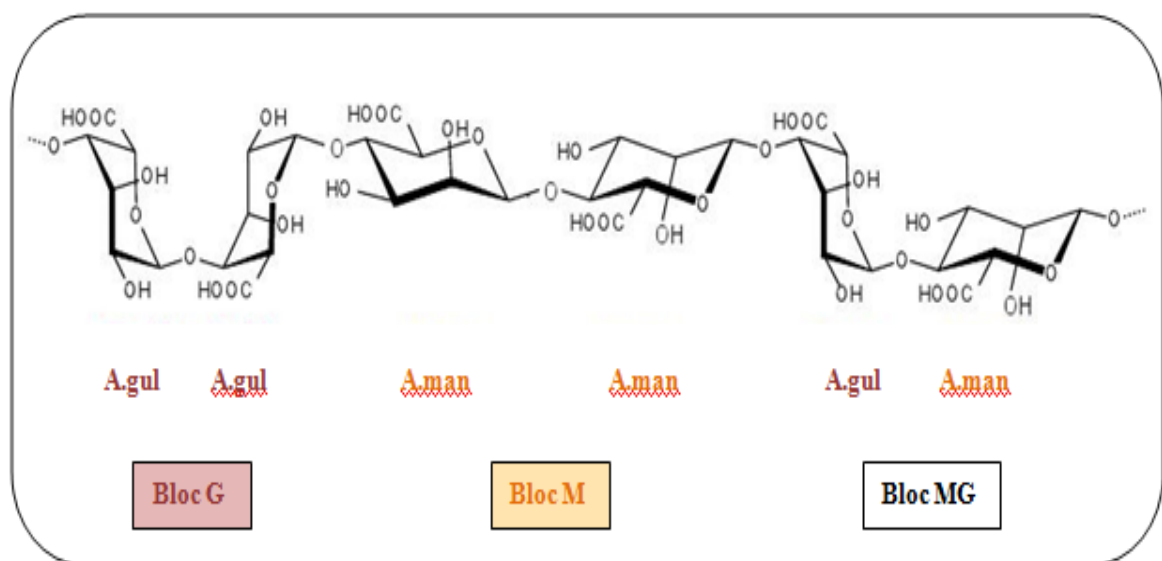


Figure 3 : Les 3 types d'agencements de la molécule d'alginate.
top-tpe.e-monsite.com.

La composition en blocs dépend de l'espèce d'algue utilisée, son âge, la partie du thalle dont est extrait l'alginate ainsi que la saison de récolte.

De par l'asymétrie du carbone, la configuration spatiale des deux acides uroniques est en chaise. Alors chaque monomère se place en inverse du monomère précédent, il convient de dire que si l'un est de conformation C1, le suivant se place en position 1C, ce qui provoque l'agencement en hélice très lâche pour l'acide mannuronique et très serrée dans le cas de l'acide guluronique.

Les alginates peuvent exister sous différentes formes qui n'ont pas les mêmes propriétés. L'alginate de sodium par exemple est soluble dans l'eau alors que l'alginate de calcium peut être dissout uniquement en milieu alcalin.

Une autre voie de production d'alginate existe également, par biosynthèse bactérienne par les bactéries du genre *azotobacter* et *pseudomonase*, mais l'extraction à partir d'algues marines reste majoritaire et plus dominante.

1.3. Formulations des alginate :

Les alginate peuvent être formulés sous 3 formes principales : (HARDY, 2018)

- Hydrogel: réseau tridimensionnel composés de polymères hydrophiles et contenant une quantité importante d'eau.
- Microsphères: pouvant être solides, préparer par émulsion et évaporation du solvant, ou composées de gel.
- Sous forme d'échafaudage poreux: fabriqué par lyophilisation ou encore électrofilage de nanofibres

1.4. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ALGINATES:

1.4.1. L'aspect:

L'acide alginique est une poudre cristalline ou amorphe, blanche ou brun jaunâtre, qui n'a ni goût, ni odeur, elle est de faible toxicité et non digestible, ce qui la rend un parfait agent biocompatible qui ne modifie pas les qualités organoleptiques.



Figure 4 : Poudre d'alginate.
qdalginate.en.made-in-china.com.

1.4.2. Références :

L'acide alginique et ses sels sont des additifs alimentaires (LAHAYE, 2001), qui ont pour références :

Tableau 1 : Références des alginate en tant qu'additifs alimentaires.

Acide alginique	E400
Alginate de sodium	E401
Alginate de potassium	E402
Alginate d'ammonium	E403
Alginate de calcium	E404

1.4.3. Le rapport M/G :

La composition en M et G d'un extrait d'alginate a une influence sur les propriétés physico-chimiques et rhéologiques du polymère.

La rigidité des blocs augmente dans l'ordre suivant (MG<MM<GG) (PALLUAULT, 2010).

En effet, un extrait riche en acide guluronique est apprécié pour sa capacité à former un gel, tandis qu'un extrait riche en acide mannuronique à une apparence plus visqueuse et donc, le rapport M/G qui varie entre 0,25 et 2,25 permet d'apprécier la qualité des alginate (MITCHEL et BRANSHARD, 1976).

Du fait de la variation en composition M et G et la longueur des blocs, plus de 200 alginate différents ont été répertoriés (NIHM, 2013).

1.4.4. La masse molaire moyenne:

En fonction de la source et du mode d'extraction, la masse molaire moyenne en poids M_w des alginate varie entre 20 000 et 240 000 g.mol⁻¹ (RAYMOND, 2009).

1.4.5. Degré de polymérisation moyen:

La majorité des alginate industriels ont un degré de polymérisation variant de 100 à 1000 soit un poids moléculaire compris entre 20 000 et 200 000. Dans le cas des alginate de sodium, il peut varier de 35 000 à 150 000 (GOUJON, 2004).

1.4.6. Indice de polydispersité :

Il permet de qualifier la distribution des masses des différentes macromolécules au sein du polymère. Un polymère parfait où toutes les chaînes sont de même longueur, l'indice de polydispersité est de 1. Pour des préparations commerciales, il varie entre 1,4 et 2,6 et pour des échantillons préparés au laboratoire, il est de 5,6 (LAHAYE, 2001).

Tous ces paramètres: le ratio M/G, La composition des séquences, la longueur des blocs et le poids moléculaire sont des facteurs critiques qui affectent les propriétés des alginate.

1.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DES ALGINATES :

1.5.1. La solubilité :

L'alginate est soluble dans l'eau tandis que l'acide alginique est très peu soluble, il se gonfle mais ne se dissout pas, il est pratiquement insoluble dans l'alcool et les solvants organiques. (PEREIRA CAMELO, 2015).

La solubilité de l'alginate est en fonction du pH, il est soluble à un pH inférieur au pKa des acides uroniques qui le constitue (3,4 pour l'acide mannuronique et 4,3 pour l'acide guluronique), si le pH de la solution d'alginate est baissé lentement en dessous de cette valeur, un gel acide est obtenu, tandis qu'une acidification rapide de la solution conduit à la précipitation de l'alginate. La solubilité dépend aussi de la composition des alginates, leurs poids moléculaire ainsi que la force ionique de la solution (LAHAYE, 2001).

1.5.2. La viscosité :

La viscosité augmente parallèlement au taux de polymérisation mis en œuvre, d'une façon générale, plus la masse moléculaire est élevée, plus la viscosité sera élevée.

La température a un faible effet sur la viscosité tandis que le pH joue un rôle important car cette dernière augmente à mesure que le pH diminue et atteint un maximum autour de pH=3-3,5.

1.5.3. La gélification :

Les alginates possèdent une matrice chargée négativement (groupement carboxyle $-\text{COO}^-$) leur confèrent un caractère anionique Alg^- facilitant la liaison avec les ions positifs.

Ces polysaccharides montrent une affinité pour les métaux alcalino-terreux dans l'ordre $\text{Mg} \ll \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Br}$ grâce au bloc de l'acide guluronique dans la mesure où les blocs d'acide mannuronique et les séquences alternées ne montrent aucune sélectivité (LAHAYE, 2001).

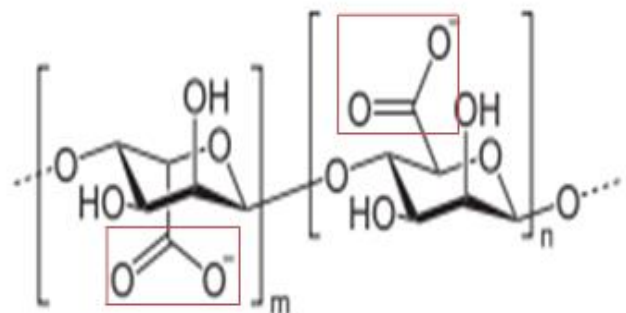


Figure 5 : Caractère anionique des alginates.

www.aquaportail.com

Les alginates présentent une sélectivité ionique dans la série des ions bivalents, en particulier pour les ions Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , qui ont la meilleure aptitude à induire la gélification en formant un modèle de boîte à œufs (egg box model). En effet, en présence de Ca^{2+} , les blocs G, qui sont les seuls à intervenir dans cette gélification, passent d'un état désordonné (chaînes éparpillées) à un état ordonné, où 2 blocs s'associent au niveau de leur zone de jonction, piégeant ainsi en leurs intérieurs le Ca^{2+} . La fixation de cet ion dans la zone de jonction, facilite la capture d'un second ion Ca^{2+} et ainsi de suite. L'association de ces deux blocs se fait par un mécanisme coopératif et conduit à la dimérisation de tous les blocs donnant ainsi une forme de boîte à œufs (PEREIRA CAMELO, 2015).

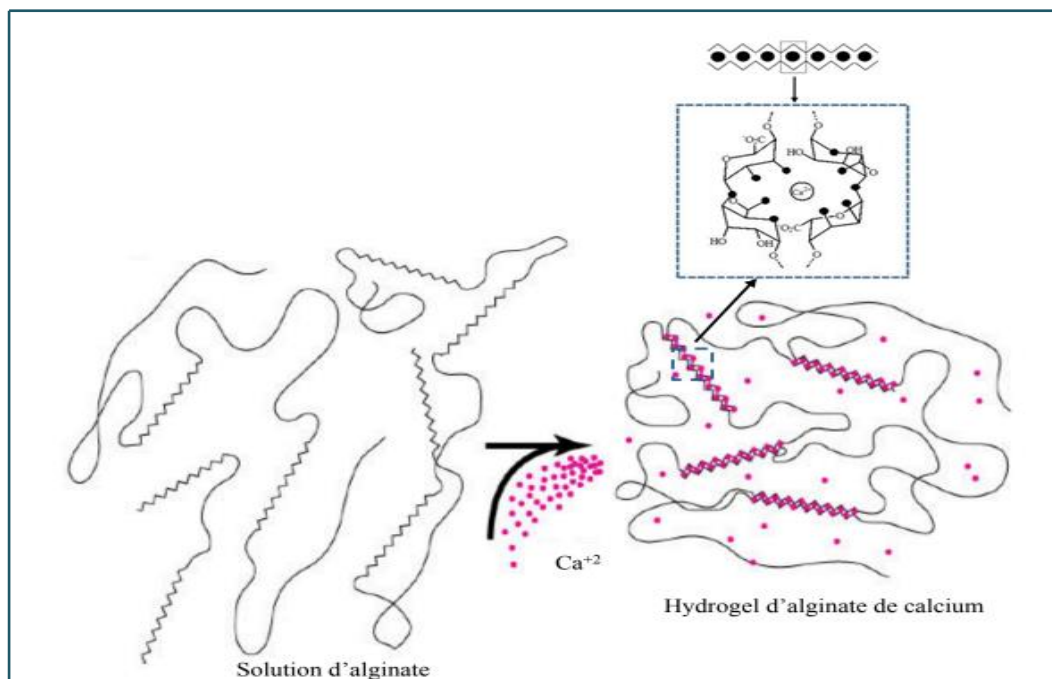


Figure 6 : Mécanisme de la formation de l'hydrogel d'alginate de calcium par le processus de la boîte à œufs (PEREIRA CAMELO, 2015).

La transition solide-gel est très rapide et donne lieu à un hydrogel stable, irréversible dans l'eau pure pour des teneurs élevées en calcium. La constante de dissociation de la liaison Ca-alginate est très forte et donc le gel ne se dénature pas par la chaleur (gel thermostable) (RALLAUD, 2013).

Du fait de la possibilité de se déposer en « Egg-box », l'acide alginique sera d'autant plus gélifiant que sa teneur en acide guluronique sera élevée. Par opposition, on n'obtient jamais un gel en présence de Mg^{2+} , de même que cet ion ne conduit jamais à la formation de dimère.

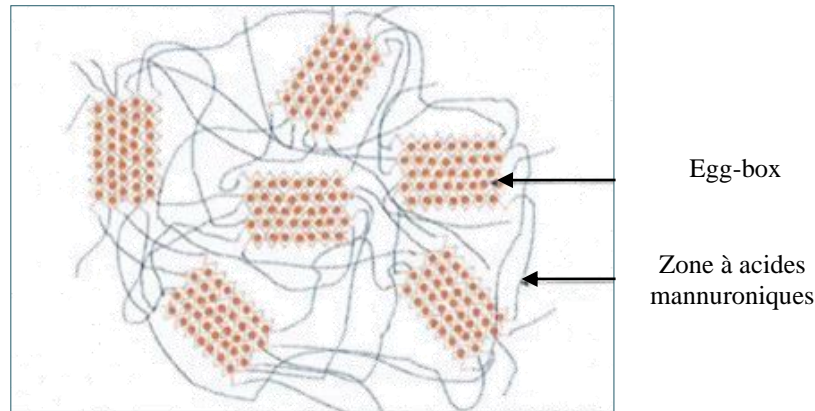


Figure 7 : Structure en « Egg-box » après dimérisation de tous les acides (GOUJON, 2004).

2. LES ALGUES BRUNES SOURCE D'ALGINATES :

2.1. DEFINITION DES ALGUES BRUNES :

Les algues brunes ou *phaeophyceae*, sont des végétaux aquatiques chlorophylliens majoritairement marins, appartenant au règne des *Eucaryotes*, embranchement des *Ochrophyta*. Ca sont des macroalgues benthiques ou pélagiques, caractérisées par leur couleur brune résultant de la dominance du pigment xanthophylle, la fucoxanthine qui masque les autres pigments (chlorophylles a et c, ainsi que le bêta-carotène) (ZITOUNI, 2015).

Leur taille peut atteindre des dizaines de mètres formant ainsi de grand spécimen. La paroi cellulaire des algues brunes contient peu de cellulose, elle est majoritairement constituée d'alginate, ce qui fait de la plupart des espèces d'algues brunes des alginophytes.

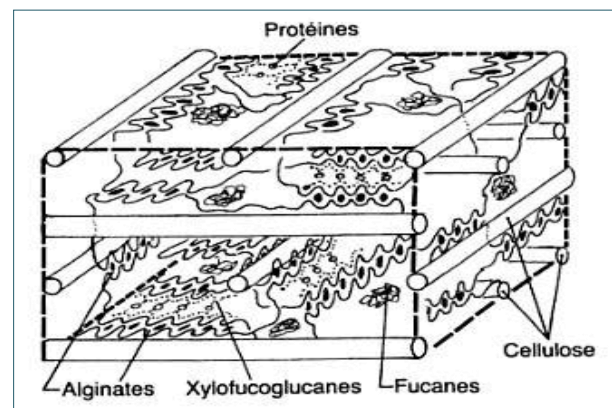


Figure 8 : Structure de la paroi cellulaire des algues brunes. www.researchgate.net.

Ces polysaccharides, dotés d'une capacité gélifiante, sont nécessaires pour l'algue afin qu'elle soit relativement flexible face à son environnement (hydrodynamisme,...).

Les algues brunes se trouvent dans toutes les mers froides et tempérées du monde et occupent en particulier l'estran et peuvent être aussi trouvées au niveau des côtes rocheuses et des rivages marins jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de profondeur.

2.2. Les Cystoseires :

Le nom grec *Cystoseira* est composé de *cysto* qui veut dire « vessie », et *seira* pour « chaîne », en raison de la présence de pneumatocystes le long des frondes qui permettent la flottaison.

Les Cystoseires se développent au niveau de l'étage infralittoral ainsi que dans les cuvettes de l'étage médiolittoral (JEGOU, 2011). Aujourd'hui, en méditerranée, il existe un grand nombre d'espèces réparties verticalement sur le littoral et façonnent la physionomie de la végétation de cette mer. Les Cystoseires servent d'habitats à une panoplie d'espèces ce qui les rend de parfaits contrôleurs qui structurent les communautés du littoral.

2.2.1. *Cystoseira compressa* (ESPER, 1975):

Morphologie:

Aussi appelée *Focus compressus* (ESPER, 1799), cette grande espèce d'algues brunes de couleur jaune verdâtre à brun foncé, est souple à port dressé et de forme arborescente. Sa hauteur varie de quelque centimètre à plus de 50 cm et jusqu'à 1 m.

Elle est fixée sur la roche par une petite base discoïde, d'où partent plusieurs axes portant de long rameaux primaires aplatis à la base, ces derniers se ramifient ensuite jusqu'au troisième et quatrième ordre, ils peuvent être aplatis ou cylindriques. Les individus âgés peuvent présenter, dans la partie terminale des rameaux, de petits flotteurs (aérosyste).

Tableau 2 : Systématique de *Cystoseira compressa*.
WoRMS.

<i>Cystoseira compressa</i> (Esper) Gerloff & Nizam.,1975	
Domaine	<i>Eukaryota</i>
Règne	<i>Chromista</i>
Embranchement	<i>Ochrophyta</i>
Classe	<i>Phaeophyceae</i>
Sous-classe	<i>Fucophycidae</i>
Ordre	<i>Fucales</i>
Famille	<i>Sargassaceae</i>
Genre	<i>Cystoseira</i>
Espèce	<i>Cystoseira compressa</i>



Figure 9 : *Cystoseira compressa*.
doris.ffessm.fr

Biotope :

Espèce photophile, fixée sur le substrat dur de l'infralittoral, le plus souvent près de la surface, jusqu'à 2m de profondeur. Elle est présente en mode calme ainsi que semi-battu. Parmi les Cystoseires c'est l'espèce la plus résistante à la pollution.

Distribution géographique :

Ses aires de distribution s'étendent sur les côtes de la mer Méditerranée, dans le bassin occidentale au Nord (France, Espagne, Italie) comme au Sud (Algérie, Maroc, Tunisie, Malte) ainsi que le bassin orientale (Egypte, Turquie, Libye,...), elle est aussi présente en Atlantique nord-est depuis l'Espagne jusqu'aux îles du Cap Vert.

En Algérie, *Cystoseira compressa* a été identifiée sur plusieurs sites le long du littoral à citer: les îles Habiba, Arzew, Cherchell, Chenoua, Ain Tagourait, Kouali, Boi-Ismail, Sidi Fredj, Ain Benian, Boumerdes et Taza (OULD AHMED,2013).

2.2.2. *Cystoseira crinita* (DUBY, 1830):

Morphologie :

Aussi appelée *Focus crinitus* (DESFONTAINES, 1799), son nom est dérivé d'un adjectif latin signifiant avoir des touffes de cheveux long, elle est de couleur brun foncé. C'est une espèce à longue longévité.

Tableau 3 : Systématique de *Cystoseira crinita*.

<i>Cystoseira crinita</i> (DUBY, 1830)	
Domaine	<i>Eukaryota</i>
Règne	<i>Chromista</i>
Embranchement	<i>Ochrophyta</i>
Classe	<i>Phaeophyceae</i>
Sous-classe	<i>Fucophycidae</i>
Ordre	<i>Fucales</i>
Famille	<i>Sargassaceae</i>
Genre	<i>Cystoseira</i>
Espèce	<i>Cystoseira crinita</i>

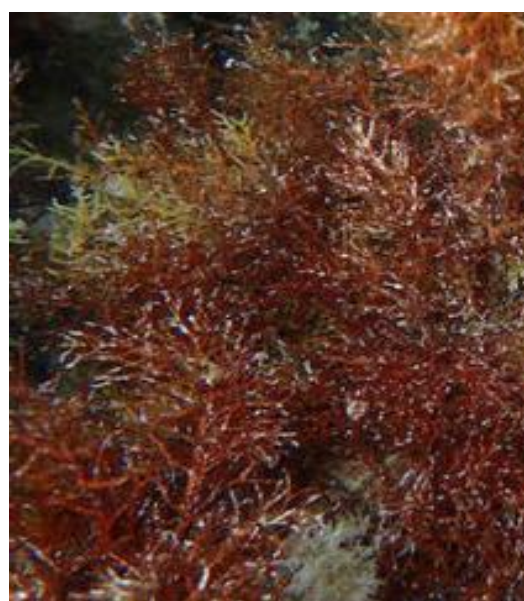


Figure 10 : *Cystoseira crinita*.
doris.ffessm.fr

Biotope :

Cette espèce se développe en surface dans les eaux peu profondes (0-5m de profondeur), elle est présente dans des milieux calmes (CABI OC'H, 2014) et éclairés. Elle fournit un abri, de la nourriture, un habitat et des aires de reproduction à de nombreuses espèces

Distribution géographique:

C. crinita est présente sur les côtes de la mer méditerranéenne (espèce endémique), la mer noire ainsi que les îles Canaries.

En Algérie, elle a été identifiée au niveau des îles Habiba, Arzew, Cherchell, Sidi Fredj, Taza...etc (OULD AHMED, 2013).

2.2. EXPLOITATION MONDIALE DES ALGUES BRUNES:

Depuis quelques décennies, la production par ramassage des champs marins naturels ou par algoculture ainsi que la commercialisation des algues marines à l'échelle mondiale ne cessent d'augmenter. Dans les pays asiatiques comme le Japon et la Chine, les algues brunes comme le Kombu ou le haricot de mer (appelé aussi spaghetti de mer) sont consommées traditionnellement depuis des siècles. Ces légumes de mer sont appréciés pour leurs qualités nutritionnelles, à savoir : leurs teneurs en vitamines, en minéraux, en protéines végétales et en antioxydants.

Actuellement, l'industrie algale présente une production très diversifiée avec au deuxième rang, la production des phycocolloïdes (alginates, agar, carraghénane) qui sont devenus incontournables dans de nombreux secteurs industriels. Ces derniers représentent 40% du marché mondial des colloïdes soit 585 millions de dollars (BELATTMANIA et al., 2014).

Afin de constituer une matière première intéressante pour l'industrie, il faut que l'algue soit un bon alginophyte c'est-à-dire que sa teneur en alginate soit suffisamment importante (supérieure à 18% en masse sèche) et que l'alginate extrait ait une certaine qualité rhéologique. (BELATTMANIA et al., 2014).

Actuellement, les principales algues brunes exploitées pour l'obtention des alginates par l'industrie mondiale sont les Laminaires ou « Kelp » (en anglais) pouvant atteindre de très grande taille, jusqu'à 60 m formant des forêts sous-marines, les Macrocystes, et les Fucus (VINCENT, 2010). Elles sont récoltées sur les côtes rocheuses des États-Unis, en Grande Bretagne, France (Bretagne), Japon, Chine et Norvège (RINAUDO, 2002).

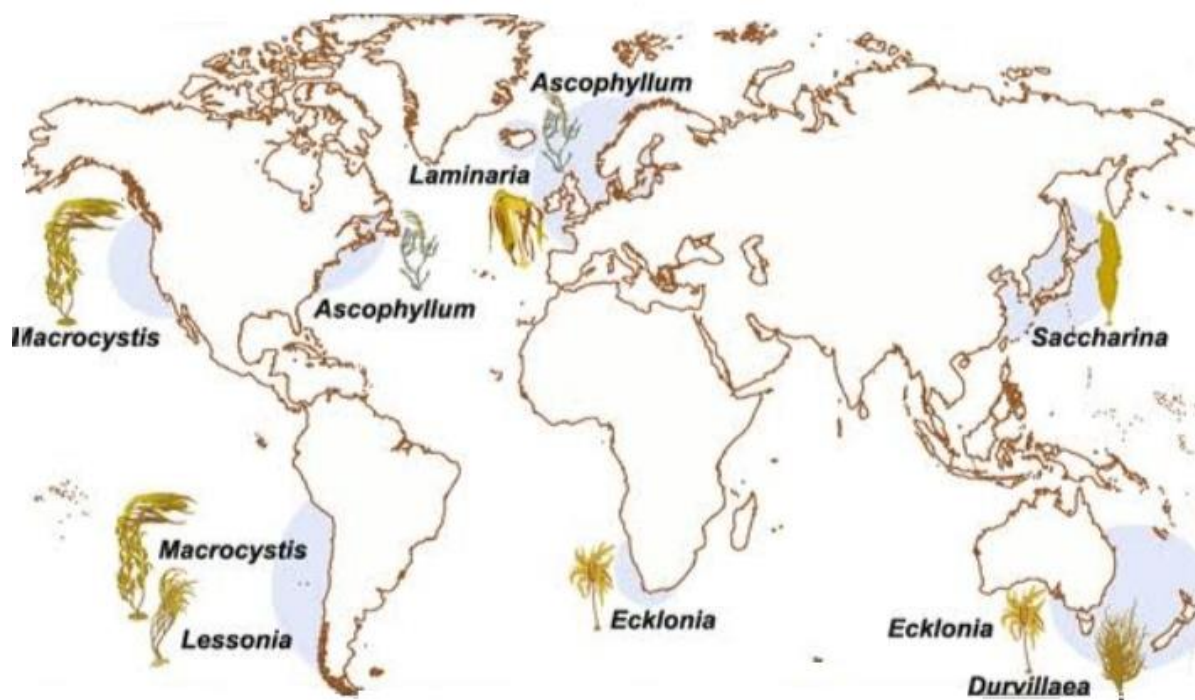


Figure 11 : Principales zones de récolte des alginophytes dans le monde.

www.memoireonline.com.

2.3. EXTRACTION DES ALGINATES EN ALGERIE :

Malgré la richesse taxonomique des côtes maritimes algériennes, l'exploitation de la flore algale est limitée à la récolte d'un nombre très restreint d'espèces. En effet, plusieurs espèces d'algues brunes sont abondantes sur nos côtes cependant, les données sur la composition et les propriétés physico-chimiques de leur phycocolloïdes sont insuffisantes, bien qu'elles soient nécessaires pour toute perspective d'exploitation future. Certaines algues brunes sont confinées à des aires géographiques et climatiques assez précises, ainsi 90% des espèces de *Cystoseires* ne vivent qu'en méditerranée (Wikipédia) et l'Algérie en compte un grand nombre, de plus, ces espèces sont de très bon alginophytes ce qui les rend potentiellement candidates à l'exploitation. Ces dernières années, une prise de conscience croissante est remarquée, et de nombreuses informations sont récoltées grâce aux recherches engagées.

3. APPLICATIONS DES ALGINATES:

L'utilisation des ressources naturelles, renouvelables et disponibles en grande quantité permet de développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement. Du fait de leur biocompatibilité et leur faible coût, les alginates sont utilisés dans divers domaines.

3.1. Domaine agro-alimentaire :

L'agro-alimentaire est le domaine d'utilisation principale des phycocolloïdes. En effet, de E400 à E405, les alginates sont exploités pour leur pouvoir gélifiant avec les produits laitier (flans,

yaourts,...), pouvoir stabilisant (maintient de la pulpe des jus de fruits et du chocolat en suspension, diminue et retarde la cristallisation des glaces et abaisse leur point de fusion), ou encore pour leur pouvoir épaississant (sauces et soupes...) et donnent une texture fine et onctueuse, ils sont utilisés en pâtisserie et en biscuiterie (crèmes de fourrage, mousses,...) et en tant que conservateur et agent de reconstitution des fruit, légumes, viandes et poissons.

3.2. Domaine biomédicale et pharmaceutique :

Hydrogel, microsphères (billes) ou encore échafaudage poreux, toutes les formes sont exploitées. De nombreuses spécialités pharmaceutiques intègrent dans leurs fabrications les phycocolloïdes comme principe actif ou en tant qu'excipient (sirop, enrobage de pilule et de dragée, ...).

A ce jour, les alginates constitue le principe actif le plus dominant dans de nombreux médicaments contre le reflux gastro-œsophagien (NOBAC®, GAVISCON®), ils sont utilisés comme pansement gastrique contre les remontées acide de l'estomac ou encore comme anti-inflammatoire œsophagien.

Ils sont également utilisés comme pansement cutané moderne. En effet, composé de plus de 50% d'alginate sous forme de fibre flexible (compresses ou mèches), ils ont pour principale caractéristique la gélification au contact de l'exsudat ce qui permet de créer et de maintenir un environnement humide, autour de la plaie, favorable à la cicatrisation. Cependant, ils ont aussi une activité pharmacologique grâce au relargage des ions Ca^{2+} jouant un rôle fondamentale au niveau de l'hémostase et peuvent stimuler également la production de fibroblastes, entraînant une cicatrisation plus rapide surtout pour les plaies chronique et hémorragique (DUMONT, 2016).

Les alginates sont les produits à empreinte les plus utilisés en dentisterie pour la confection des couronnes, réalisation d'empreintes et de prothèses.

ar ailleurs, ils sont employés dans la régénération des tissus osseux et cartilagineux, dans les injections intra coronaire pour le remodelage cardiaque, ainsi que pour la délivrance des cellules souches mésenchymateuses.



Figure 12 : Exemples de pansements cutané et gastrique à base d'alginate.

Aujourd'hui, pour des perspectives futures, ces polysaccharides font l'objet d'une étude prometteuse concernant la micro-encapsulation et la transplantation des îlots pancréatiques dans le cadre du traitement du diabète.

3.3. L'industrie cosmétique, textile et papeterie :

Pour leurs effets restructurant, anti UV et antioxydant, les alginates sont utilisés dans les crèmes solaires et anti-âge, dans les savons et shampoings, ainsi comme agent texturant des rouges à lèvres et mascaras.

Depuis le milieu des années soixante, ils sont employés dans l'impression des tissus, ces derniers mélangés à la peinture, permettent d'éviter que le motif ne s'étale et forment une pellicule brillante protégeant les tissus des rayons lumineux et empêchent la pénétration des taches au cœur de la fibre textile. Ils sont employés aussi, dans la finition des papiers emballages en leur conférant un film doux et un aspect brillant.

Ces phycocolloïdes touchent à divers autres domaines tels que l'industrie et l'agronomie. Grâce à leur fibre inflammable, les alginates sont utilisés pour le tissage des combinaisons des sapeurs pompiers, ils entrent encore dans la composition de l'eau projetée sur l'incendie afin d'augmenter sa viscosité et d'améliorer son adhésion sur les végétaux ce qui diminue la progression des flammes (TANDINA, 2017).

Il s'est avéré aussi que les alginates de sodium ont une activité antivirale contre les virus de la mosaïque du tabac en inhibant l'adsorption du virus sur la surface cellulaire, car la charge anionique de l'alginate interagit avec les groupes cationiques de la capsid du virus inhibant ainsi l'infection (GONZALEZ VALDESPINO,2005).

4. EXTRACTION ET ANALYSES DES ALGINATES:

4.1. Extraction des alginates :

(GOUJON ,2004); (ROCHER, 2008); (DUMON, 2016)

L'alginate est présent dans la paroi cellulaire des algues brunes sous forme de sels de calcium, de magnésium et de sodium de l'acide alginique. L'extraction des alginates repose sur la solubilité de ce polymère dans l'eau.

L'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que Na⁺ et K⁺ sont solubles. Afin d'extraire l'alginate des algues avec le meilleur rendement possible, il est nécessaire de convertir tous les sels (calcium et potassium) en sels d'alginate de sodium en utilisant du carbonate de sodium.

Les algues brunes récoltées sont rincées, séchées puis broyées. Une fois la poudre d'algues est obtenue, on passe à l'extraction.

- Formolisation:

La réhydratation au formaldéhyde est une étape importante qui permet d'une part, d'éviter l'apparition de la coloration des algues, et d'une autre part d'éliminer les protéines et les polyphénols qui sont considérés comme contaminants qui affectent la stabilité des alginates.

- Acidification :

Une phase d'acidification par trempage dans une solution d'acide chlorhydrique est nécessaire afin de dissoudre le calcium et le magnésium qui bloquaient, sous forme d'un gel dur, l'acide alginique dans la paroi cellulaire et empêcher l'extraction.

- Carbonatation:

Un recours au carbonate de sodium permet de convertir l'acide alginique, insoluble dans l'eau, en alginate de sodium dissout dans la phase liquide. L'extrait est filtré, une solution très visqueuse est obtenue.

- Précipitation :

De l'éthanol est ajouté au filtrat. L'alginate de sodium étant insoluble dans l'alcool, précipite et forme un flocon facilement séparable du système. Le carbonate de sodium reste en excès dans la solution se décompose en libérant du gaz carbonique, ce dernier se prend dans les fibres d'acide alginique en formation et amène à la surface. Il se forme une mousse d'acide alginique, qui s'épaissit et se tasse progressivement.

Au terme de ces étapes, une poudre d'alginate de sodium sera obtenue après séchage et broyage du flocon.

4.2. Calcul du rendement :

Le rendement en alginates de sodium est calculé par la formule :

% en alginate de sodium par rapport au poids sec (PS) initialement utilisé

$$\%PS = \frac{\text{Masse de l'alginate séché}}{\text{Masse de l'algue}} \times 100$$

4.3. Techniques de caractérisations des algines:

La molécule d'alginate peut être détectée et caractérisée par différentes méthodes :

a. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN):(utilisée dans ce mémoire)

La caractérisation des polysaccharides chez les algues brunes par spectroscopie RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C , est bien connue pour être la méthode la plus fiable (ZRID *et al.*, 2014). C'est une méthode puissante pour déterminer la composition et la structure des algines. En effet, le rapport M/G peut être facilement déterminé par RMN ^1H et la distribution des groupes uroniques le long de la chaîne peut être analysée par RMN du carbone ^{13}C (RINAUDO, 2002).

Principe :

Cette technique spectroscopique, repose sur les propriétés magnétiques du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort (PALLUAULT, 2010).

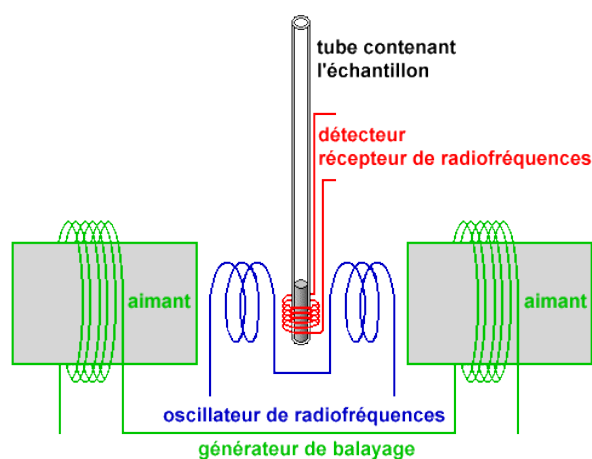


Figure 13 : Schéma de l'appareillage de la RMN.
www.lerepairedessciences.fr

Le principe de la RMN ^1H consiste à exciter le proton en utilisant ce champ magnétique et ces ondes radio à la fréquence de résonance et de capter les signaux. L'échantillon est dissout dans un solvant dépourvu d'hydrogène afin de ne pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

Les positions et les surfaces relatives aux signaux spécifiques, nous informent sur la composition en acides uroniques de l'alginate étudié et nous permettent par un calcul d'intégrale des aires sous les pics, de déterminer le rapport M/G ainsi que la distribution des unités du polysaccharide.

b. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Elle permet de définir la structure des algines à partir des spectres d'absorption et d'émission de la molécule contenue dans l'échantillon.

c.L'analyse rhéologique:

Technique pour mettre en évidence les propriétés mécaniques des alginates entre autres la viscosité. Les caractères rhéologiques de ce matériau viscoélastique sont déterminés en cisillant l'échantillon dans une cellule de mesure visant à reproduire les conditions de cisaillement simple (GOUJON, 2004).

CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est d'extraire les alginates à partir de deux espèces de *Cystoseires*, nous nous intéresserons par la suite à l'identification de cette molécule par RMN du proton¹H et du carbone ¹³C ainsi qu'à la caractérisation de sa structure.

1. RECOLTE DES ALGUES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Des échantillons de *Cystoseira compressa* et *Cystoseira crinita* ont été prélevés le 04/11/2020 à 10h du matin, au niveau de la plage de l'anse de Kouali à une profondeur de 50 cm, à l'aide d'un couteau. L'échantillonnage s'est déroulé sous un ciel clair, à une température atmosphérique de 23°C, tandis que celle de l'eau, elle était de 18°C.

1.1. Zone d'échantillonnage :

Située à l'ouest d'Alger, la baie de Bou Ismail est limitée dans sa partie ouest par Ras El Amod (mont Chenoua) et dans sa partie est par Ras Acrata. Elle est largement ouverte vers le nord (Figure14).

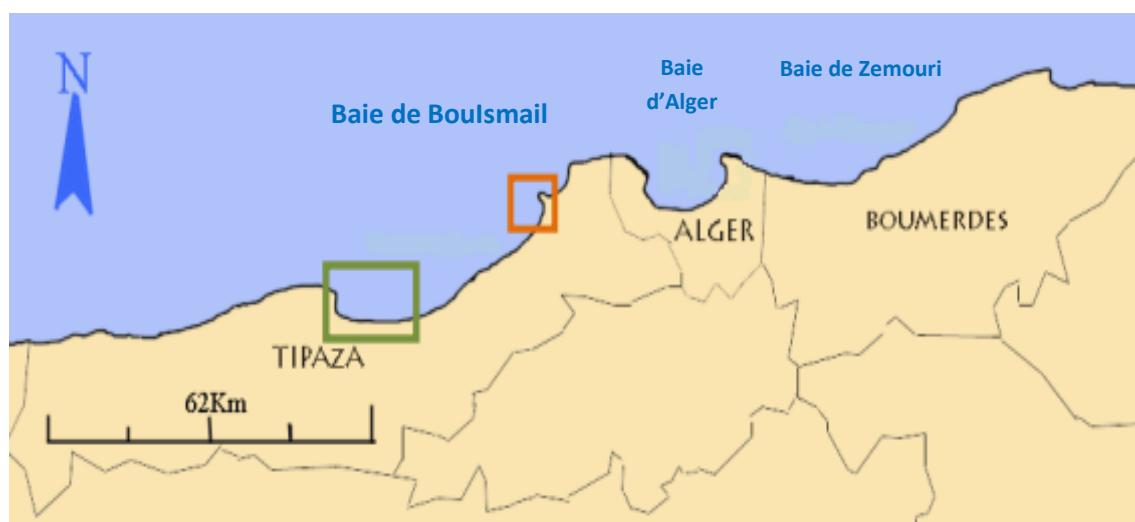


Figure14 : Localisation géographique de la baie de Bou Ismail.
repository.usthb.dz

Située dans la circonscription administrative de la wilaya de Tipaza, l'anse de Kouali est localisée dans la partie occidentale de la baie de Bou-Ismaïl à 80 Km de la baie d'Alger à l'Est. Ce site naturel renferme une biodiversité marine très importante, entre autre, les *Cystoseires*, ces dernières sont très abondantes.



Figure 15 : Localisation géographique de la station d'échantillonnage.

repository.usthb.dz



Figure 16 : Plage de l'anse de Kouali.

(Photo prise le 04/11/2020)

1.2. Espèces récoltées :

Deux espèces d'algues ont été récoltées, à savoir *Cystoseira compressa* et *Cystoseira crinita*. Elles ont été observées en premier lieu à l'œil nu puis sous la loupe. Des coupes ont été effectuées et observer sous microscope à différents grossissements (les différents critères et clé d'identification sont expliqués dans le chapitre I).



Figure 17 : *Cystoseira compressa*.

(Photo prise le 04/11/2020).



Figure 18 : Observation microscopique de l'algue 1 (x40).

(Photo prise le 01/12/2020).



Figure 19 : *Cystoseira crinita*.
(Photo prise le 04/11/2020).

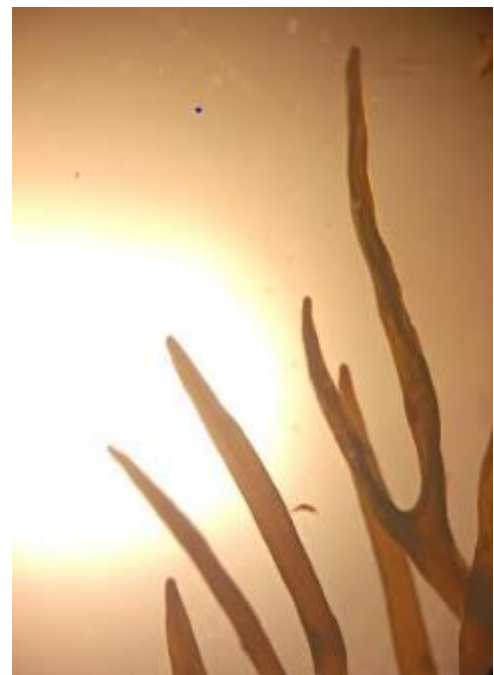


Figure 20 : Observation microscopique de l'algue 2 (x40).
(Photo prise le 01/12/2020).

1.3. Préparation des échantillons :

Les algues récoltées ont été transportées dans des sacs en plastique, et immédiatement rincées à l'eau du robinet, plusieurs fois, afin d'éliminer toutes traces de sel, sable et matières biologiques (débris de coquilles, petit mollusque,...), puis rincées à l'eau distillée.

Elles ont été par la suite séchées pendant 15 jours dans du papier journal, ce dernier renouvelé chaque jour, afin d'éviter l'apparition des moisissures.

Les algues séchées ont été passées à l'étuve pendant 1h à 50°C, pour enlever toutes traces d'humidité afin de faciliter le broyage.



Figure 21 : Séchage des algues au papier journal.
(Photos prise le 04/11/2020).



Figure 22: Séchage des algues à l'étuve.
(Photos prise le 22/11/2020).

Les algues séchées ont été découpées en petits morceaux à l'aide de ciseaux, broyées avec un robot mixeur, puis tamisées à travers un tamis de maille de 530µm afin d'obtenir une poudre de granulométrie régulière.



Figure 23 : Dispositif de broyage des algues.
(Photo prise le 23/11/2020).



Figure 24 : Tamisage des algues broyées.
(Photo prise le 23/11/2020).



Figure 25 : Poudre d'algue obtenue.
(Photo prise le 23/11/2020).

2. Extraction des alginates :

2.1. Matériel utilisé:

- Matière première : poudre d'algue brune préalablement préparée.
- Consommables : verrerie (bêchers, éprouvettes, fioles, entonnoirs, boîtes de pétri,...), papiers filtres et gazes.
- Appareillage : balance, étuve et dessiccateur.
- Produit chimique : formaldéhyde, acide chlorhydrique, carbonate de Sodium et éthanol.

2.2. Protocole d'extraction :

Le protocole d'extraction utilisé est celui de Calumpong et *al.*,1999 et Torre et *al.*,2007 avec de légères adaptations.

2.2.1. Formulation :

Pour ce faire, une quantité de 10g de poudre d'algue a été pesée puis hydratée avec 2ml de solution de formaldéhyde à 40%, à raison de 0,2 mL/g, pendant 24h à température ambiante couverte avec du papier aluminium.



Figure 26 : Pesage de la poudre d'algue.
(Photo prise 23/11/2020).



Figure 27 : Formulation.
(Photo prise 23/11/2020).

2.2.2. Acidification :

La biomasse hydratée a été immergée dans 50mL de solution d'acide chlorhydrique HCl (0.2M) pendant 1h puis filtrée à l'aide de papier filtre et de gaze. L'opération est répétée une seconde fois.

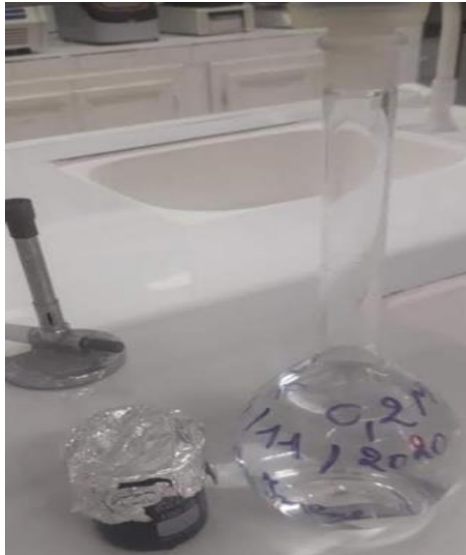


Figure 28 : Acidification.
(Photo prise 24/11/2020).



Figure 29 : Dispositif de filtration.
(Photo prise 24/11/2020).

2.2.3. Carbonatation :

La biomasse récupérée, on passe à l'étape clé de l'extraction, la carbonatation, durant laquelle l'acide alginique insoluble, sera converti en alginate de sodium soluble dans la phase liquide, et cela par l'ajout de 50mL de carbonate de sodium (Na_2CO_3) à 3%.

2.2.4. Précipitation :

Après 17h de carbonatation, nous avons récupéré le jus de carbonatation par filtration. On lui a ajouté le même volume en éthanol pur afin de précipiter l'alginate.



Figure 30 : Récupération du jus de carbonatation et ajout de l'éthanol.
(Photos prises le 25/11/2020).

Après évaporation de l'éthanol, on obtient un flocon d'alginate de sodium qu'on sépare de la solution à l'aide d'une spatule.



Figure 31 : Précipitation des alginates.
(Photo prise le 25/11/2020).



Figure 32 : Flocon d'alginate de sodium.
(Photo prise le 25/11/2020).

Le flocon est séché dans l'étuve pendant 24h à 30°C puis broyé à l'aide d'un mortier sec. Les alginates sont conservés dans des tubes à essai en verre, dans le dessiccateur.

3. Analyse des alginates par RMN¹H et RMN¹³C:

3.1. Type de l'appareil:

Le dispositif utilisé est un Spectromètre RMN¹H BRUKER à haut champs (400 MHz) de type AVANCE III HD-400, 9.4 T) avec une sonde BBO de 5mm.

Ce spectromètre mesure 1.8m de haut, il est raccordé à une armoire électronique aussi appelée console qui contient toute l'électroniques permettant de contrôler la sonde (excitation, détection,...) et à un pilote.

Il permet l'analyse d'échantillons solides et liquides.



Figure 33 : Le spectromètre RMN.
Photo prise le 20/01/2021

3.2. Etapes de l'analyse :

15mg de poudre d'alginate ont été dissoutes dans 1mL d'oxyde de deutérium (D_2O) à l'intérieur d'une sonde, de manière à obtenir une concentration d'environ 15% (M/V) puis agités afin d'homogénéiser.

Les échantillons ont été mis, par la suite, dans l'appareil (Figure 32) et exposés au champ magnétique à une température de 353°K soit 70°C.

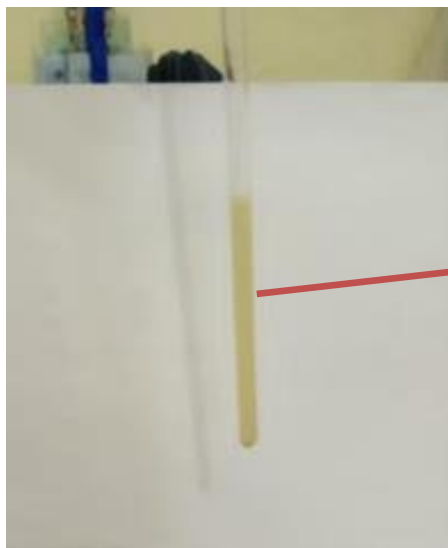


Figure 34 : Sonde contenant l'échantillon.
Photo prise le 20/01/2021



Figure 35 : Port-échantillons de l'appareil RMN.
Photo prise le 20/01/2021

La durée de l'analyse RMN du proton est de 10 min tandis que celle du carbone 13, elle est d'une heure.

La température élevée a 2 objectifs, premièrement réduire la viscosité et deuxièmement, la résonance magnétique de l'eau est éloignée de la région spectrale d'intérêt (HENRIK MAX JENSEN *et al.*, 2015).

Un nombre de 64 scans a été effectué. Les spectres ont été enregistrés et les résultats sont obtenus.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

1. Rendement en alginates de sodium :

Calcul du rendement chez *Cystoseira compressa* :

Pour une masse d'algue en poudre de 40g, nous avons obtenu 0,2039g d'alginate de sodium séché, alors le rendement est de l'ordre de :

$$\%PS = \frac{0.2039}{40} \times 100 = 0.5099\%$$

Calcul du rendement chez *Cystoseira crinita* :

Pour une masse d'algue en poudre de 40g, nous avons obtenus 0,2130g d'alginate de sodium séché, alors le rendement est de l'ordre de :

$$\%PS = \frac{0.2130}{40} \times 100 = 0.5325\%$$

Nous remarquons que le rendement des deux espèces *Cystoseira compressa* et *Cystoseira crinita* est presque identique.

2. Résultats de la RMN¹H:

Echantillon 1 : *Cystoseira compressa*

Dans les résultats suivants, l'effet de l'eau a été supprimé mais la viscosité de l'échantillon a modifié légèrement le spectre.

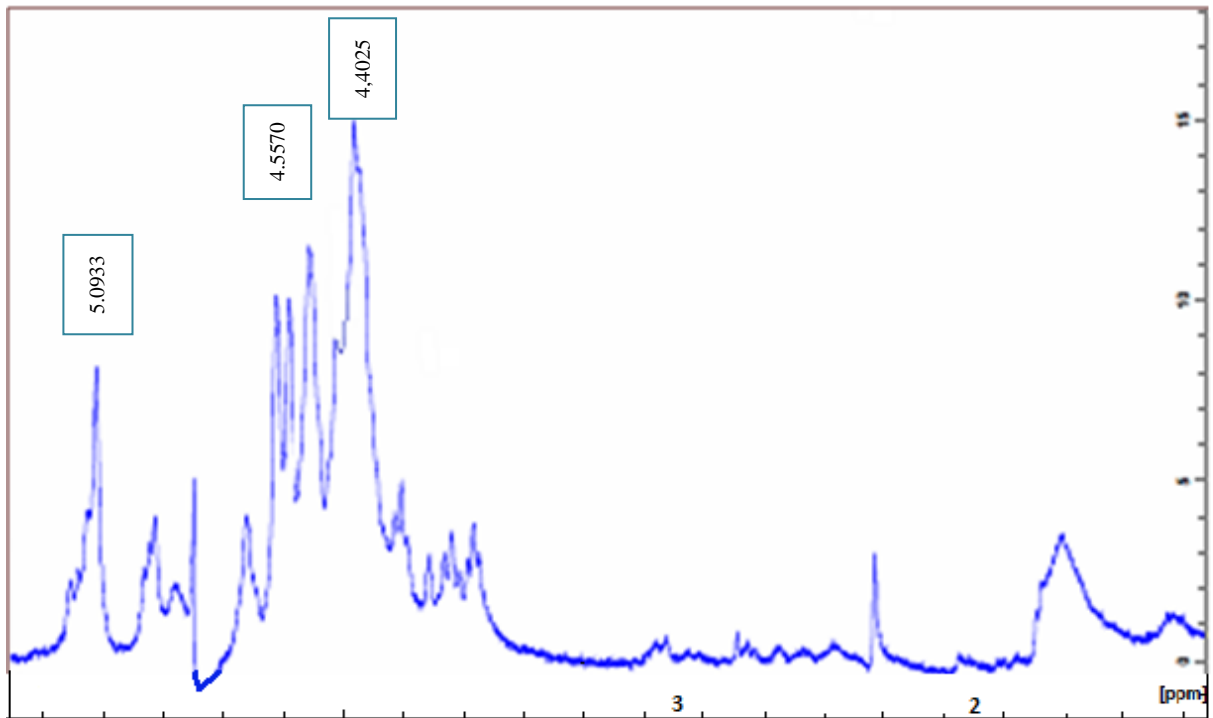


Figure 36 : Spectre RMN¹H de l'alginate de sodium extrait de *Cystoseira compressa*.

CRAPC le 20/01/2020

Le spectre RMN¹H de l'alginate extrait de *Cystoseira compressa* (Figure 31) révèle la présence de trois pics caractéristiques de l'acide uronique : le pic I (G1) à 5.0933 ppm et le pic III (GG-5G) à 4,4025 ppm correspondent respectivement à l'hydrogène en C1 et C5 de l'acide guluronique et le pic II à 4,5570 ppm correspondant à l'hydrogène en C1 des résidus mannuronique. Les petits pics observés à 4,8492 ppm sont indicatifs des protons H-5 des résidus G centrés au niveau des triades GG-5M et MG-5M.

Le spectre de RMN¹H permet également de déterminer la structure et la composition des blocs formant la molécule de l'alginate, en utilisant la méthode proposée par (Grasdalen et al., 1979)

Selon les équations :

$$F_G = A_I / (A_{II} + A_{III})$$

$$F_M = 1 - F_G$$

$$F_{GG} = A_{III} / (A_{II} + A_{III})$$

$$F_{GM} = F_{MG} = F_G - F_{GG}$$

$$F_{MM} = F_M - F_{MG}$$

$$M/G = (1 - F_G) / F_G$$

Les AI, AII et AIII correspondent aux aires sous les pics I, II et III respectivement autrement dit les intégrales.

Tableau 4 : Résultats de l'intégration.

Position du Pic	Valeur [ppm]	Integral
I	5.0933	24858816.75
II	4.5570	10864400.74
III	4.4025	38291854.90

Tableau 5 : Composition de l'alginate extrait de *Cystoseira compressa*.

Espèce	F _G	F _M	F _{GG}	F _{GM} = F _{MG}	F _{MM}	M/G
<i>Cystoseira compressa</i>	0,5057	0,4943	0,7790	0,0114	0,4829	0,9775

Ces calculs nous renseignent sur les fraction (F) des deux acides uroniques ainsi que celles des diades (GG, MM ,GM et MG).

D'après les résultats de l'analyse de l'alginate de *C.compressa*, on remarque que :

- La fraction en acide guluronique est légèrement plus élevée que celle de l'acide mannuronique.
- Ce polymère est plus riche en fractions GG que MM.
- La fraction des blocs hétéropolymériques (MG et GM) est très faible.

L'évaluation du rapport M/G :

Tableau 6 : Valeurs du rapport M/G de différents alginophytes.

Alginophyte	Origine	Rapport M/G	Référence
<i>Halopteris scoparia</i>	Maroc	1	Belattmania et al.,2014
<i>Dictyopteris polypodioides</i>	Maroc	0,99	
<i>Cystoseira humilis</i>	Maroc	1,46	Zrid et al.,2016
<i>Laminaria digitata</i>	Norvège	1,5	Stokke et al.,1991
<i>Laminaria hyperborea</i> (stipe)	Norvège	0,41	Grasdalen, 1983
<i>Laminaria hyperborea</i> (lame)	Norvège	0,96	
<i>Laminaria tuberculata</i> (lame)	Chili	0,43	Chandía et al.,2001
<i>Cystoseira compressa</i>	Présente étude	0,9775	Présente étude

En comparant avec les données de la littérature ci-dessus, l'espèce *Cystoseira compressa* semble présenter un rapport M/G supérieur à ceux de certaines alginophytes telles que *Laminaria hyperborea* (M/G=0,41 pour le stipe et 0.96 pour la lame) et *Laminaria tuberculata* (M/G= 0,43) et reste tout de même inférieur à ceux de *Cystoseira humilis* (M/G=1,46) et *Laminaria digitata* (M/G=1,5).

Les espèces ayant des rapports M/G > 1 produisent des gels aux propriétés souple et élastique, or dans le cas de *C.compressa* le rapport M/G < 1 alors le gel formé sera plutôt cassant. A la lumière des résultats obtenus, on peut constater que ce phycocolloïde est beaucoup plus riche en acide guluronique qu'en acide mannuronique.

Echantillon 2 : *Cystoseira crinita*

Dans les résultats suivants, l'effet de l'eau a été supprimé mais la viscosité de l'échantillon est beaucoup plus importante que celle de l'échantillon 1 (remarqué dès l'ajout du solvant) ce qui a conduit à des résultats erronés.

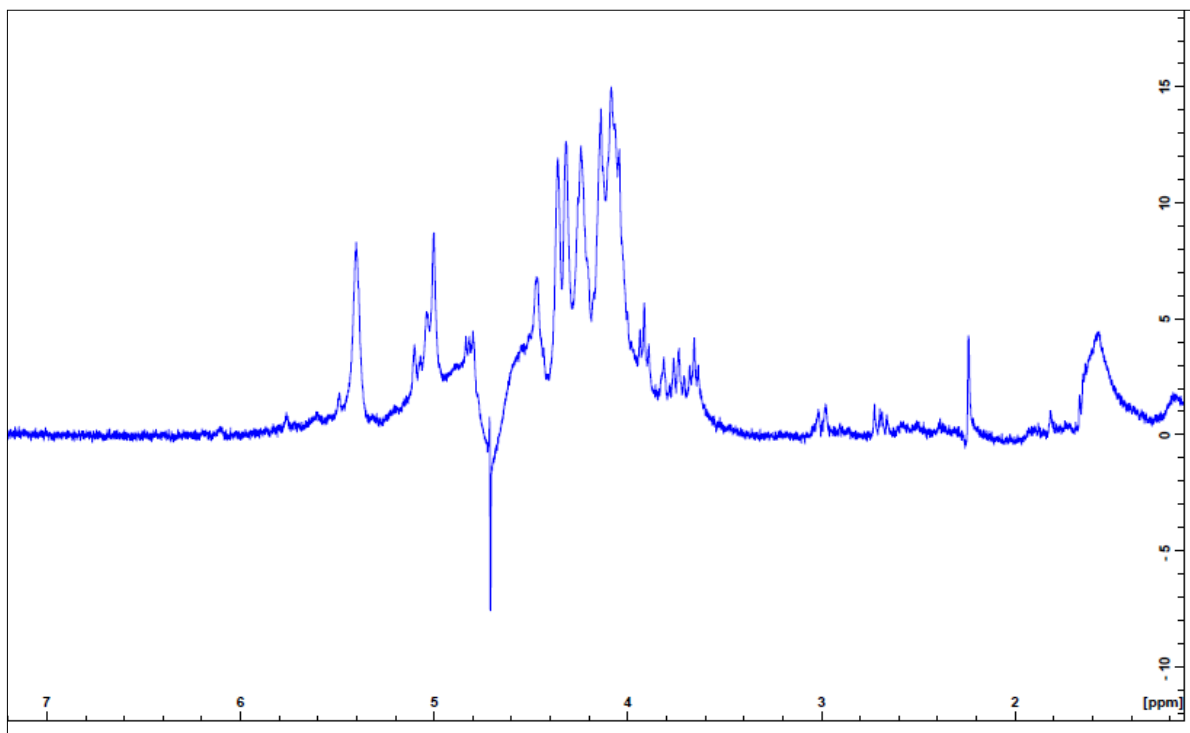


Figure 37: Spectre RMN1H de l'alginate de sodium extrait de *Cystoseira crinita*.

CRAPC le 20/01/2020

CONCLUSION :

Le monde marin étant un univers très riche mais peu découvert, a vu croître ces dernières années une prise de conscience et un tournant remarquable vers la recherche de nouvelles substances d'intérêt biotechnologique.

Quelles soient vertes, brunes, rouges ou bleues, microscopiques ou macroscopiques, les algues ont des vertus nutritionnelles et thérapeutiques très importantes, ce qui fait d'elles une ressource naturelle qui doit absolument trouver la place qui leur revient.

Les macroalgues constituent une source importante de composés tels que les polyphénols, les lipides, les vitamines, les sels minéraux et les polysaccharides. Ainsi, une grande partie des substances actives existantes sur le marché pharmaceutique et cosmétique ont été isolées à partir de macro- algues.

Suite aux résultats obtenus pour l'extraction des alginates, on peut constater que le protocole d'extraction utilisant du carbonate de sodium permet de donner de bon résultat d'une manière simple. On constate également que la caractérisation de la molécule par RMN du proton est une méthode très fiable qui donne des résultats riches en informations.

Les propriétés de l'alginate sont très variées, elles dépendent non seulement des propriétés intrinsèques de la molécule, mais aussi de la présence d'ions et d'autres composés capables d'induire des transitions conformationnelles qui modifient, souvent la structure des solutions.

Dans le monde actuel, de l'écologie et du développement durable, l'intérêt de mettre au point une industrie d'alginates utilisant des ressources naturelles et disponibles est primordial car elle représente la clé à plusieurs problèmes auxquels l'humanité est confrontée.

Afin de compléter ce mémoire, il sera intéressant de refaire l'extraction en utilisant d'autres protocoles et en variant la granulométrie de la poudre d'algues.

Il est également très intéressant d'étudier l'effet antibactérien des alginates dans le but de les utiliser comme agent protecteur des matériels métalliques tels que les scalpels et ciseaux présent au niveau des blocs opératoires. Par électrodéposition d'un film d'alginate, le matériel peut être protégé contre beaucoup de germes qui prolifèrent dans ce milieu contaminé.

Finalement, on a pu voir que les alginates ouvrent d'importantes perspectives notamment dans le domaine biomédical. D'où la possibilité de trouver des solutions définitives à des maladies chroniques est devenue réelle. Au terme de ce travail, on peut dire que ces substances naturelles sont loin d'être totalement exploitées et continuent toujours à nous impressionner

Références bibliographiques :

BELATTMANIA.Z et *al.*,2014.Spectroscopic and rheological characterization of sodium alginate extracted from three Phaeophyceae seaweeds (*Dictyopteris polypodioides*, *Dilophus ligulatus* and *Halopteris scoparia*) from El Jadida shoreline – Morocco (Caractérisation spectroscopique et rhéologique des alginates de sodium extraits de trois algues marines Phaeophyceae (*Dictyopteris polypodioides*, *Dilophus ligulatus* et *Halopteris scoparia*) de la côte d'El Jadida – Maroc) *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (6) (2015) 1654-1662 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESC� :p1655

CABIOC'H Jaqueline, LE TOQUIN,Alain, BOUDOURESQUE, CHARLES François et MEINESZ Alexandre,2014. *Algues des mers d'Europe*, Paris, Dalachaux et Niestlé : p272

CALUMPONG P.H.,Maypa P.A.,1999.Magbanua M.*Hydrobiol.*398(211).

CHANDÍA N.P.,MATSUHIRO B.,VASQUEZ A.E.,2001.*Carbohydr.polym.*46 : 81

DUBY,J.E.,1930. Aug.Pyrami de Candolle *Botanicon gallicum sen synopsis plantarum in flora gallica descriptarum*.Editio secunda.Paris: p545

DUMONT M.,2016. Élaboration et caractérisation de fibres mixtes Alginate/ Chitosane. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1 :p51

GONZALEZ VALDESPINO C.,2005, Caractérisation d'une sonde recombinante anti-alginates produite par phage display. Mémoire de Licence en Sciences biologique. Facules Universitaires Notre-Dame de Paix ,Namur :p1-3

GOUJON I.,2004.Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Application à la synthèse d'un gel chimique. Thèse de Docteur en pharmacie, Université Henri Poincaré-Nancy1

HARDY Alexand GRASDALEN H.,1983 *Carbohydr.Res* 118 : 255

HARDY Alexandre, 2018. Biomatériaux fonctionnels à base de complexes de polyélectrolytes compactés de type chitosan/alginate. Conception, caractérisation et premières évaluations biologiques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg : p73-74

HENRIK Max jensen, FLEMMING HOFMANN Larsen , et SØREN BALLING Engelsen,2015. Characterization of Alginates by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Vibrational Spectroscopy (IR, NIR, Raman) in Combination with Chemometrics. Chapitre 22 : p349

JÉGOU Camille,2011. Étude du genre *Cystoseira* des côtes bretonnes: taxonomie, écologie et caractérisation de substances naturelles.Thèse. Université de Bretagne Occidentale ,HAL :p311

KUEN YONG Lee, DAVID J.,MOONEY,2012. Alginate: properties and biomedical applications. National Institutes of Health. Publier dans *Prog Polym Sci.*p2- 3

LAHAYE.M.,2001. Chemistry and physico-chemistry of phycocoloids, *Cah. Biol. Mar.*,42: 137-157:p148-149

OULD-AHMED N.,GÓMEZ GARRETA A.,ANTONIA RIBERA SIGUAN M.,BOUGUEDOURA N., 2013.Checklist of the benthic marine macroalgae from Algeria. I. Phaeophyceae DOI: <https://doi.org/10.3989/ajbm.2349>

PALLUAULT V.,2010.Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables Application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux1.

PEREIRA CAMELO S.R.,2015. Encapsulation des molécules hydrophobes par des structure bi-gels générées par prilling : relation structure-propriétés. Thèse de Doctorat, Université Fédérale Toulouse :p62-63

RAYMOND C Rowe, Paul J Sheskey, Marian E Quinn, *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, Londres, Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association, 2009, 6^e éd.,881 (ISBN 978-0-85369-792-3, notice [BnF](#) n° [FRBNF42148066](#)), p. 20

RINAUDO.M.,2002.Les alginates et les carraghénanes, L'actualité chimique, Centre de recherche sur les macromolécules végétales, Grenoble :p35-36.

ROCHER V.,2008.Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat de l'université pierre et marie curie. Ecole doctorale Chimie-Physique de Paris Centre :p49-50

STANFORD E.C.C.,1886. Algin and other useful products.US Paten

STOKKE B.T., SMIDSRØD O., BRUHEIM P., SKJAK-BRAEK G.,1991. Macromoleculs 24

TANDINA Djénéba,2017. Les polysaccharides extraits des macro-algues : étude bibliographique. Mémoire de Master .Université 8 Mai 1945 Guelma. Algérie : p23

Torres M. R., Sousa A.P.A.,Silva Filho E.A.T.,Melo D.F., Feitosa J.P.A., de Paulab R.C.M.,Lima M.G. S. *Carbohydr. Res.*342(2007)2067

VINCENT.E.,2010.Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application a la construction d'un biomatériau. Thèse de Docteur en pharmacie .Université HENRI POINCARÉ-NANCY 1 :p2-8

YOUSSEF L.,2016. Fonctionnalisation de biopolymères extraits de macroalgues pour encapsuler des principes actifs hydrophobes. Thèse de Doctorat. Université de la réunion : p10-47

ZITOUNI H.,2015.Valorisation nutritionnelle d'algues marines du littoral Algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et moléculaires. Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle LMD en Biotechnologie microbienne. Université des Frères Mentouri Constantine.

ZRID.R et *al.*,2016. Potential uses of the brown seaweed *Cystoseira humilis* biomass:1- Sodium alginate yield, FT-IR, 1H NMR and rheological analyses J. Mater. Environ. Sci. 7(2) (2016) 613-620 ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCJ :p618-619

Sites Web:

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.photohistorysussex.co.uk%2FCortisbiog.htm&psig=AOvVaw22kzZTNwVCSa4m111NU57&ust=1611659607035000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCKix7LO2oO4CFQAAAAAdAAAAABADStructuredel'acidealgenique>

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fm.20bal.com%2Fflaw%2F6654%2Findex.html%3Fpage%3D26&psig=AOvVaw0ldqvZRcHlAxVimSUuJa4&ust=1611660747780000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCOj14NS6oO4CFQAAAAAdAAAAABAD>

https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Ftoptpe.emonsite.com%2Fpages%2Fspherications%2Fpage.html&psig=AOvVaw1TiWxG_uTctl1n8Lw8onR&ust=1611661065039000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCKD6wuu7oO4CFQAAAAAdAAAAABAP

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fqdalginat.e.en.madeinchina.com%2Fproduct%2FABxECWuVvMUD%2FChinaTextileChemicalSodiumAlginate.html&psig=AOvVaw3CjLJ6ki1j8gCeT5Puk7Kq&ust=1611622368689000&source=images&cd=vfe&ved=0CA0QjhxqFwoTCIjPlqOoO4CFQAAAAAdAAAAABAU>

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-475-acidealginique.html&psig=AOvVaw1if9mrUu30DPra7x0Uy56f&ust=1611613956688000&source=images&cd=vfe&ved=0CA0QjhxqFwoTCLCd8Lm_oO4CFQAAAAAdAAAAABAJ

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.memoireonline.com%2F10%2F13%2F7626%2Fetude-des-polysaccharides-des-macro-algues-alginophytes-caracterisation-et-dosage-des-alginates.html&psig=AOvVaw2pNhXsEKn6VhpjxPOZ8rDw&ust=1611652327186000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCNDziY-2oO4CFQAAAAAdAAAAABBS>

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2F7presentelaparoidesalguesbrunesauseindelaquellesorganisentpolysaccharides_fig5_280791308&psig=AOvVaw2qm8UbtFfo9YUsvsSRa4z&ust=1611667358047000&source=images&cd=vfe&ved=0CA0QjhxqFwoTCPCb2cG4oO4CFQAAAAAdAAAAABAO

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.3mcanada.ca%2F3M%2Ffr_CA%2Fcompny-ca%2Fall-3m-products%2F~%2FPansement-d-alginate-aux-ions-d-argent-Tegaderm-MC-3M-MC-

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.3mcanada.ca%2F3M%2Ffr_CA%2Fcompny-ca%2Fall-3m-products%2F~%2FPansement-d-alginate-aux-ions-d-argent-Tegaderm-MC-3M-MC-90303%2F%3FN%3D5002385%2B3293732568%26rt%3Drud&psig=AOvVaw0U_7s-yVd41GLTf-o22HxL&ust=1611670370267000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCJiL3Ka2oO4CFQAA.AAdAAAAABAD

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.misterpharmaweb.com%2Fgavisconsuspension-buvable-en-sachet-xml-351_579_580_673-3377.html&psig=AOvVaw0TC9Pe7ZQyxTYlFiK1Lhzk&ust=1611668698490000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCLDgpMO9oO4CFQAAAAAdAAAAABAI

https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fwww.lerepairedessciences.fr%2Fsciences%2Fagregation_fichiers%2FCHIMIE%2Frmn%2F2magnetique.htm&psig=AOvVaw118ezp9rMAxj8Lz-bcJ3c5&ust=1611672671999000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCPiarPq-oO4CFQAAAAAdAAAAABAV

<https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Frepository.usthb.dz%2Fbitstream%2Fhandle%2F123456789%2F2316%2FTH6281.pdf%3Fsequence%3D3%26isAllowed%3Dy&psig=AOvVaw2BcB7qrPDRBZNeCDyo05fU&ust=1611681028802000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCMDWuOy1oO4CFQAAAAAdAAAAABAD>

AlgaeBase : espèce *Cystoseira compressa* (Esper) Gerloff & Nizamuddin (consulté le 29 août 2020)

<https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdoris.ffesm.fr%2F especes%2FCystoseira-compressaCystoseireaplatie3548&psig=AOvVaw1Nu1qVVwrRDXv4MYRFQBbd&ust=1611845912505000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCLDUmdq3oO4CFQAAAAAdAAAAABAD>

https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdoris.ffesm.fr%2F especes%2FCystoseira-crinitaCystoseirecrinta4499&psig=AOvVaw249SH2j4Lhub_Wg8l8mxFX&ust=1611847061743000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCKDv6fu7oO4CFQAAAAAdAAAAABAD

<http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=145511>

<http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=145514>

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Phaeophyceae>

Résumé :

Les algues marines sont une source importante de polysaccharides présentant des structures moléculaires variées et ayant des propriétés originales. Les alginates, extraits d'algues brunes de la classe des phéophycées, trouvent des applications industrielles nombreuses grâce notamment à leurs propriétés colloïdales. Elles sont utilisées en agro-alimentaire en tant qu'agent épaississant et gélifiant, en pharmacie et en cosmétique ainsi que divers autres domaines.

C'est dans le but de la valorisation des biopolymères d'origine marine que ce présent travail a été réalisé. Nous avons décrit la structure moléculaire de ces polymères et mentionné leurs principaux caractéristiques et utilisations, en outre, ils sont présentés et discutés les résultats de l'extraction et de la caractérisation des alginates de sodium des phéophycées *Cystoseira compressa* et *Cystoseira crinita* récoltées au niveau de la baie de Bou Ismail.

Mots clés : Alginates, algues brunes, gélifiant, extraction, RMN¹H.

ملخص:

تعد الطحالب البحرية مصدرًا مهمًا للسكريات ذات الهياكل الجزيئية المتنوعة والخصائص المهمة. الأليجات، المستخرجة من الطحالب البنية، تجد العديد من التطبيقات الصناعية بفضل خصائصها الغروية على وجه الخصوص. يتم استخدامها في صناعة المواد الغذائية كعامل تخين وتبلور، في المستحضرات الصيدلانية ومستحضرات التجميل و مختلف المجالات الأخرى.

في هذا العمل، قمنا بوصف التركيب الجزيئي لهذه البوليمرات وذكرنا خصائصها واستخداماتها الرئيسية، إضافة إلى هذا، تم عرضها ومناقشة نتائج استخلاص وتوصيف أليجات الصوديوم من الطحالب *Cystoseira crinita* و *Cystoseira compressa* التي تم جمعها من خليج بو اسماعيل.

الكلمات المفتاحية: الأليجات، الطحالب البنية، عامل التبلور، الاستخلاص، RMN¹H.

Summary:

Marine algae are an important source of polysaccharides with varied molecular structures and original properties. Alginates, extracted from brown algae of the pheophyceae class, find numerous industrial applications thanks to their colloidal properties. They are used in food industry as a thickening and gelling agent, in pharmacy and cosmetics as well as various other fields.

This work has been carried out for the purpose of valuing biopolymers of marine origin. We have described the molecular structure of these polymers and mentioned their main characteristics and uses, we also, presented and discussed the results of the extraction and characterization of sodium alginates from the phaeophyceae *Cystoseira compressa* et *Cystoseira crinite* collected from the bay of Bou-Ismaïl.

Key words: Alginates, brown algae, gelling agent, extraction, ¹H NMR.