

MEMOIRE

en Vue de l'Obtention du Diplome d'Ingenieur
d'Etat en Sciences de la Mer.

Option : ALGOLOGIE.

Proprietes d'un alginat extrait d'une
algue marine : Cystoseira-crinita
(Desfontaines).

(Applications dans l'industrie alimentaire)

Presente par : Mademoiselle BOUMAZA SALIMA

soutenu le : 04-03-1990 devant la commission

President : Mr. A. CHOUIKHI

Rapporteur : Mr. O. BENCHABANE

Examineur : Mr. A. CHALABI

Examineur : Mr. B. SELLALI

Je remercie,

Monsieur A. CHOUIKHI Maitre de conférence, directeur de l'I.S.M.A.L qui me fait l'honneur de presider ce jury. Les encouragements, qu'il n'a cessé de réitérer durant mon travail m'ont fait grand bien.

Monsieur A. CHALABI, Maitre Assistant à l'I.S.M.A.L de m'avoir accordé de son temps précieux. Grâce à ses nombreux conseils le contenu s'en est trouvé grandement amélioré.

Monsieur B. SELLALI, Magister qui accepte de juger mon travail et d'être un membre du jury.

Monsieur O. BENCHABANE, Chargé de cours à l'I.N.A qui a inspiré et dirigé ce travail avec dynamisme et compétence. Qu'il y trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements:

A toute l'équipe du laboratoire de chimie-pollution pour l'aide permanente qu'ils n'ont cessé de me prodiguer.

A Monsieur DJEDDI, chargé de cours à l'I.S.M.A.L.

Aux Techniciens du laboratoire de Chimie et de Biochimie de l'I.N.A.

Introduction	4
CHAPITRE I DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	
1.1 Définition et structure	5
1.2 Historique	6
1.3 Fabrication	8
1.3.1 Matière première	8
1.3.2 Extraction et purification de l'algine	8
1.4 Synthèse et localisation des alginates chez les phéophycées	12
1.4.1 Biosynthèse	12
1.4.2 Localisation	14
1.5 Propriétés des alginates	16
1.5.1 Poids moléculaire	16
1.5.2 Poids équivalent	16
1.5.3 Solubilité	16
1.5.4 Comportement rhéologique	16
1.5.4.1 Viscosité	16
1.5.4.2 Gélification	18
1.6 Evaluation des critères de pureté	22
1.7 Applications industrielles des alginates	23
1.7.1 Applications industrielles et techniques	23
1.7.2 Applications pharmaceutiques et cosmétiques	24
1.7.3 Applications alimentaires	25
1.8 Autorisations d'emploi	25
CHAPITRE II MATERIEL et METHODES	
2.1 Matériel végétal	27
2.1.1 Récolte et préparation des échantillons	27
2.1.2 Séchage et broyage	29
2.2 Extraction des alginates	29
2.3 Identification	29

2.4	Caractérisation des alginates	30
2.4.1	Caractérisation chimique	30
2.4.1.1	Détermination de l'humidité	30
2.4.1.2	Détermination des cendres	30
2.4.1.3	Séparation des acides polyguluroniques et polymannuroniques	30
2.4.2	Caractérisation physicochimiques	32
2.4.2.1	Poids équivalent	32
2.4.2.2	Poids moléculaire	32
2.4.2.3	Viscosité	32
2.4.2.3.1	Principe	32
2.4.2.3.2	Montage et mode opératoire	34
2.4.2.3.3	Théorie et exploitation	34
2.4.2.3.4	Préparation de la gamme	34
2.4.2.4	Gélification des alginates	35
2.5	Dosage des métaux lourds	35
CHAPITRE III RESULTATS et INTERPRETATIONS		
3.1	Teneur en acide alginique de <i>Cystoseira crinita</i>	41
3.2	Identification des alginates	41
3.2.1	Test d'identification	41
3.2.2	Identification par spectroscopie infra-rouge	42
3.3	Caractérisation chimique	42
3.3.1	Taux d'acides polymannuroniques et polyguluroniques	42
3.3.2	Taux d'humidité	45
3.3.3	Cendres	45
3.4	Caractérisation physicochimique	45
3.4.1	Poids équivalent	45
3.4.2	Mesure de la viscosité	45
3.4.3	Poids moléculaire	46
3.4.4	Gélification	46
3.4	Métaux lourds	46
CONCLUSION GENERALE		
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		
49		

INTRODUCTION

Les plus grands tonnages d'algues marines dans le monde, sont utilisés pour produire des phycocolloïdes.

Les principaux phycocolloïdes commercialisés sont:
L'againe, présente dans toutes les algues brunes et qui est extraite principalement de Laminaria digitata et Ascophyllum nodosum en Europe, Laminaria japonica au Japon et Macrocystis pyrifera en Amérique; les Carraghénanes, extraits de certaines algues rouges de l'ordre des Gigartinales, l'agaragar, extrait également des algues rouges, en particulier le genre Gelidium en Extrême Orient et aux Etats Unis.

Ces phycocolloïdes sont utilisés pour leurs propriétés d'épaississement, de gélification et/ou de stabilisation de milieux généralement aqueux; dont les applications industrielles sont très étendues.

L'une d'elles est bien connue du grand public, surtout depuis ces dernières années où l'attention du consommateur a été attirée sur la nature des additifs alimentaires.

En effet, ces substances gélifiantes sont employées pour la préparation de mets et figurent sur les emballages sous les codes (E400 à E500) pour les alginates; (E406) pour l'agar.agar; (E407) pour les carraghénanes et (E408) pour les furcellaranes.

En Algérie où la totalité de ces additifs est importée, il serait intéressant de connaître l'état actuel des stocks disponibles en algues brunes et d'estimer la rentabilité économique de leur exploitation.

Le présent travail comporte une étude des propriétés physico-chimiques d'un alginate extrait d'une algue brune: cystoseira crinita. Puis, une évaluation des critères de pureté, auxquels doivent satisfaire les alginates pour être employés dans les denrées alimentaires est réalisée.

1.1 DEFINITION ET STRUCTURE

Contrairement à certains autres hydrocolloïdes extraits d'algues marines, les alginate sont des sels bien définis de l'acide alginique.

Il est présent dans toutes les phéophycées et certaines bactéries; et est constitué d'un long enchaînement de deux acides Hexuroniques: L'acide bêta-D-mannuronique et l'acide alpha-L-guluronique (FISCHER et DÖRFEL, 1955) tous deux liés par une liaison du type 1→4

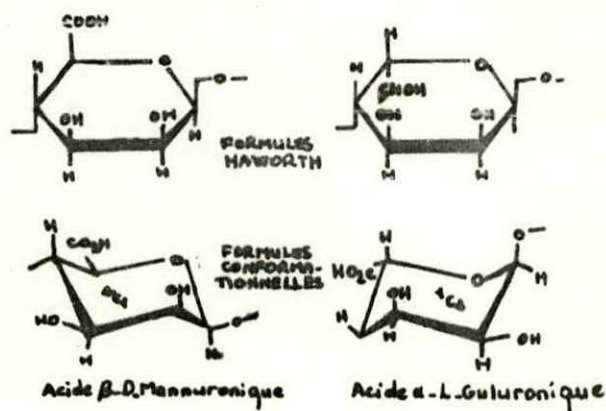


Figure 1 : Structure de l'acide alginique

figure 1 : Structure de l'acide alginique

Cette découverte fut confirmée et complétée par l'analyse de certains fragments isolés, tel le diose D.β.D-mannuronique 1,4-α-guluronique, qui précisait la nature et le mode de liaison des isomères.

Des études d'hydrolyse contrôlée, dues à HAUG, LARSEN et SMISROD (1966) ont montré que l'acide alginique était constitué d'un long enchaînement de blocs de trois types: (figure2 et 3)

- Fragments homogènes d'acide mannuronique -M-M-M-M
- Fragments homogènes d'acide guluronique -G-G-G-G-
- Fragments alternés de deux acides -M-G-M-G-

Plus récemment, GRASDALEN, LARSEN et SMISROD (1981) ont confirmé par des analyses par résonance magnétique (RMN) du ¹³C la répartition en bloc des acides alginiques extraits de

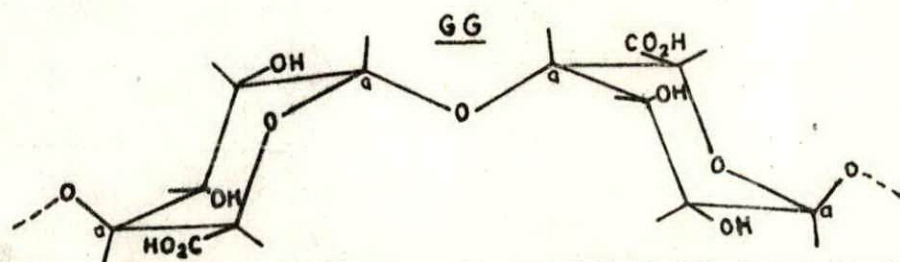


figure 2 - Segments dimeriques MM et GG d'un copolymère d'algine.

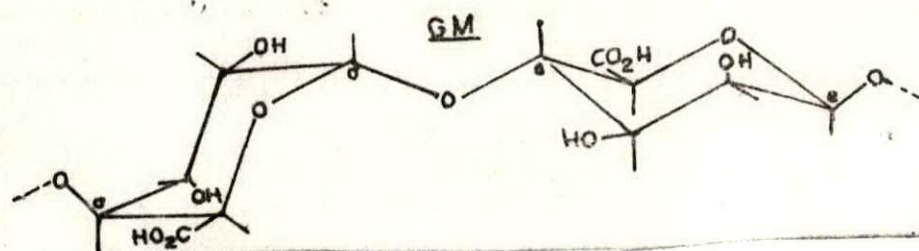
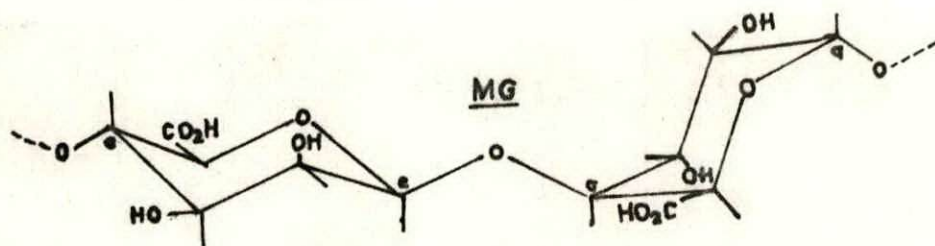


figure 3 - Segments dimeriques MG et GM d' un copolymère.

Une estimation grossière mais rapide de la composition d'un alginat peut être effectuée par spectroscopie infra-rouge

- Un alginat riche en guluronate présente une petite bande assez étroite vers 910 cm⁻¹

- Un alginat riche en mannuronate présente une bande plus large vers 890 cm⁻¹

<i>Ascophyllum nodosum</i>		<i>Laminaria digitata, hyperborea</i>	
partie supérieure	72	fronde âgée	57,5 55,5
partie moyenne	61	fronde nouvelle	67,5 65,5
partie base	47	stipe	58,5 40
cortex	50,5	fronde cortex	60 33
woëlle	59	fronde woëlle	68 41

Tableau 1. Proportion d'acide mannuronique % dans les alginates extraits des différentes parties de thalles

Les parties jeunes, le muilage médullaire et les régions intercellulaires sont riches en acide polymannuronique. Par contre les parois des cellules adultes, les régions corticales et les stipes sont riches en acide polyguluronique. (Tableau 1)

<i>Ascophyllum nodosum</i>	1,5 - 1,9
<i>Ecklonia maxima</i>	1,4 - 1,8
<i>Macrocystis lyallii</i>	1,3 - 1,6
<i>Fucus serratus</i>	1,0 - 1,2
<i>Laminaria hyperborea</i> (Frondes)	1,3 - 1,6
<i>Laminaria hyperborea</i> (Stipes)	0,4 - 0,6

A titre indicatif, les valeurs moyennes du rapport acide mannuronique / acide guluronique pour les espèces les plus courantes sont les suivantes:

La proportion d'acide mannuronique et d'acide guluronique varie non seulement avec l'espèce mais encore suivant l'âge et les régions du thalle.

Les segments mixtes constituent des zones de fragilité dans la macromolécule et se détachent les premiers dans les hydrolysats. Au contraire les blocs homogènes d'acide mannuronique ou d'acide guluronique sont plus résistants à l'hydrolyse et constituent de ce fait des zones à structure pseudo-cristalline.

diverses algues.

1.2 HISTORIQUE

Les alginates ont été obtenus pour la première fois en 1881 par Stanford grâce à une extraction alcaline de l'iode des algues, procédé utilisé pour l'extraction de l'iode des algues. Mais, il a fallu attendre 1929 pour assister à la première commercialisation de ce produit aux Etats-Unis. Les algues brunes sont connues depuis les temps les plus reculés, les Chinois et les Romains les utilisaient déjà à des fins médicales et cosmétiques.

1.3 FABRICATION

1.3.1 Matière première : Les algues brunes

Bien que toutes les algues brunes contiennent de l'alginate, seules quelques espèces sont utilisées industriellement. Ce sont principalement celles mentionnées dans le tableau 2

1.3.2 Extraction et purification des alginates (figure 4)

L'algine est extraite des algues après sa transformation en sels d'acide alginique, ou alginates, et est livrée sous cette forme dans le commerce.

Le procédé d'extraction de l'acide alginique et de ses dérivés implique une suite d'opérations qui reposent sur les propriétés suivantes:

- Les alginates alcalins (alginate de sodium, de potassium, d'ammonium) sont solubles dans l'eau, ainsi que l'alginate de magnésium.

- L'acide alginique et son dérivé calcique (alginate de calcium) y sont pratiquement insolubles.

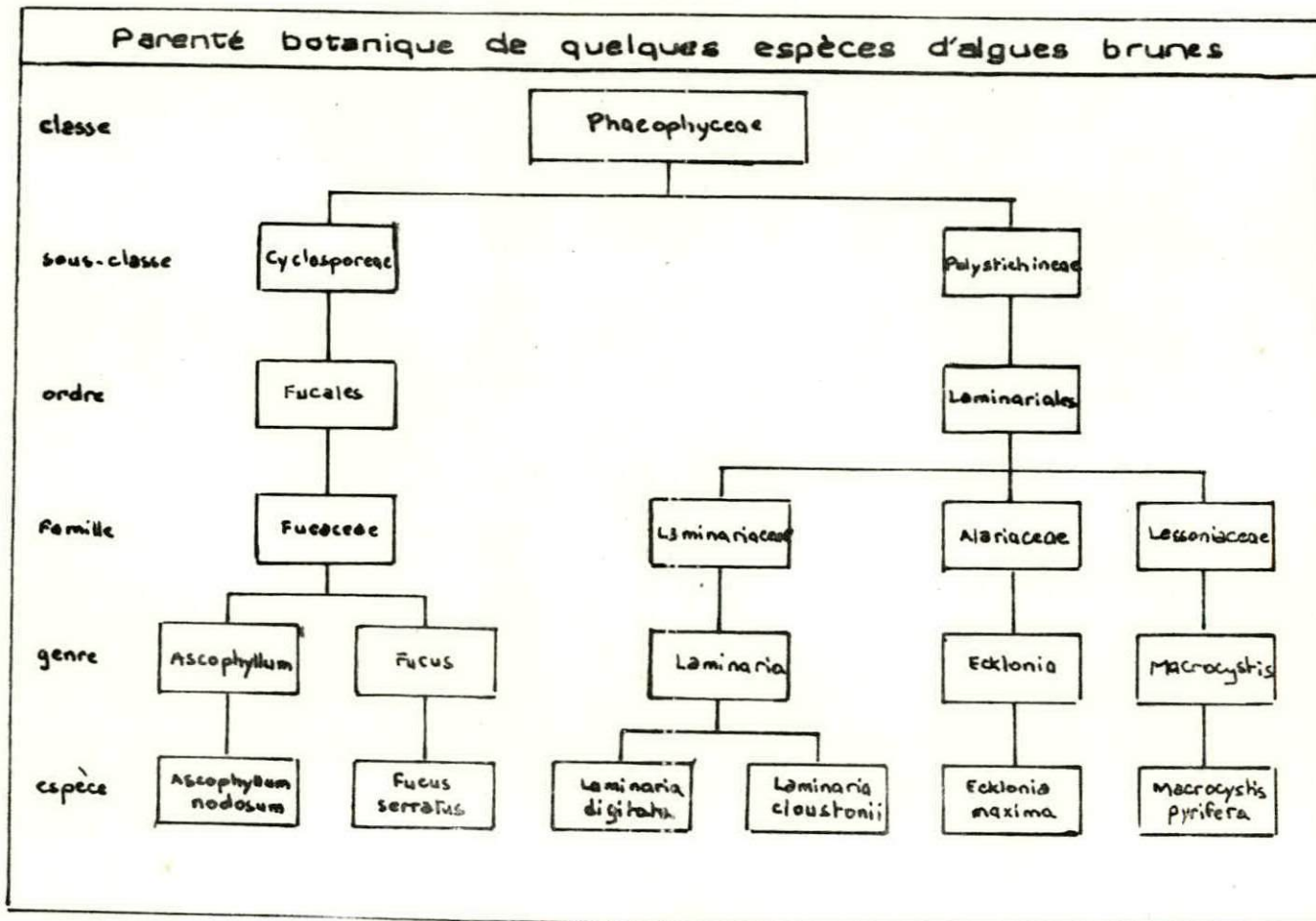
Dans la méthode la plus couramment utilisée on distingue trois phases essentielles.

1.3.2.1 Déminéralisation des algues

Les algues sont mises à macérer dans une solution d'acide sulfurique fortement dilué de façon à réaliser un échange d'ions entre le calcium lié à l'alginate et l'hydrogène de l'acide.

Par lixiviation méthodique, on transforme ainsi l'alginate contenu dans l'algue en acide alginique, en même temps que l'on élimine certains constituants indésirables tels que: la fucodine la laminarine, le mannitol, les sels minéraux et certains pigments.

Tableau 2.



1.3.2.2 Extraction de l'alginate

Les algues ainsi déminéralisées sont ensuite broyées en présence d'un alcali ou d'un sel alcalin pour neutraliser l'acide alginique et le solubiliser sous forme de sel correspondant.

Les composés insolubles: matières cellulosiques et protéiques sont éliminés par décantation, flottation ou filtration.

1.3.2.3 Coagulation du colloïde

La solution d'alginate, qui, à l'issu de l'opération précédente, a pu subir un blanchiment, est traitée à l'acide sulfurique ou au chlorure de calcium en vue d'obtenir la précipitation de l'acide alginique ou de l'alginate de calcium.

Ces deux précipités, lavés et essorés, sont rarement utilisés sous cette forme: l'alginate de calcium est déminéralisé à l'acide et l'acide alginique est transformé en alginates. Pour cela, et suivant le type d'alginate souhaité, on le neutralise par diverses bases alcalines ou composés basiques. (d'après CABOCHE, 1978).

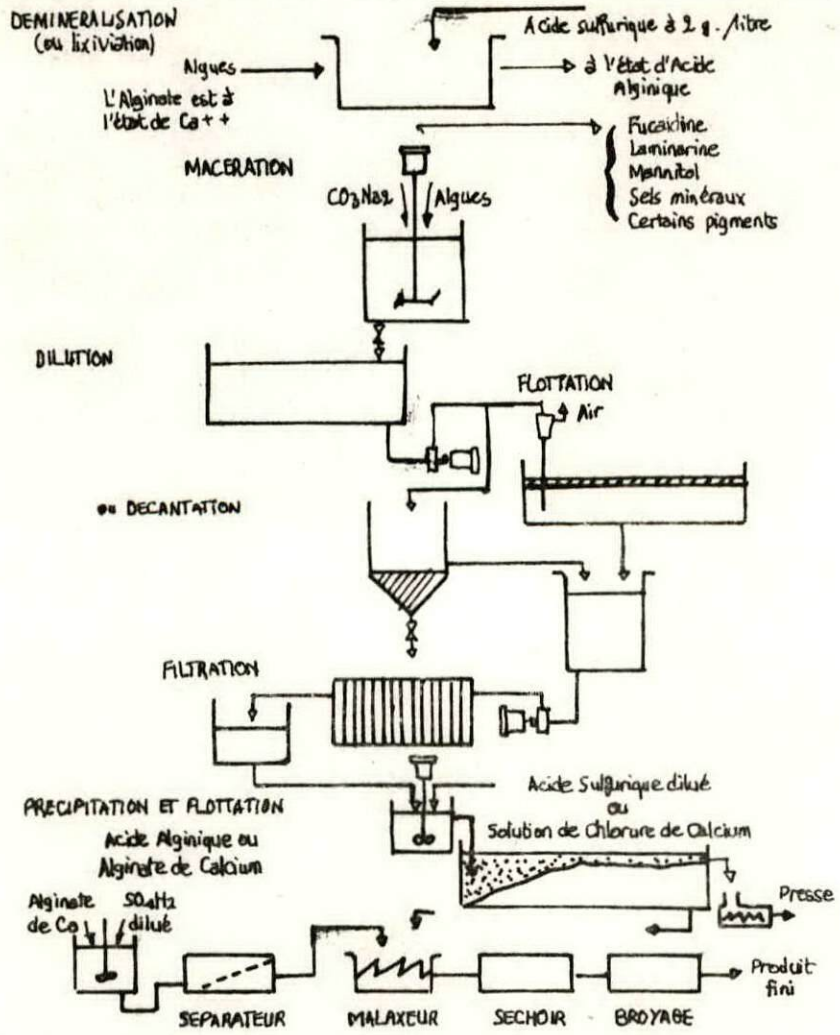


Figure 4 - Fabrication de l'acide alginique (LECALLIER, 1965)

1.4 SYNTHÈSE ET LOCALISATION DES ALGINATES CHEZ LES PHEOPHYCEES.

1.4.1 Biosynthèse

La biosynthèse de l'acide alginique reste encore à élucider. Il résulterait probablement de l'interaction de diverses voies biologiques.

HELLEBUST , (1969) in BREMOND-LESTANG et QUILLET, (1980) a montré par des méthodes de marquage que l'acide alginique provient du mannitol; un des premiers métabolites produit par les cellules vertes du cortex.

Cependant, il a constaté que les segments mannuroniques sont plus marqués que les segments guluroniques comme si l'un provenait de l'autre.

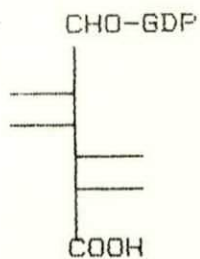
LARSEN et HAUG, (1971) in BREMOND-LESTANG et QUILLET, (1980) en analysant une algine bactérienne ont montré que les blocs (G) provenaient des blocs (M) grâce à une épimérase sensible à la teneur en Ca du milieu.

Une C5 épimérase de même type fut, peu après, isolée de Pelvetia canaliculata (MADGWICK et al., 1973).

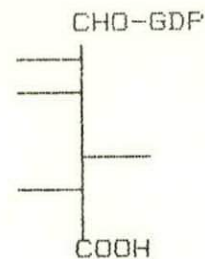
C'est donc un mécanisme capable de produire de l'acide guluronique sur une algine en majorité mannuronique déjà constituée.

LIN, (1966) ayant isolé la molécule de GDP-mannuronique suggère l'existence d'une C5 épimérase qui prendrait comme substrat cette molécule.

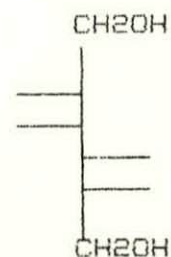
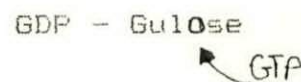
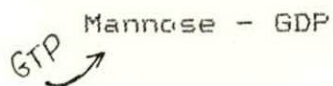
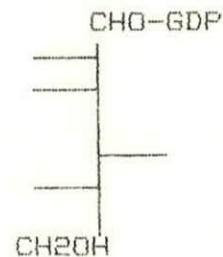
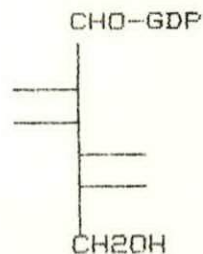
Ce dernier proviendrait du D.Sorbitol-6-P issu de la photosynthèse par action du DPNH₂ sur le fructose-6-P. Et par un mécanisme exactement symétrique, il y a formation d'un acide GDP-L-guluronique (GINSBURG, 1964). (figure 5)



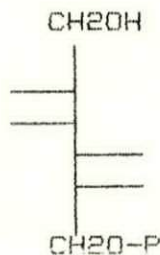
Acide D-Mannuronique



Acide L-Guluronique



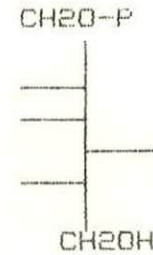
D-Mannitol-1-P



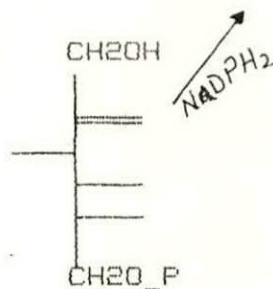
D-Mannitol-6-P



D-Sorbitol-6-P



L-Gulitol-1-P



D-Fructose-6-P

Figure 5 - Voie de synthèse proposée pour l'acide guluronique

Comme il y a moins de sorbitol que de mannitol (2 ou 3% des glucides solubles), il est normal que la formation de l'acide guluronique soit plus lente que celle de l'acide mannuronique.

Et ce n'est que plus tard que le rapport (M)/(G) est supérieur à 1.

Une régulation catalytique pourrait intervenir au niveau du DPNH₂, modulant la production du polyalcool. (LESTANG-BREMOND et QUILLET, 1980)

1.4.2 Localisation

L'acide alginique se distingue déjà dans le cytoplasme au voisinage de l'appareil de Golgi, notamment dans les vésicules. Il est excrété par pinocytose au travers du plasmolème et vient imprégner le treillis cellulosique qui constitue la carcasse semi-rigide des parois. Dans la plupart des phéophycées, il s'écoule dans la moëlle mêlé à la fucoidine et diffuse abondamment en une masse visqueuse qui baigne les hyphes incolores.

Dans les Laminaires, qui sont les phéophycées les plus évoluées au point de vue morphologique, l'algine se déverse dans de pseudo-vaisseaux qui parcourent le cortex et la moëlle des frondes et du stipe comme pour faciliter sa répartition dans tout l'organisme.

La teneur en acide alginique qui varie avec les espèces varie aussi, pour une espèce donnée, avec les différentes parties des thalles, (tableau 3) l'âge et la saison. (figure 6)

Tableau 3. Teneur des différentes algues en acide alginique

Espèces d'algues brunes	Teneur (en poids sec) %
<u>Macrocystis pyrifera</u>	18 - 21%
<u>Ecklonia maxima</u>	35 - 38%
<u>Laminaria hyperborea</u> (fronde)	20 - 30%
<u>Laminaria hyperborea</u> (stipe)	30 - 37%
<u>Laminaria digitata</u>	15 - 40%
<u>Laminaria saccharina</u>	15 - 35%
<u>Laminaria japonica</u>	17 - 32%
<u>Fucus serratus</u>	15 - 25%
<u>Ascophyllum nodosum</u>	15 - 25%

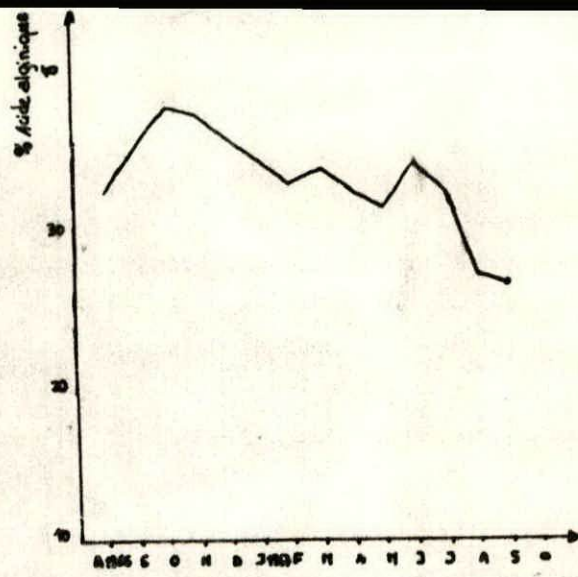


figure 6 - Variation saisonnière de la teneur en acide alginique
chez Gelidium striata

1.5 PROPRIETES DES ALGINATES

1.5.1 Poids moléculaire

Les alginates commerciaux ont en général un degré de polymérisation variant entre 100 à 1000, soit un poids moléculaire compris approximativement entre 20000 et 200000.

1.5.2 Poids équivalent

La valeur théorique du poids de l'équivalent d'un motif uronique est 176. C'est sensiblement cette valeur que l'on obtient si l'on sèche l'acide alginique sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Mais le même produit séché à 105°C jusqu'à poids constant donne un chiffre assez voisin de 194, indice qu'il reste une molécule d'eau liée à chaque motif uronique. Aussi est-ce cette valeur qui est en général adoptée pour les calculs. (MARTIN, 1986)

1.5.3 Solubilité

La solubilité à l'eau des alginates dépend des cations associés au groupement carboxyle. A l'état des sels alcalins, les alginates sont totalement ionisés et par suite solubles dans l'eau, chaque groupement carboxylate contribuant à la répulsion des chaînes entre elles. Les alginates de bases organiques à faible poids moléculaire: amines et alcoolamines sont également solubles dans l'eau.

Par contre, l'acide alginique, très faiblement ionisé, et les sels des métaux di- et trivalents sont insolubles, exception faite du sel de magnésium. Aussi l'addition de H⁺ en quantité suffisante pour abaisser le pH en dessous du pK moyen de l'acide alginique (aux alentours de 4) ou l'addition des cations di- ou trivalents provoque-t-elle la précipitation des alginates.

Réciproquement, la présence de ces ions dans le solvant empêche la mise en solution des alginates. Il est alors nécessaire de recourir à l'usage d'un complexant.

Les solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones précipitent les solutions d'alginates et ceci d'autant plus facilement que l'on passe des sels d'amines aux sels ammonium, de sodium et de magnésium. Par contre, l'alginate de propylène glycol est soluble dans l'alcool. (MARTIN, 1986)

1.5.4 Comportement rhéologique

1.5.4.1 Viscosité

La linéarité des macromolécules d'alginate leur confère un important pouvoir viscosifiant du fait de leur grand rayon de giration comparativement à celui d'une autre macromolécule de même poids moléculaire qui serait ramifiée.

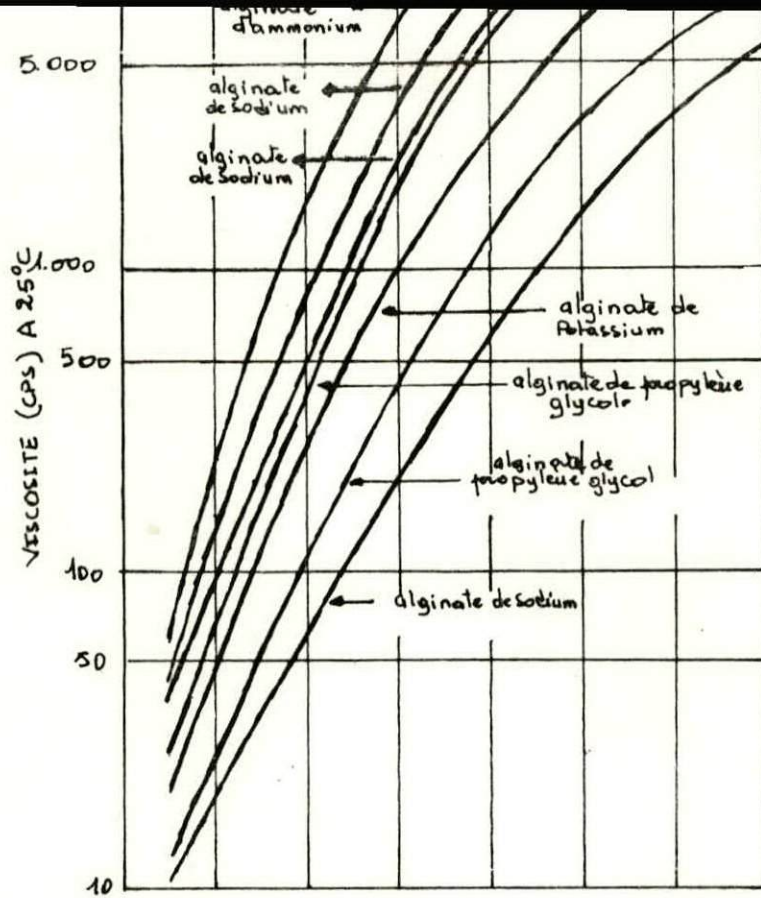


figure 7a - viscosité en fonction de la concentration pour différents types d'Alginates .

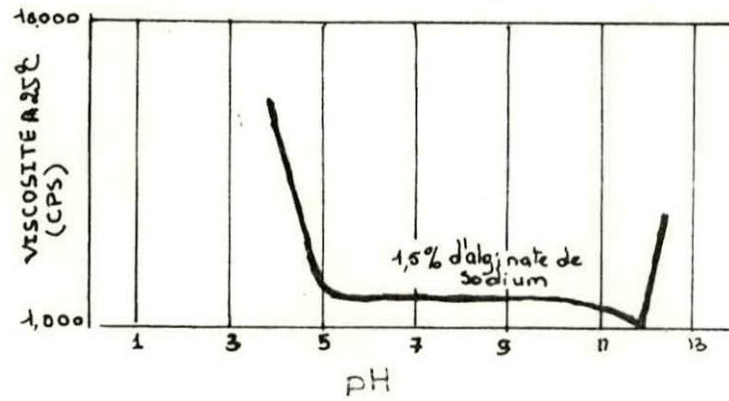


figure 7b - Effet du pH sur la viscosité des alginates en solution.

d'ions bi ou trivalents.

- Variation avec le degré de polymérisation

La viscosité est proportionnelle au degré de polymérisation (LEIGH, 1977)

- Variation avec la concentration (figure 7a)

Il apparait donc, que la viscosité croit très vite avec la concentration.

- Effet de la température

La viscosité d'une solution d'alginate de soude diminue assez rapidement quand la température s'élève: Il est admis une perte de viscosité d'environ 2,5% par degré centigrade.

- Influence des acides et des cations bi ou trivalents
Les solutions d'alginate alcalins sont stables entre pH 5 et 10 (figure 7)

- En milieu basique, il se forme un gel à pH 11,5 - 12

- Par acidification modérée, en substituant une partie des cations alcalins (et créer un début d'association de chaînes, se traduisant par augmentation de viscosité.

De la même façon, l'addition de petites quantités de cations bi ou trivalents, exception faite du magnésium, provoque une augmentation de viscosité des solutions d'alginate alcalins.

Des quantités plus importantes d'ions H⁺ ou de cations bi ou trivalents provoquent la précipitation du colloïde.

La sensibilité aux ions H⁺, et aux cations bi ou trivalents est d'autant plus grande que le degré de polymérisation de l'alginate est élevé.

1.5.4.2 La gélification des alginate

La répulsion électrostatique due au groupement carboxyle lorsque celui-ci est ionisé, empêche le rapprochement des chaînes. Les alginate alcalins ont donc le comportement d'un épaississant pur. Pour former un réseau, il est nécessaire de diminuer l'ionisation. Celle-ci peut être obtenu par divers moyens.

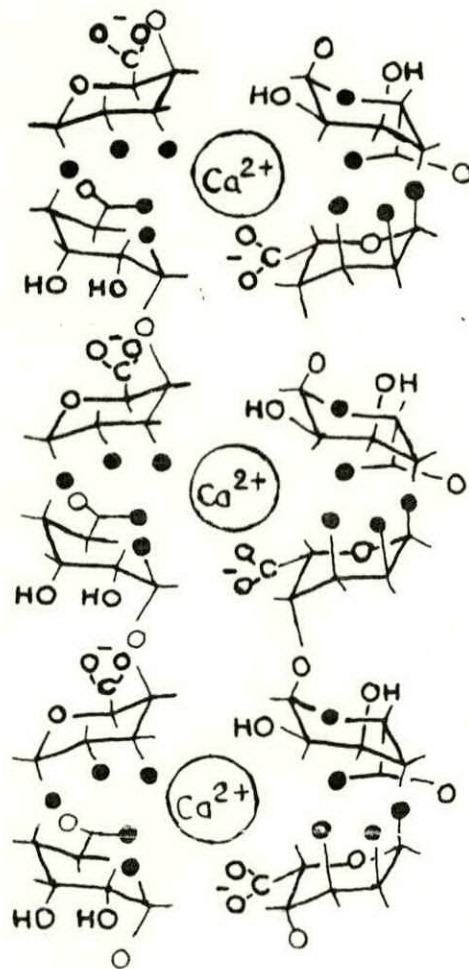
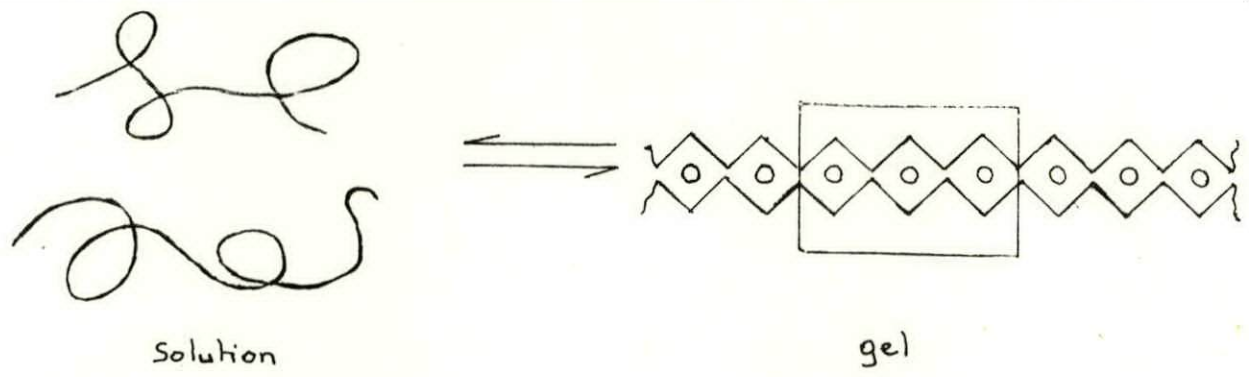


Figure 6 - Modèle de la " Boite à œuf " pour la dimerisation des acides Polygaluroniques.

Dans la pratique, le cation réticulant doit réagir d'une façon progressive et uniforme. Il ne doit pas se trouver dès le départ, en concentration trop élevée, sinon le colloïde dépassera le stade de la gélification et précipitera. A l'inverse, si la concentration de ce cation réticulant est insuffisante, la gélification complète ne pourra se produire, mais il est constaté toutefois un épaississement de la solution dont le comportement rhéologique deviendra de plus en plus pseudo-plastique.

Les caractéristiques du gel dépendent étroitement de la proportion des séquences précédemment définies de l'alginate. Un gel d'alginate est d'autant plus rigide que le rapport de l'acide manuronique à l'acide guluronique est petit.

Les séquences polymannuroniques ou mixtes interrompent ces zones organisées; chaque chaîne participe ainsi à la formation de zones de jonction avec plusieurs autres chaînes, permettant ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel selon la représentation symbolisée dans la figure 9.

Il s'agit en effet, d'un phénomène coopératif; l'emploi même régulier de deux chaînes est capable de lier très fortement le calcium à la manière des œufs dans une boîte (figure - 8). Le premier phénomène de la gélification est donc une "dimerisation" des molécules d'alginate par leurs séquences polyguluroniques; l'agrégation ultérieure des dimères est ensuite possible par l'intermédiaire d'autres ions Ca^{2+} mais elle reste limitée.

Le modèle repose sur les différences de conformation de séquences d'un alginate. La conformation des séquences polyguluroniques (liaison trans) est telle qu'elles peuvent présenter une succession de cavités électro-négatives dont la taille et la géométrie permettent la fixation de Ca^{2+} . Le calcium se fixerait sur l'acide guluronique par l'intermédiaire de l'oxygène carboxyle, l'oxygène de la liaison glycosidique, l'oxygène de cycle pyramidique et sur deux hydroxyles. Cette coordination n'est observée que si la longueur de la séquence polyguluronique dépasse 20 à 30 résidus.

- Action d'un cation bi ou trivalent, dont le plus utilisé est le calcium.



- Acidification du milieu :

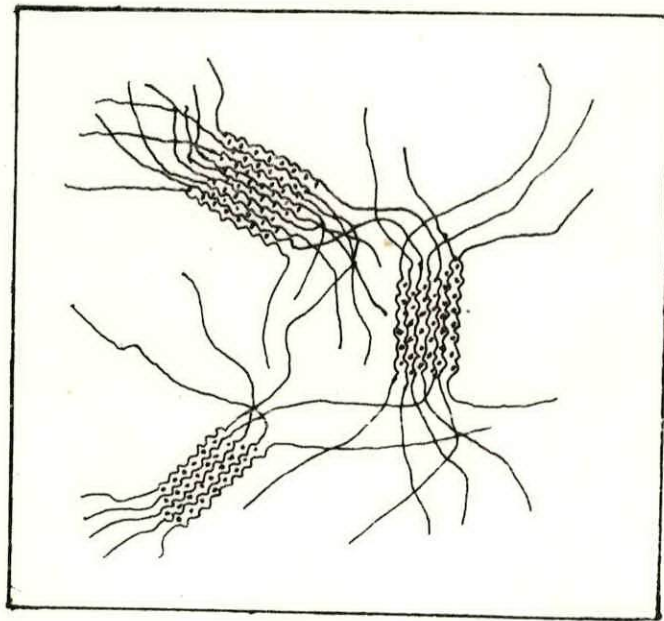


figure 9 - Cell d'alginate

Lorsque les forces de liaison créées par le calcium restent supérieures aux forces d'agitation thermique, le gel n'est pas thermosensible.

1.6 EVALUATION DES CRITERES DE PURETE

Les épaississants et gélifiants sont soumis aux critères de pureté généraux en ce qui concerne les teneurs admissibles en métaux:

- Plomb: 10mg/kg
- As : 3mg/kg
- Cu et Zn pris ensemble: 50mg/kg dont au maximum 25 mg de Zn
- Aucune teneur dangereuse du point de vue toxicologique en éléments chimiques, notamment en métaux lourds.

Les critères particuliers à l'alginate de sodium sont les suivants:

E401 - Alginate de sodium

- Dénomination chimique

sel sodique de l'acide alginique

- Description

Poudre fibreuse ou granuleuse pratiquement inodore, insipide, de couleur blanche à jaunâtre.

- Teneur

La matière sèche ne dégage pas moins de 18% et pas plus de 21% d'anhydride carbonique, ce qui correspond à pas moins de 90,8% et pas plus de 106,0% d'alginate de sodium de poids équivalent 222

- Cendres

Pas moins de 18% et pas plus de 27% dans la matière sèche, après dessiccation à 105°C pendant quatre heures et calcination à 600°C.

- Cendres insolubles dans l'acide chloridrique (environ 3N): pas plus de 2%.

1.7 APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ALGINATES

Les alginates ont des propriétés rhéologiques remarquables que l'on peut modifier à volonté en jouant sur le degré de polymérisation des macromolécules ou sur la répartition ionique du milieu dans lequel ils sont utilisés. De cette façon, il est possible d'obtenir des solutions plus ou moins visqueuses, ou des gels plus ou moins rigides, pouvant intervenir comme modificateurs de texture ou comme stabilisateurs.

- L'alginate de sodium, est le dérivé essentiel de l'algine. Livré à l'état sec sous forme de granulés ou de poudres, il s'établit en équilibre hygrométrique avec le milieu extérieur (15 à 20% d'humidité), tout en restant parfaitement pulvérulent.

L'alginate de sodium se dissout facilement dans l'eau froide pour donner des solutions extrêmement visqueuses: c'est l'un des puissants colloïdes connus.

Les solutions d'alginate de sodium destinées à être conservées doivent être préservées par un anti-ferment (formol à 2 ou 3% par exemple); moyennant cette précaution, elles restent stables, et leur viscosité ne varie pas.

Ceci confère à l'alginate une nette supériorité sur d'autres colloïdes visant aux mêmes applications, mais qui, ne possédant qu'une stabilité précaire, se dépolymérisent graduellement avec le temps.

Par contre, la chaleur dégrade l'alginate de sodium, soit à l'état sec, soit dans ses solutions. Les oxydants énergiques comme l'eau oxygénée ou les hypochlorites entraînent également sa dépolymérisation par rupture des liaisons glucosiques.

L'alginate de sodium peut se mélanger à de nombreux composés, dont il complète ou améliore les propriétés (guar, caseine, dextrine, féculé, amidon, méthylcelluloses, récinates)...

Susceptible de donner à doses très faibles des solutions à haute viscosité, épaississantes, émulsionnantes, stabilisantes des suspensions et des dispersions, l'alginate de sodium peut répondre à des besoins variés, dans des secteurs industriels très différents, dont les plus importants sont les suivants :

1.7.1 Applications industrielles et techniques

Textiles	Les alginates sont utilisés pour épaissir les solutions de colorants essentiellement les colorants réactifs servant à l'impression.
Papiers	Traitement de surface : propriétés filmogènes remarquables.
Electrodes	Dans les baguettes de soudure à l'arc, les alginates servent de liants aux poudres métalliques destinées à l'enrobage des électrodes
Latex	Crémage du latex : permet de faciliter sa concentration, épaississant du latex

Peintures	Stabilisateur de l'émulsion, agent de suspension des colorants, liant pour mélanges de peinture, l'alginate facilite également l'application
Ceramiques	Agent de suspension et liant pour barboture et émaux
Produits horticoles	Reteneur d'eau pour le repiquage des jeunes plantes
Traitement des eaux	Agent flocculant utilisable seul ou combiné avec d'autres composés comme le sulfate d'alumine. Agent permettant la clarification et la décantation des eaux potables.

1.7.2 Applications pharmaceutiques et cosmétiques

Comprimés pharmaceutiques	L'acide alginique ou l'alginate de calcium constitue grâce à leur pouvoir gonflant un bon agent d'élitement.
Empreintes dentaires	Les poudres destinées à cet usage sont majoritairement des mélanges de silice, d'alginate alcalin, de sulfate de calcium et d'un sel complexant du calcium. Par malaxage en présence d'eau, on obtient une pâte fluide qui gélifie dans un laps de temps compatible avec la prise d'empreinte.
Dentifrices	L'alginate joue un rôle d'épaississant
Produits de beauté (crèmes, lait)	L'alginate joue le rôle d'émulsifiant, de stabilisant et d'épaississant.

1.7.3 Applications alimentaires

Dans le domaine alimentaire, les alginates sont employés uniquement pour modifier le comportement rhéologique des denrées dans lesquelles ils sont incorporés. Ils n'ont aucun but nutritionnel direct du fait qu'ils ne sont pratiquement pas absorbés dans le tractus gastro-intestinal de l'homme. Les applications en tant qu'additifs sont essentiellement les suivantes:

Gélifiant	Gels à l'eau ou aux fruits; jellies, confiseries gélifiées : cerises artificielles, Nappage fruité ou au fruit de diverses pâtisseries, Enrobage de viandes ou poissons, Desserts laitiers en poudre, Desserts laitiers frais ou pasteurisés.
Epaississant	Liant en charcuterie; patés, saucisses... Reteneur d'humidité dans divers produits de boulangerie et de pâtisserie (pain, madeleine cakes, etc), Epaississants de divers sauces et condiments : (tomato ketchup, etc ...)
Stabilisateur	Stabilisateur d'émulsion type huile dans l'eau, Stabilisation des crèmes fouettées et à fouetter : " topping", Fromages frais et fromages à tartiner-yourts Stabilisation des laits cacaoisés et diverses autres boissons.

Enfin, outre ce rôle d'additif, les alginates peuvent être employés comme auxiliaires technologiques dans la clarification des vins et des vinaigres.

1.8 Autorisations d'emploi

La dose journalière admissible (D.J.A) pour l'acide alginique et les alginates E401, 402, 403 et 404 est de 50 mg / kg soit (3000 mg / adulte de 60 kg) et 25 mg / kg pour l'alginate de propylène glycol E405 (1500 mg / adulte de 60 kg). Les doses maximales admissibles sont précisées dans le tableau 4

Tableau 4 Reglementation de l'emploi des alginates par domaines d'application

Produits finis	Dose d'utilisation
Charcuterie - Gelée	10,0 %
Pâtés à trancher	1,0 %
Saucisses et saucissons appertisés	1,0 %
Boeuf en gelée	1,0 %
Produits - Lait chocolaté ou cacaoaté	0,2 %
Lait gélifié aromatisé	2,0 %
crème dessert,	1,0 %
Crème et crème légère	
. stérilisée	0,5 %
. à fouetter	1,0 %
. fouettée	1,0 %
. sous pression	0,1 %
Glaces et crèmes glacées	1,0 %
Pâtisserie - Decors, nappages, fourrages	1,0 %
Confiserie - Extraits sec 75 %, sauf pâte de fruit	1,0 %
Divers - Aliments de régime hypocaloriques	4,0 %
Mayonnaise	
Dessert au jus de fruit gélifié	1,0 %

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1 MATERIEL VEGETAL

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié une cystoseiracée : Cystoseira crinita (DESFONTAINES). (figure 10.)

C'est une hémiphanerophycée; la partie basilaire a une durée de vie illimitée : c'est la partie pérennante. Les tiges dressées, au contraire, ont une durée de vie limitée à quelques années : partie caduque.

L'espèce présente plusieurs tiges dressées nées en sympode, dont les bases soudées constituent un disque large, épais et vivace : c'est une espèce Cespiteuse.

La tige est cylindrique, longue de 10 à 30 cm; le sommet de certaines tiges, tout aux moins aux époques de croissance active est longuement saillant.

Elle possède plusieurs rameaux adventifs; d'une manière générale, ces derniers tombent dans l'ordre où ils ont été produits. (SAUVAGEAU, 1912)

Le cycle de vie est monogénétique. Les organes de reproduction sont contenus dans les conceptacles eux mêmes groupés dans les conceptacles.

La plupart des individus sont stériles en Décembre et Janvier et fertiles à la fin du printemps (Mai - Juin).

L'espèce Cystoseira crinita est assez fréquente dans les stations calmes de l'étage infralittoral supérieur, sur les rochers et les gros galets, parfois aussi épiphyte sur les rhizomes de cynodacée.

Elle est souvent associée à Cystoseira discors, abrotanifolia et barbata. Elle se rencontre toute l'année, sans période de repos complet (FELDMAN, 1937).

2.1.1 RECOLTE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons récolté l'espèce Cystoseira crinita au mois de Juin 1989 dans une station abritée à BOUHAROUN (wilaya de Tipaza) où elle vit en abondance en compagnie de Cystoseira Sp à partir de 30 cm de profondeur.

La récolte se fait aisément par simple arrachage à la main.

Les algues sont transportées rapidement vers le laboratoire, afin de prévenir toute altération, où elles sont alors soumises à un tri minutieux, permettant d'éliminer tout individu chargé en épiphyte (algues encroûtantes, coquillages ...)

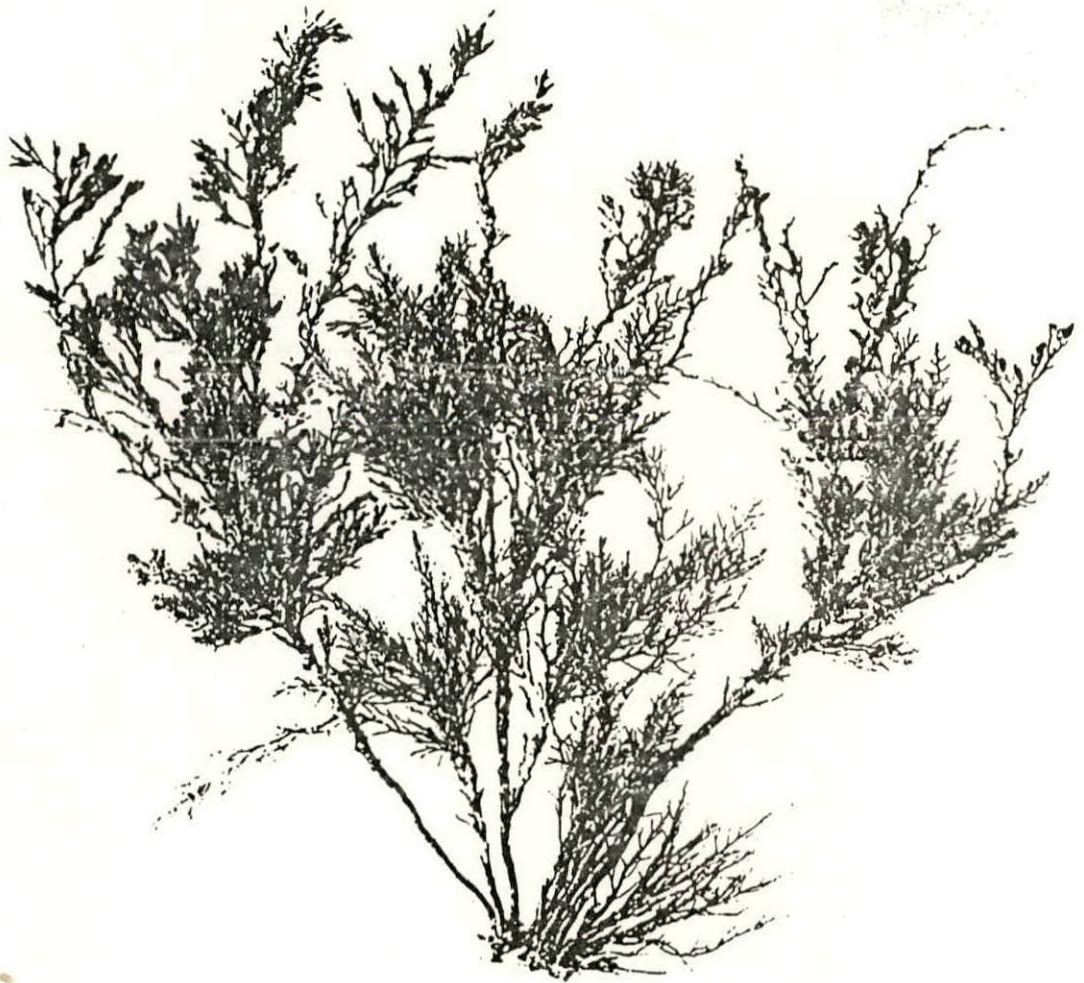


figure 10. Cystoseira crinita

Les algues nettoyées sont lavées rapidement à l'eau distillée pour éliminer les traces de sel à la surface.

2.1.2 SECHAGE ET BROUAGE

La fixation s'effectue par déshydratation sous vide, à basse température, pour inhiber toute activité enzymatique.

Ne disposant pas de ce type d'appareil; Nous avons séché les algues à l'ombre sur papier buvard pendant 4 jours, puis à l'étuve à une température de 35 °C.

Le matériel desséché est ensuite réduit en poudre à l'aide d'un broyeur du type " IKA - UNIVERSALMÜHLE M20 " puis passé au tamis "Afnor" maille 40 µ

2.2 EXTRACTION DES ALGINATES :

- Au Laboratoire :

1 g de poudre végétale est mis à gonfler pendant une nuit dans un volume minimum de formaldéhyde à 40 % (0,2 ml).

On extrait ensuite dans un grand volume d'acide chloridrique (HCL) 0,2 N (50 ml) et on répète l'opération une seconde fois. Le liquide est jeté. L'Algine est obtenue par une digestion de plus de 3h dans une solution de carbonate de sodium (NaCO₃) à 3 %. On filtre et le liquide est additionné dans un premier temps d'un égal volume d'éthanol.

On chasse cet éthanol dans un courant d'air. Cet Alginate de sodium demi-purifié est redissout dans l'eau puis après addition de chlorure de potassium (KCl) 0,2 M, est insolubilisé par de l'HCl à PH 2,0-2,2. Le précipité est recueilli par filtration puis abondamment lavé à l'eau jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de traces d'HCl. On le redissout enfin par affusion de la quantité calculée de NaOH et on le fait flocculer par un volume d'éthanol. On lave ensuite à l'alcool, à l'éther et on sèche sous vide.

2.3 IDENTIFICATION :

L'identification peut se faire :

- Soit par des tests d'identification
- Soit par Spectroscopie infra-rouge (I.R)

2.3.1 Test d'identification :

Par addition d'un acide minéral ou d'un sel de calcium il y a formation d'un précipité gélatineux (ANONYME, 1983).

Mode opératoire :

A 5 ml de solution aqueuse à 1 % d'alginate alcalin, on ajoute 1 ml d'acide sulfurique 1N (H₂SO₄): il se forme un précipité gélatineux.

2.3.2 Spectroscopie infra-rouge :

- préparation de l'échantillon :

L'échantillon est broyé très finement et compressé avec du bromure de potassium (15 mg d'alginate ajusté à 300 mg par du KBr). On obtient ainsi des pastilles très commodes à manipuler.

- Réglage de l'appareil :

L'appareil utilisé est un IR double faisceaux SP3.300. PYE-UNICAM Infracted Spectrophotometer PHILIPS (figure 11)
Mode = Spectra Set 7 min (Normal) Echelle expansion signal X 200

2.4 CARACTERISATION DES ALGINATES

2.4.1 Caractérisation chimique :

2.4.1.1 Détermination de l'humidité :

L'humidité est déterminée par passage d'un gramme (1g) d'alginate dans une étuve à 105° pendant 4 heures. Elle correspondra à la perte en poids après étuvage.

2.4.1.2 Détermination des cendres :

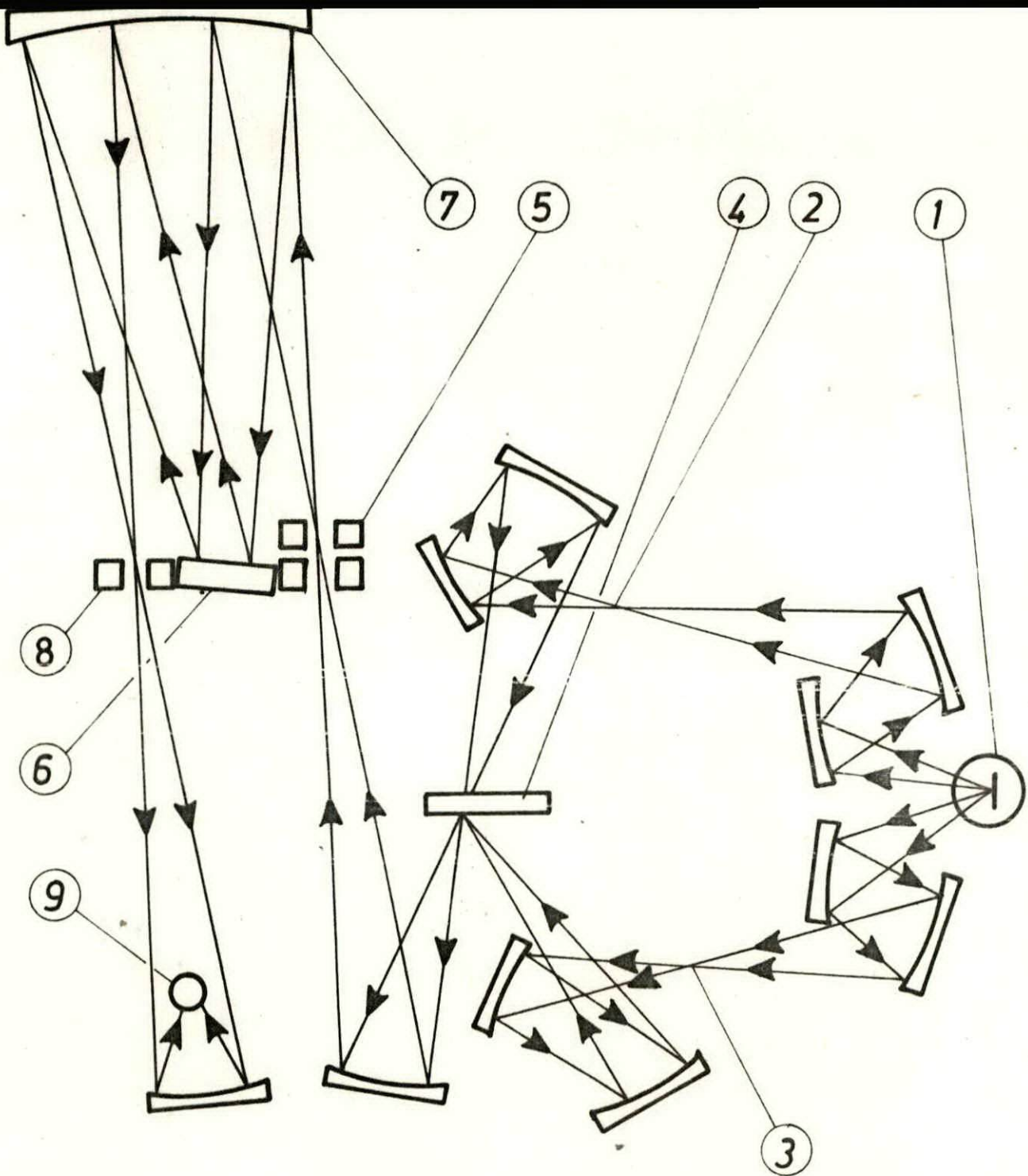
L'estimation des cendres se fait après dessiccation de la matière sèche à 105° pendant 4 heures suivie d'une calcination à 600°C.

2.4.1.3 Séparation des acides polyguluroniques et polymannuroniques.

Une méthode de séparation proposée par (HAUG, LARSEN et SMISROD, 1967) repose sur la différence de comportement des fragments mannuroniques et guluroniques vis à vis du KCl (chlorure de potassium) et de MgCl₂ (chlorure de magnésium).

Mode Opératoire :

On prépare deux solutions à 1% de KCl et de MgCl₂, auxquelles on ajoute progressivement 0,5g d'alginate. La séparation se fait selon le schéma suivant :



REPERES

- | | | | |
|---|-------------------------------|---|---|
| ① |Source | ⑥ | ...Grille |
| ② |Faisceau de référence | ⑦ | ...Collimateur |
| ③ |Faisceau de l'échantillon | ⑧ | ...Filtre de transmission -
- SP3-3000 |
| ④ |Interrupteur | ⑨ | ...Détecteur |
| ⑤ |Filtres de transmission | | |

Fig: 44 DIAGRAMME DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROPHOTOMETRE INFRAROUGE DOUBLE FAISCEAU

	KCl 1%	MgCl ₂ 1%
Acide polyguluronique	soluble	insoluble
Acide polymannuronique	insoluble	soluble

La différence de solubilité nous permet de déduire approximativement le pourcentage des deux acides.

2.4.2 Caractérisation physicochimique :

2.4.2.1 Poids équivalent :

La méthode adoptée par la détermination du poids équivalent est celle donnée par GREADY, (1970).

Mode Opérateur :

On pèse 0,5g d'alginate qu'on verse dans un bêcher de 250 ml, puis on humidifie avec 5 ml d'éthanol. On ajoute 100 ml d'eau distillée, 1g de chlorure de sodium (NaCl) pour ressortir le point final de la solution, et enfin quelques gouttes de rouge de phénol comme indicateur coloré. On fait barboter l'ensemble avec du gaz carbonique (CO₂), puis on titre lentement pour éviter la possible déstérification, avec la Soude 0,1N (NaOH), jusqu'au virage de l'indicateur (PH 7,5).

Le poids équivalent est calculé comme suit :

$$PE = \frac{\text{Poids de l'échantillon en mg}}{\text{még de NaOH 0,1N}}$$

2.4.2.2 Poids moléculaire

Une méthode simple pour estimer grossièrement le poids moléculaire d'un alginate consiste à mesurer sa viscosité intrinsèque en présence d'électrolytes. DONNAN et ROSE (1950), en opérant sur des solutions d'alginate de sodium en présence de NaCl 0,1M, ont trouvé que le degré de polymérisation suivait la relation $DP = 58 \eta$. DP étant le degré de polymérisation et η la viscosité intrinsèque.

2.4.2.3 Viscosité :

La viscosité est déterminée par la méthode physique basée sur l'utilisation d'un viscosimètre à bille du type PHYWE AG.D3400 Göttingen, dont est équipé notre laboratoire.

2.4.2.3.1 Principe :

Une bille tombe en subissant l'effet de la gravité et du frottement interne dans un tube rempli par le liquide à analyser.

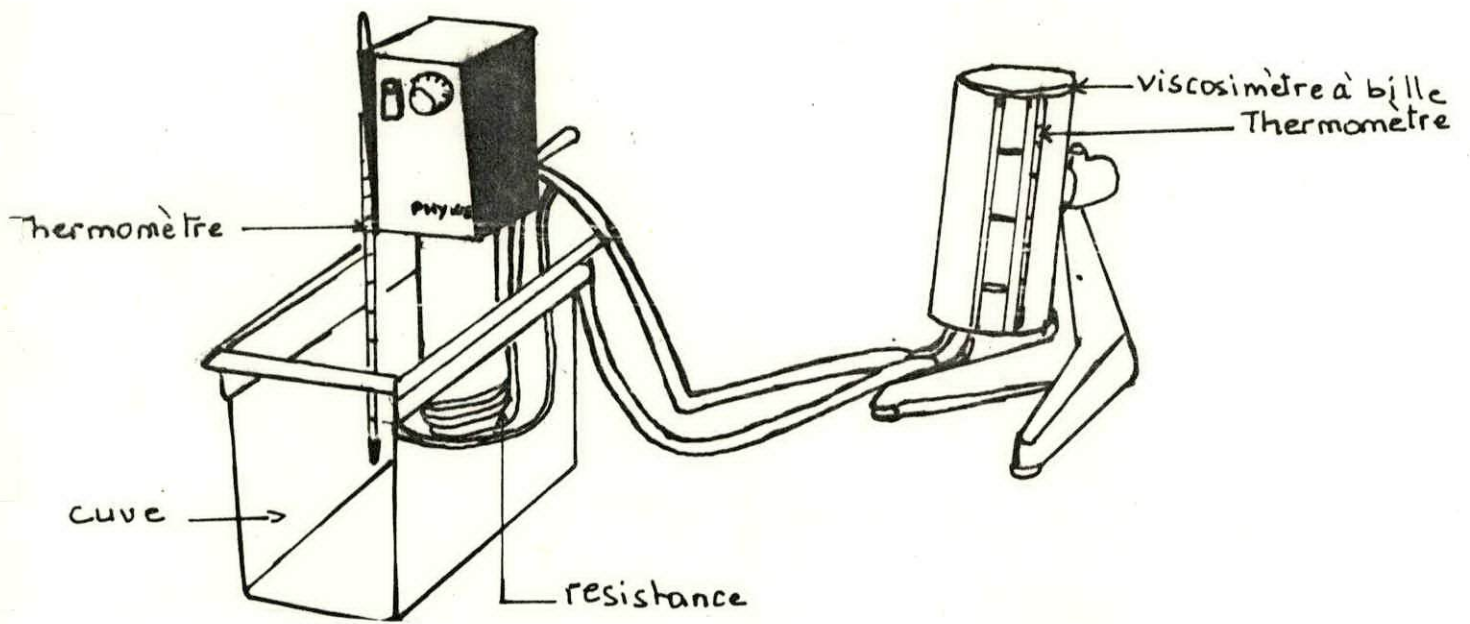


figure I2 - Montage pour la mesure de la viscosité de l'alginate de sodium avec le viscosimètre à chute de bille

On détermine à partir de la vitesse de chute, la viscosité de l'échantillon alginat de sodium mis en solution en fonction de la concentration.

2.4.2.3.2 Montage et mode opératoire :

Le montage est effectué suivant la figure 12. Le viscosimètre est mis de niveau à l'aide des vis de réglage du trepied et du niveau à bulle incorporé dans l'appareil. Le liquide à étudier est versé dans le tube de chute nettoyé et séché, il doit affleurer le tube supérieur du tube. Nous introduisons ensuite la bille, puis le bouchon creux avec soin dans le tube de chute ensuite le fermer. Avant les mesures, nous maintenons la température stationnaire à 30°C pendant environ 10 mn. puis, nous basculons l'élément de mesure, en maintenant avec la main le trepied pour éviter son glissement.

2.4.2.3.3 Théorie et exploitation

Si une bille de rayon r et de densité σ se déplace à une vitesse v dans un liquide de viscosité η et de densité σ , nous avons

$$\eta = \frac{2g (\sigma - \sigma')}{gv} r^2$$

g : accélération de la pesanteur

Comme le viscosimètre à chute de bille selon HÖPPLER simule un plan incliné où s'ajoute en mouvement rotatif de la bille, l'équation n'est qu'approximative.

Partant de la mesure des viscosités de différentes solutions diluées, on calcule :

$$\text{La viscosité relative : } \eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvant}}}$$

La détermination de la viscosité intrinsèque repose sur l'établissement de courbes de viscosité réduite en fonction de la concentration

La viscosité intrinsèque par extrapolation est :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \text{Ln} \frac{\eta_{\text{rel}}}{c}$$

2.4.2.3.4 Préparation de la gamme

Une solution A est préparée comme suit :

0,155 M de NaCl

versés dans 500 ml d'eau distillée

0,055 M d'EDTA

Avec la solution A, on prépare des solutions d'alginate à 0,025 % ; 0,050 % ; 0,10 % et 0,15 % à partir d'une solution mère d'alginate à 0,2 %

2.4.2.4 Gélification des alginates :

Selon LITTLECOTT (1982) , il existe plusieurs méthodes de gélification des alginates ; chacune d'elles étant fonction de l'application ultérieure en industrie alimentaire

Les principales méthodes sont :

- 1) gélification dans une solution neutre
- 2) gélification dans une solution légèrement acide
- 3) gélification en utilisant des agents retardateurs.

1) la gélification dans une solution neutre est la seule qu'on a pu réaliser car les autres méthodes demandent des produits que nous ne disposons pas.

Mode opératoire :

Alginate de sodium	1,0 g
Citrate de calcium	0,25 g
Eau distillée	100,0 ml

On fait dissoudre l'alginate de sodium dans 75 % d'eau, on verse le citrate de calcium dans les 25 % restant et on mélange l'ensemble en même temps.

La gélification s'obtient en quelques minutes.

2.6 DOSAGE DES METAUX LOURDS : (PINTA, 1979)

Pour le dosage des métaux lourds nous avons utilisé la technique de la Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A)

Notre laboratoire est équipé d'un spectrophotomètre "Perkin Elmer", modèle 2380.

Le seuil de celui-ci est de l'ordre de 10^{-9} ng avec correcteur de fond spectral à lampe au deutérium.

La figure 13 montre le schéma d'un appareil de type double faisceau.

Les principaux éléments constitutifs sont :

1. Générateur de radiation:

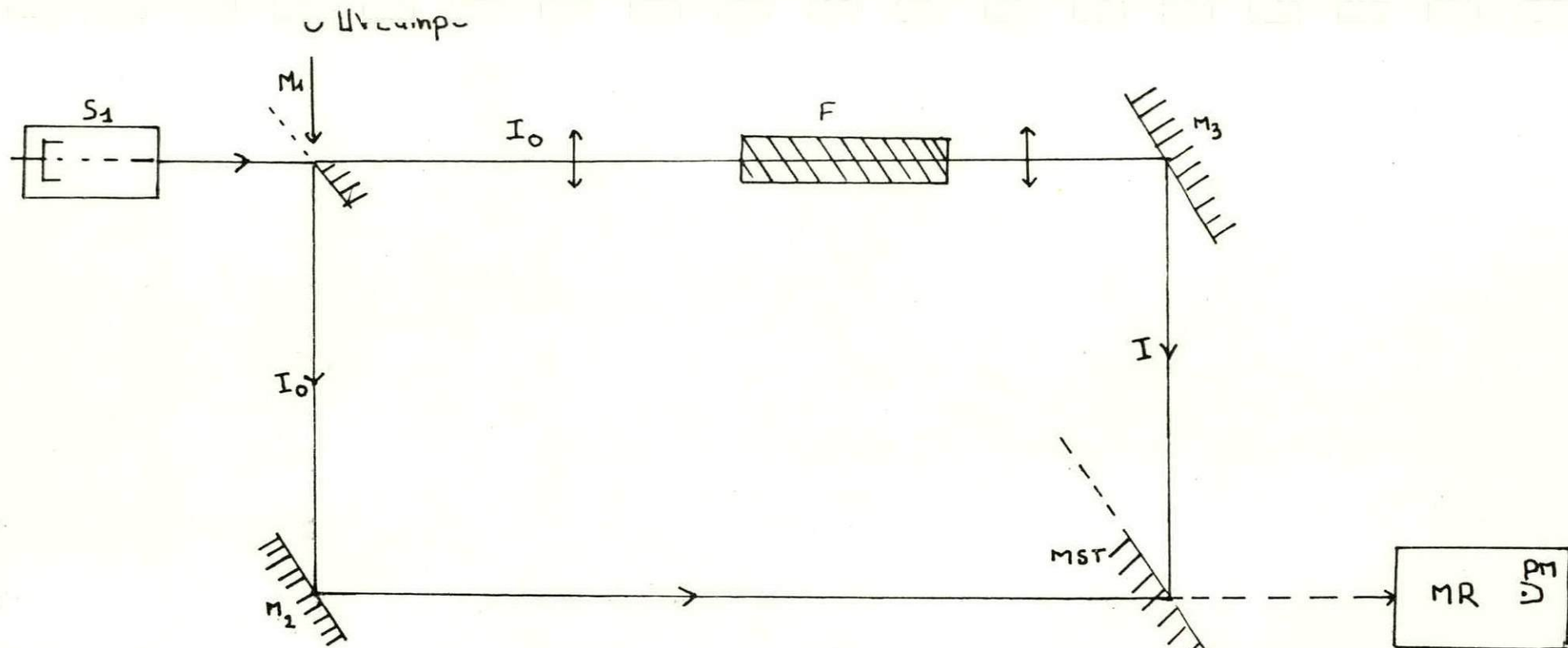


Figure 13 - Schéma optique d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

S_1 = générateur de radiation

M_1 = miroir semi-argenté

F = flamme

MR = monochromateur

M_3 = miroir

MST = miroir tournant

M_2 = miroir

PM = Photomultiplicateur

est une lampe à cathode creuse (cc) constituée par le métal que l'on veut analyser.

La mise sous tension suffisante entre l'anode et la cathode, fait que l'intérieur s'illumine d'une lueur violette due à l'argon (gaz de remplissage de la lampe) preuve de l'arrachement et de l'excitation des atomes métalliques. On obtient ainsi le spectre d'émission du métal désiré.

2- Sources d'atomisation :

doivent faire passer le métal de la forme ionique en solution à la forme atomique. L'énergie fournie amène les atomes produits à l'état fondamental. Une partie de la radiation émise par la cathode creuse va servir à exciter les atomes rencontrés. Il s'ensuit une différence d'intensité ($I_0 \rightarrow I$) de cette radiation qui est enregistrée par le photomultiplicateur

L'absorption obéit à la loi de BEER LAMBERT

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

La lecture se fait soit en densité optique,

$$DO = \text{LOG} \frac{I_0}{I} = Kcl$$

avec K = constante

c = concentration atomique de l'élément absorbant

l = largeur de la cellule d'absorption en l'occurrence la flamme.

ou bien, l'appareil donne directement la concentration en PPM en faisant la moyenne de trois valeurs de concentrations enregistrées.

2.1 Source d'atomisation par flamme :

Nous avons utilisé un brûleur à Air Acétylène, cette flamme convient pour la plupart des dosages. Nous l'avons utilisé pour le dosage du Zinc, et du cuivre.

A ce brûleur est couplé un nébulisateur qui transforme la solution aspirée en aérosol, injectable directement dans la flamme.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, les résultats sont facilement reproductibles.

2.2 Source d'atomisation sans flamme, par four graphite

L'échantillon est injecté sous forme liquide à l'intérieur du four.

Nous avons utilisé un four à graphite MG500 qui est un tube en graphite avec revêtement pyrolytique interne. Ce dernier chauffé par effet Joule entraîne l'atomisation des ions en solution. Il est placé sous courant d'Azote continu pour éviter l'oxydation du four et des électrodes; il est refroidi en permanence par circulation d'eau.

On adoptera une montée en température en 3 paliers.

- un premier palier à basse température pour les solutions aqueuses destinées à l'évaporation du solvant.

- un palier intermédiaire à température variable, destiné à détruire les sels, et les composés organiques, ceci, en général, en vue d'amener les éléments à l'état d'oxydes et à éliminer la formation de "fumées" pendant la phase d'atomisation.

- Un palier d'atomisation à haute température pendant laquelle s'effectue la mesure. Cette méthode est utilisée pour le dosage du plomb.

2.3 Conditions électrothermiques : (voir tableau 5)
employées pour le dosage du plomb et du cadmium

Tableau 5 Conditions électrothermiques

Etape	element	Plomb
Sechage	vitesse de montee °C/S	6
	Temperature °C	110
	Duree (s)	40
Mise en cendre	vitesse de montee (°C/S)	15
	Temperature(°C) 1ere phase	400
	Duree (s)	15
	vitesse de montee (°C/S)	8
	Temperature (°C) 1ere phase	500
	Duree (s)	45
Atomi- sation	vitesse de montee (°C/S)	612
	Temperature °C	2400
	Duree (s)	3

2.4 ETALONNAGE :

Méthode des standards seuls :

Pour tous les métaux étudiés nous avons utilisé des solutions mères à 1g/l obtenues à partir du métal.

Une série de dilutions est effectuée pour obtenir une gamme de concentration appropriée en PPM = partie par million

La concentration du métal dans l'échantillon sera donnée par l'expression :

$$C(\text{ng/g}) = \frac{C_x (\text{mg/ml})}{\text{Poids de l'échantillon mis en solution (g)}} \times \text{dilution(ml)}$$

Rappelons que, pour nos expériences,

Poids de l'échantillon = 0,6127 g

dilution = 50 ml

C_x = Concentration donnée lors des mesures moins celle du blanc

2.5 Cas particulier de l'arsenic : méthode de réduction par les hydrures

La solution réductrice est préparée comme suit :

3g de NaBH₄ }
1g de NaOH } dilué dans 100 ml d'eau distillée

Un flux d'azote assure le passage de la solution réductrice dans l'échantillon ainsi que l'agitation et l'aération simultanée du système.

Amenés au niveau de l'enceinte en quartz placée sur un brûleur à 900 °C chauffé sur une flamme Air-acétylène, située sur le chemin optique d'un spectrophotomètre, les atomes d'arsenic absorbent spécifiquement.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET INTERPRETATION

3.1 TENEUR EN ACIDE ALGINIQUE DE CYTOSEIRA CRINITA

Le taux d'acide alginique observé chez cystoseira crinita est de 8 % .
HADJI, (1988) a obtenu un rendement de 10,72 % pour la même espèce.

Si ces deux valeurs s'insèrent dans les pourcentages extrêmes signalés par différents auteurs, qui sont (0 à 44,8 %), chez les Cystoseiracées, elles demeurent tout de même faibles.

Mais, il est difficile d'établir des comparaisons avec différents travaux, car les méthodes de dosages diffèrent selon les auteurs.

Ces faibles teneurs sont dûes en partie aux pertes enregistrées lors des différentes manipulations d'extraction, particulièrement au moment de la filtration. Afin de compenser ces pertes, les résultats sont fournis à $\pm 2\%$ près (L. PELLIGRINI et M. PELLIGRINI, 1971).

Les données bibliographiques relatives aux variations saisonnières de l'acide alginique indiquent des teneurs maximum en été pour le genre Cystoseira.
Ce glucide étant un constituant membranaire de l'algue, il ressort de cette fonction que toutes ces variations saisonnières ne peuvent que présenter des variations relatives.

La période hivernale, de novembre à février, correspond à la phase de croissance lente, où l'algue fait l'objet de variations biochimiques importantes; photosynthèse active, qui se traduit par l'accumulation de glucides de réserve, mannitol et laminarine, ainsi que l'augmentation de l'acide alginique. Alors que la période entre les mois de février et juin correspond à un allongement des rameaux primaires, avec faible activité photosynthétique.

Rappelons, que les algues utilisées dans le présent travail ont été récoltées au mois de mai, d'où une plus faible teneur en acide alginique comparativement à celle obtenu par HADJI, (1988), qui a récolté ces algues au mois de Septembre.

3.2 IDENTIFICATION DES ALGINATES

3.2.1 Test d'identification

L'addition d'acide sulfurique 1N (H_2SO_4) à la solution d'alginate de sodium, entraîne la formation d'un précipité gélatineux.

3.2.2 Identification par spectroscopie infra-rouge

Le spectre obtenu (figure 14) par la méthode physico-chimique basée sur la spectroscopie infra-rouge, correspond bien au spectre de référence proposé par BRIGAND et L'HONNEUR, (1974) (figure 15).

Nous retrouvons les bandes 1600 et 1400 cm^{-1} correspondant aux groupements COONa et deux bandes à 950 et 820 cm^{-1} .

- La bande 950 cm^{-1} spécifique aux alginate riches en guluronique.

- La bande 820 cm^{-1} correspond au groupement mannuronique.

Cette méthode n'a permis qu'une évaluation qualitative du polysaccharide.

3.3 CARACTERISATION CHIMIQUE

3.3.1 Taux d'acides polyguluronique et polymannuronique

La séparation des acides polyguluroniques et polymannuroniques par la méthode de HAUG, LARSEN et SMISROD, (1967) in HADJI, (1988) pour l'espèce *Cystoseira Crinita* a conduit aux valeurs suivantes :

Acide polyguluronique (G) : 72,1%

Acide polymannuronique (M) : 22,5%

D'où un rapport (M)/(G) de 0,31.

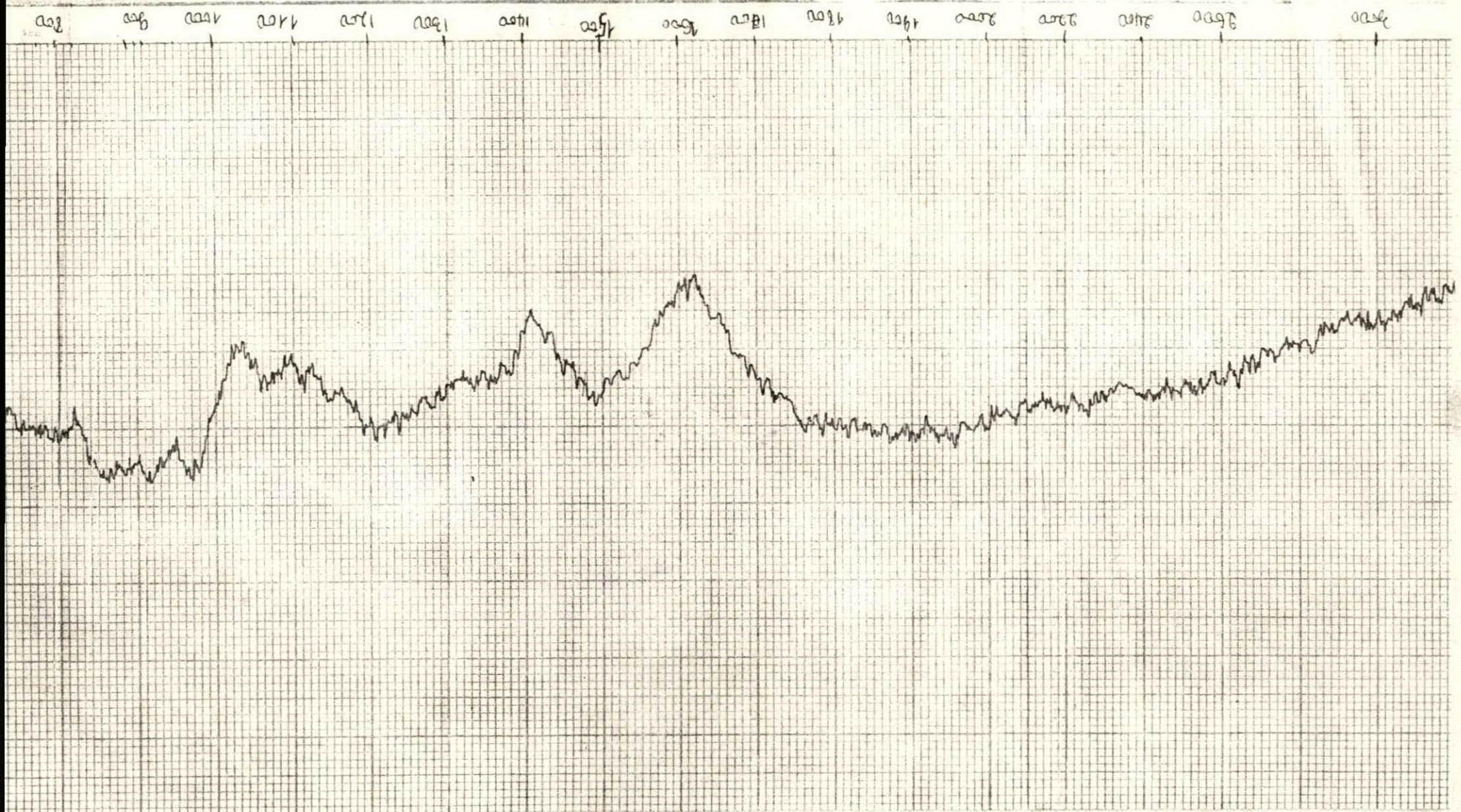
Ces valeurs viennent confirmer le résultat obtenu précédemment par spectroscopie infra-rouge, c'est à dire la richesse en séquences polyguluroniques du polymère acide alginate. Comparativement à la valeur de 0,36 obtenu par HADJI, (1988) pour la même espèce ; On constate que notre valeur est plus faible. Cet écart est dû au fait, que les deux échantillons ont été récoltés à 2 saisons différentes, correspondant à deux stades végétatifs de l'algue.

Rappelons que cette méthode n'est qu'approximative. La pureté des fragments ou leur dosage, peuvent s'apprécier par électrophorèse ou par résonance magnétique nucléaire du proton (PENMAN et SANDERSON, 1972).

Il est admis que la résistance d'un alginate dépend de la proportion (M)/(G) et augmente quand ce rapport diminue.

L'alginate de sodium extrait de *Cystoseira crinita* a donc la capacité donner des gels rigides, en raison de la faiblesse du rapport (M)/(G) obtenu.

1961



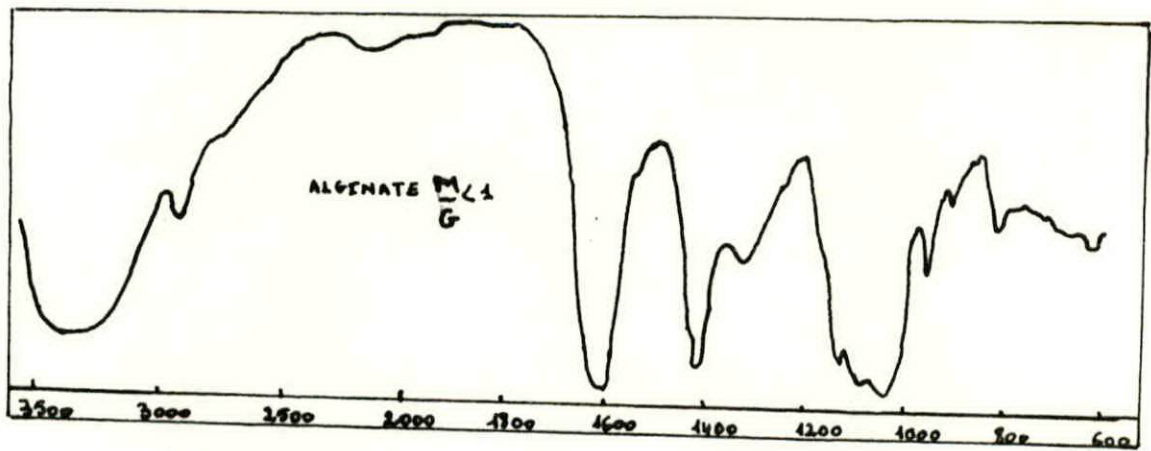


figure 15 - Spectre de référence de l'alginate de sodium (BRIGAND et L'HONNEUR, 1974)

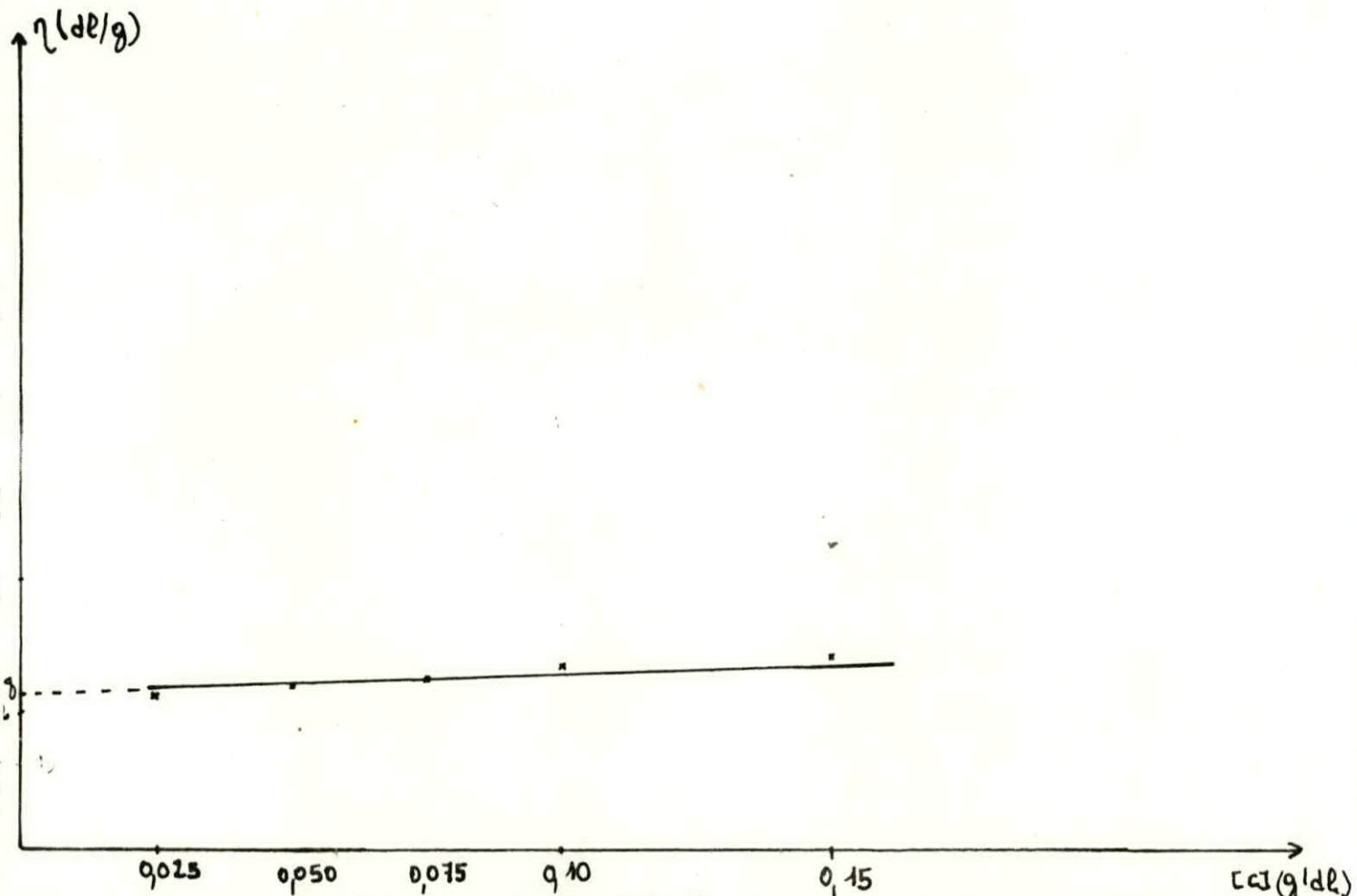


figure 16 - Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de l'alginate de sodium 44

3.3.2 Taux d'humidité

Le taux d'humidité exprime la teneur en matières volatiles, qui ne comportent pas seulement l'eau libre ou faiblement liée.

Ce taux d'humidité est considéré comme un critère de pureté très important, et ne doit pas dépasser une teneur de plus de 15% (Normes CEE), dans le cas d'un alginat de sodium utilisé comme additif alimentaire.

Le taux obtenu est de 13 %. Il est donc conforme aux normes de la CEE.

3.3.3 Cendres

Selon les normes CEE, la pureté des alginates exige un taux de cendres compris dans un intervalle de 18 % - 27 %

La valeur trouvée est de 26,5 % elle répond donc aux normes fixées par la CEE.

3.4 CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE

3.4.1 Poids équivalent

Le poids équivalent permet de déterminer les groupements acides libres (ROUSE et al., 1962 in HADJI, 1988).

La valeur du poids équivalent de l'alginat de sodium est de 220. Comparativement à celle de 194 citée dans la littérature (MARTIN, 1986), la valeur calculée est supérieure. Ceci, s'explique par le fait qu'il reste des molécules d'eau fixées aux motifs uroniques.

3.4.2 Mesure de la viscosité

La variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration est représentée dans la figure 16. On voit donc que la viscosité réduite augmente avec la concentration en alginates. La valeur de la viscosité intrinsèque obtenue par extrapolation à l'infini des viscosités réduites est égale à 2,38 dl/g

HADJI (1988) a obtenu une viscosité intrinsèque de l'ordre de 2,78 dl/g, donc pratiquement identique à celle obtenue.

ISO et al, (1988), estiment que la différence entre les viscosités intrinsèques n'est significative que si les poids moléculaires des deux échantillons diffèrent significativement.

HADJI (1988) a estimé le poids moléculaire de son échantillon à 32792 légèrement supérieure à la valeur trouvée qui est de 30368,8.

Donc, la différence n'est pas significative, elle est seulement due au fait que HADJI a utilisé un viscosimètre plus performant, d'ailleurs, préconisé par différents auteurs pour ce type de mesure, qui est le viscosimètre capillaire d'OSTWALD.

3.4.3 Poids moléculaire

Rappelons l'équation de DONNAN et ROSE (1950)

$$DP = 58 [\eta]$$

Ainsi, le degré de polymérisation est égal à 138,04 et le poids moléculaire est de 30368,8

Bien que cette valeur s'insère dans les deux limites citées dans la littérature, elle reste tout de même faible. Ceci vient du fait que l'alginate de sodium extrait à partir de cystoseira crinita contient dans sa chaîne moléculaire des polymères relativement courts (HADJI, 1988)

3.4.4 Gélification

La solution d'alginate de sodium immergée dans le bain de citrate de calcium, donc contenant des ions calcium, Il donne alors instantanément en surface une pellicule gélifiée.

Toutefois, au bout de quelques minutes, Il donne que le phénomène de gélification se propage vers le "cœur" de la solution. C'est une gélification par diffusion. (MARTIN, 1986)

Ce procédé n'est utilisé que pour gélifier dans un temps raisonnable.

Le procédé de gélification dans la masse nécessite le recours à un réactif réticulant, capable de créer progressivement dans toute la masse des zones de jonction, de façon à réaliser un gel homogène.

L'utilisation conjointement d'un sel retardateur, fera en sorte que le réactif réticulant réagira après la mise en forme.

Cette expérience n'a pu être réalisée, vu que notre laboratoire ne dispose pas des produits nécessaires.

3.5 LES METAUX LOURDS

Le tableau 6, regroupe les valeurs des teneurs en métaux obtenues lors de leur dosage par S.A.A

Nous remarquons tout de suite que les teneurs varient suivant la nature du métal.

Cette affinité modulée de l'algine des phéophycées pour certains cations, explique l'accumulation de ceux-ci, de préférence à d'autres, dans un milieu marin très complexe, mais pauvre en éléments biologiques indispensables (Ca par exemple).

A noter aussi que la concentration des ions dans la solution saline est aussi un facteur déterminant (SMISROD et HAUG, 1968, in LESTANG - BREMOND et QUILLET, 1980).

Il a été montré que le coefficient d'échange d'ions est toujours d'autant plus grand que l'algine est plus riche en acide guluronique.

En ce qui concerne les teneurs admissibles en métaux lourds, seul l'arsenic dépasse la valeur maximum admissible qui est de 3 mg / kg.

Tableau 6 : Teneur en métaux lourds de l'alginate de sodium.

Metal	Concentrations	CCreelle	Concentration dans l'échantillon
Zn blanc echantillon	0,078 µg/l 0,095 µg/l	0,017µg/l	1,387 10 ⁻³ mg/kg
Cuivre blanc echantillon	0,025 µg/l 0,153 µg/l	0,128 µg/l	0,010 mg/kg
Plomb blanc echantillon	13 µg/l 105 µg/l	92 µg/l	7,507 mg/kg
Arsenic blanc echantillon	0,25 µg/l 101,25 µg/l	101 µg/l	41,17 mg/kg

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a permis d'analyser les propriétés d'un alginat de sodium, extrait, de l'algue Cystoseira crinita; dans la perspective de son utilisation comme additif alimentaire.

Au terme de cette analyse, nous avons pu constater que l'alginat de sodium présente des spécificités conformes aux normes établies par la C.E.E.

En effet, l'analyse de certains critères de pureté, notamment pour les teneurs maximales en plomb, cuivre, zinc, et arsenic ont montré des teneurs admissibles, exception faite pour l'arsenic, qui proviendrait des engrais et des pesticides dans le sol, étant donné la vocation agricole de la région, de Bouharoun. Ainsi que des rejets urbains.

Ce phénomène exclut donc l'exploitation des gisements d'algues de la région.

Les recherches devraient donc s'orienter vers d'autres sites.

Pour ce qui est du calcul de la viscosité spécifique, la méthode utilisée n'a pas donné les résultats escomptés du fait que le viscosimètre utilisé n'est pas approprié à ce type d'analyse.

Enfin, nous remarquons que le taux d'alginat de sodium, extrait à partir de Cystoseira crinita, accuse une certaine faiblesse, due principalement à l'espèce ou à la saison de récolte.

Les possibilités qu'offrent les alginates dans l'industrie alimentaire sont multiples. Ils peuvent se substituer à d'autres phycocolloïdes, soit jouer un rôle d'appoint. L'intérêt économique est évident, d'autant plus que leurs applications pourraient s'étendre à d'autres secteurs de l'industrie.

Ainsi, les raisons qui militent pour un développement de la recherche sont au moins aux nombres de deux.

- D'une part, les possibilités d'exploitation de certaines algues brunes peuplant nos rivages, tel le genre Cystoseira, dont le potentiel de récolte n'est pas négligeable en Méditerranée;

- d'autre part investir un domaine encore inconnu en Algérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANONYME (1983) - Les additifs autorisés dans les produits alimentaires - Fiche agents émulsifiants
Ed SYMPA, PARIS : 209-210
- BRIGAND et L'HONNEUR (1974) - Méthodes d'identification des polysaccharides.
Ed PIEREFITTE AUBY, BAUPTÉ
- CABOCHE C. (1978) - Le marché français des alginates en 1983.
Mémoire CNAM-ITPS, 118 p
- DONNAN F.G. et ROSE R.C. (1950) - Osmotic pressure, molecular weight and viscosity of sodium alginate. Can. J. Research, 28B : 105-113
- FELDMANN J. (1936) - Algues marines de la côte des Albères,
Revue algologique, Tome VIII, fascicule.1.2 : 324-325
- FISHER F.G. et DORFEL H. (1955) - Paper chromatographic separation and determination of hexuronic acids
Z. physiol. chem., 301 : 224-234
- GINSBURG V. (1964) - Adv. in Enzym., 26-35
- GRASDALEN H., LARSEN B. et SMISROD O., (1981) - C N.M.R. Studies of monomeric composition and sequence in alginate.
Carbohydrate Research, 89 : 179-191
- GREADY M.A. (1970) - Pectic Substances in Methode in food analysis.
ed Academic press ,NEW YORK.
- HADJI A. (1988) - Contribution à l'étude chimique d'une algue brune des côtes d'Algerie
Mémoire d'Ingenieur I.N.A (Alger), 54p
- HAUG A., LARSEN B., SMISROD O., (1966) - A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis .
Acta chem. Scand., 20 : 183-190
- ISO N., MIZUNO H., SAITO T., ENOMOTO M., OHGOSHI M., et OHZEKI F. (1988) - Effect of Ratio of Mannuronic Acid to Gluronic Acid on Solution properties of Sodium Alginate
Pub NIPPON SUISAN GAKKAISHI, 56(6) : 1023-1026
- LECAILLER PH. (1985) - Epaississants, gélifiants et stabilisants pour l'industrie alimentaire. Revue Information Chimie (groupe Sanofi), 265 : 159-166

- LEIGH A.M. (1977) - Alginates in modern food production GORDIAN,
 77 : 39-44
- LESTANG - BREMOND (de) G. et QUILLET M. (1980) - Les
 polysaccharides des parois des algues brunes.
 in MONTIES B. Les polymères végétaux - polymères parétaux et
 alimentaires non azotés
 Ed GAUTIER - VILLARS : 289-318
- LIN T.Y. et HASSID W.Z (1966) - J.Biol. Chem., 241p
- LITTLECOTT G.W. (1982) - Food gels - The role of alginate
Food Technologie in Australia, VOL 34/9 : 412-418
- MADWICK J., HAUG A. et LARSEN B. (1973) - Rev Acta Chem. Scand.,
 27 : 3592-3593
- MARTIN G. (1986) - Evaluation toxicologique et nutritionnelle des
 alginates. 1-Définition, Structure, fabrication, propriétés et
 applications.
Sciences des aliments, 6 : 473-486
- PELLEGRINI L. et PELLEGRINI M. (1971) - Contribution à l'étude
 biochimique des Cystoseiracées Méditerranéennes. I. CYSTOSEIRA
STRICIA (Mont.)
Botanica Marina Vol XIV : 6-16
- PENMAN A. et SANDERSON G.R (1972) - Carbohydr. Res., 25 : 273-282
- PINTA M. (1979) - Spectrophotometrie d'absorption atomique.
 Applications à l'analyse chimique, Tome I (2eme édition)
 Ed MASSON / ORSTOM
- REES D.A. (1969) - Structure, Conformation and mecanism in the
 formation of polysaccharide gels and networks. Adv. Revue
Carbohydrate Chem and Biochem., 24 : 267-332
- SAUVAGEAU C. (1911 1912) - A propos des cystoseira de Banyulus et de
 Guetary
Bull, de la station biologique d'Arcachon, 2eme fascicule, 55C