

République Algérienne Démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابو بكر بلقايد-تلمسان
Université ABOUBERK BELKAID – TLEMEN
كلية علوم الطبيعة و الحياة و علوم الارض و الكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
Département d'Ecologie et Environnement



MEMOIRE

Présenté par

BOUSMAHA Youcef

KEBRIT Issame

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En sciencesalimentaires

Thème

Bioplastiques fabriqués à partir des algues

Soutenu le 11/07/2021 , devant le jury composé de :

Mr. Tefiani Choukri	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr. Benyoub Nouredine	MAA	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. Zenasni Mohamed Amine	MCA	Université de Tlemcen	Encadreur

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de biochimie de l'Université Abou-bekr Belkaid Tlemcen. Tout d'abord nous remercions DIEU le tous les puissants qui nous a donné le courage et l'ambition pour réaliser ce modeste travail.

Nos remerciements gracieusement notre encadreur **Mr. Zenasni Mohamed Amine** «MCA» pour sa disponibilité à toute épreuve, pour sa gentillesse et sa patience qui nous a encouragé en permanence pendant la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements s'adressent plus particulièrement à nos enseignants Professeurs

Mr. Souna Mimoun «MCA», **Mme. Khaouani Fatima** «MCA» la responsable de notre formation «SAAQ», ainsi que les autres enseignants pour leurs conseils précieuses durant les années d'étude.

Nos remerciements s'adressent aux membres de Jury **Mr. Tefiani Choukri** «MCA» et **Mr. Benyoub Noureddine** «MAA», d'avoir bien accepté d'évaluer ce travail, et nous profitons pour leur exprimer toute nos considérations.

Nos sincères remerciements s'adressent à l'ensemble des ingénieurs et techniciens des laboratoires de département de biologie et spécialement pour les ingénieurs : **Meriem, Leila, Omar et Mohamed.**

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail. Je dédie ce modeste travail :

-A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'avais pas pu évoluer dans la vie.

-A mon frère Adel

-A mes sœurs Yousra et Awatif

-A toute la famille KEBRIT, HADJ ABDELKADER, SAIM ET BERRAHOU

-A mon binôm Youcef et sa famille

-A mes amis : Brahim, Walid, Amin, Toufik, Zaki, Mouhssine, Benaouda.

-A ceux qui m'ont soutenus de près ou de loin et me souhaités toujours la réussite et le bonheur.

-A toute la promotion 2020/2021 (SAAQ).

Issame

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail. Je dédie ce modeste travail :

-A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'aurais pas pu évoluer dans la vie.

-A mes frères Lahcen, Rachid et Fathi

-A ma sœur Nadia

-A toute la famille BOUSMAHA, HAMED, BEN RABEH.

-A mon binôm Issame et sa famille.

-A mes amies : Zakaria, Karim, Ahmed, Ismail, Imad

-A ceux qui m'ont soutenus de près ou de loin et me souhaités toujours la réussite et le bonheur.

-A toute la promotion 2020/2021 (SAAQ).

Youcef

Résumé

Dans ce travail les algues font l'objet d'études comme matière première pour une nouvelle génération de produits plastiques d'origine biologique. L'utilisation des algues comme éléments de base des bioplastiques peut présenter d'importants avantages environnementaux et financiers. Ces bioplastiques sont à la fois « biosourcés », c'est-à-dire fabriqués à partir de ressources biologiques le plus souvent végétales, et « biodégradables », c'est-à-dire complètement décomposés et assimilés par les micro-organismes dans des conditions définies, les bioplastiques permettent de limiter considérablement l'impact environnemental de ce matériau, tant en termes de préservation des écosystèmes naturels que d'émissions de gaz à effet de serre et de préserver des ressources fossiles. Ils s'inscrivent parfaitement dans les feuilles de route de l'économie circulaire du gouvernement du monde entier.

Mots Clés : Bioplastique, Algues, Biosourcé, Biodégradable, Economie circulaire

Abstract

In this work, algae are the subject of studies as a raw material for a new generation of plastic products of biological origin. The developed process also provides food for fish and other animals as by-products of the process. Using algae as a building block for bioplastics can have significant environmental and financial benefits. These bioplastics are both "biobased", that is to say made from biological resources most often plant, and "biodegradable", that is to say completely decomposed and assimilated by the microorganisms in the body. under defined conditions, bioplastics make it possible to considerably limit the environmental impact of this material, both in terms of preservation of natural ecosystems and of greenhouse gas emissions and preservation of fossil resources. They fit neatly into the circular economy roadmaps of governments around the world.

Keywords: Bioplastics, Algae, Biobased, Biodegradable, Circular economy

الملخص

في هذا العمل، تعد الطحالب موضوع عدر اساتكمادة خام لجلب جديد من المنتجات البلاستيكية ذات الأصل البيولوجي . توفر العملية المطورة أيضاً طعاماً للأسماك والحيوانات الأخرى كمنتجات ثانوية للعملية . يمكن أن يكون نلا استخدام الطحالب كعنصر أساسي في صناعة البلاستيك الحيوي فوائد بيئية ومالية كبيرة . هذا للدائن الحيوية " ذات أساس حيوي " ، أي مصنوعة من موارد بيولوجية غالباً نباتية، و " قابلة للتحلل الحيوي " ، أي أنها تتحلل تماماً وتستهو عنها الكائنات الحية الدقيقة في الجسم . فيلظرو ومحددة، تجعل البلاستيك الحيوي ممكناً لحد كبير الحد من التأثير البيئي لهذه المواد، سواء من حيث الحفاظ على النظام البيئية الطبيعية وانبعثات غازات الاحتباس الحراري والحفاظ على الموارد الأحفورية . إنها تتناسب بدقة مع خطط الاقتصاد الدائري للحكومات في جميع أنحاء العالم .

الكلمات المفتاحية: بلاستيك حيوي، طحالب، ذات أساس حيوي، قابل للتحلل، اقتصاد دائري

TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Chapitre 1 : Algues et leur utilisation	04
1. Introduction	04
2. Notions fondamentales sur les algues	04
2.1. Qu'est-ce qu'une algue ?	04
2.2. Structure des algues	05
2.2.1. Macro-algues	05
2.2.2. Microalgues	05
2.3. Conditions de vie des algues	06
2.3.1. Lumière	06
2.3.2. Fixée ou libre	07
3. Classification des algues	08
3.1. Algues vertes	08
3.2. Algues brunes	08
3.3. Algues rouges	09
4. Mode de reproduction	10
5. Substances polymériques algales	11
5.1. Fractions polysaccharidiques	11
5.2. Fractions protéiques	13
5.3. Fractions lipidiques	14
6. Rôles et enjeux des algues	15
6.1. Ecologie des algues : des organismes aquatiques essentiels à la vie sur Terre	15
6.2. Industrialisation des algues : des végétaux marins au service de l'activité humaine?	16
6.3. Confrontation entre enjeux économiques et environnementaux	17
7. Industrialisation des substances polymériques algales	18
7.1. En agro-alimentaire	19
7.2. En pharmacologie et médecine	21
7.3. En cosmétologie	22
7.4. Autres applications	23
7.4.1. Génie des eaux : la purification des eaux usées	23
7.4.2. Génie biochimique : les bioénergies	23
8. Aquaculture des algues	24
8.1. Culture submergée	25
8.1.1. Fixation sur des pierres	25
8.1.2. Fixation sur des poteaux	25
8.1.3. Méthode des cages	25
8.1.4. Fixation sur des filets	25
8.1.5. Méthode des monolignes	26
8.2. Culture flottante	27
8.2.1. Radeaux flottants	27
8.2.2. Longue ligne	28
8.3. Sélection du site de culture	28

8.4. Protocole de culture	30
8.4.1. Ferme expérimentale	30
8.4.2. Préparation du matériel	30
8.4.3. Préparation du site	31
8.4.4. Fixation des boutures	31
8.4.5. Suivi de la culture	31
9. Algues en Algérie	32
10. Conclusion	33
Chapitre 2 : Généralités sur les biopolymères	35
1. Introduction.	35
2. Définitions	35
3. Différentes familles de biopolymères	36
3.1. Polysaccharides	37
3.1.1. Cellulose	38
3.1.2. Amidon	38
3.1.3. Chitine et Chitosan	39
3.2. Protéines	41
3.3. Huiles végétales	42
3.4. Biopolymères d'origine bactérienne	43
3.5. Poly (acide lactique)	44
3.6. Biopolymères synthétiques	45
4. Propriétés et utilisation des biopolymères	47
4.1. Biodégradabilité	47
4.1.1. Définition de la biodégradabilité	47
4.1.2. Processus de biodégradation	47
4.1.3. Mesure de l'indice de biodégradabilité	48
4.2. Perméabilité à la vapeur d'eau	48
4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité	48
4.4. Propriétés chimiques	49
4.5. Autres propriétés.	49
5. Mise en forme des membranes à base de biopolymères	50
5.1. Voie sèche	50
5.2. Voie humide	51
6. Biopolymères étudiés	52
6.1. L'alginate de sodium...	52
6.1.1. Composition chimique	53
6.1.2. Propriétés physico-chimiques	55
6.1.2.1. Solubilité	55
6.1.2.2. Gélification	55
6.1.2.3. Comportement rhéologique	57
6.2. Procédé d'extraction	57
6.2.1. Préparation de la matière première	58
6.2.2. Formation de l'alginate de sodium	58
6.2.3. Lixiviation (ou acidification)	58
6.2.4. Carbonatation	59
6.2.5. Flottation et filtration	59
6.2.6. Précipitation de l'acide alginique	59

6.2.7. Déshydratation	59
6.3. Application de l'alginate de sodium	60
6. Conclusion	61
Chapitre 3 : Matériels et méthodes	63
1. La récolte des algues	63
1.1.Période de récolte	63
1.2.Méthode de récolte	64
2. Le séchage des algues	64
3. Composition chimique des algues	66
4. Le broyage des algues	68
5. Méthodes d'extraction du bioplastique à partir d'algues marines	69
6. Le protocole expérimental	70
Chapitre 4 : Résultats et discussion	74
Conclusion générale et perspectives	80
Références bibliographiques	82

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Photo présentée la forme des microalgues sous microscope	06
Figure 1.2 : Le principe de la photosynthèse des algues	07
Figure 1.3 : Les algues marines vertes	08
Figure 1.4 : Les algues marines brunes	09
Figure 1.5 : Les Algues marines rouges	10
Figure 1.6 : Diversité des cycles de reproduction des algues	11
Figure 1.7 : Modèle de répartition de l'utilisation des algues en 2001	19
Figure 1.8 : Schéma d'un module de culture sur filet	26
Figure 1.9 : Culture submergée sur monolignes	27
Figure 2.1. Structure chimique de cellulose	39
Figure 2.2 : Structures chimiques de l'amylose et de l'amylopectine	40
Figure 2.3 : Structure chimique de la chitine	41
Figure 2.4 : Structures chimiques de la chitosane	42
Figure 2.5 : Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines	43
Figure 2.6 : La structure de base des triglycérides	44
Figure 2.7 : Formule générale des polyhydroxyalcanoate (PHA)	45
Figure 2.8 : Structure chimique du PHB, PHV et PHBV	46
Figure 2.9 : Structure schématique des stéréo-isomères L et D	46
Figure 2.10 : Synthèse du polyacide lactique (PLA)	47
Figure 2.11 : Synthèse d'acide lactique et de PLA à partir d'amidon	48
Figure 2.12 : Libération contrôlée des principes actifs	50
Figure 2.13 : Mise en forme du Gel à une épaisseur suffisante	53
Figure 2.14 : Mise en forme des gélules par moulage par trempage	54
Figure 2.15 : <i>Macrocystis pyrifera</i> (a) ; <i>Laminaria hyperborea</i> (b) et <i>Laminaria digitata</i> (c)	55
Figure 2.16 : Monomères de la chaîne alginat	55
Figure 2.17 : Schéma des blocs composant l'alginat	56
Figure 2.18 : Interactions entre les unités M	56
Figure 2.19 : Interactions entre les unités G	57
Figure 2.20 : Gélification ionotropique de l'alginat. Modèle "Egg-box"	58
Figure 2.21 : Interactions de liaison entre les ions Ca^{2+} et le groupe $-COO-$ dans les perles d'alginat de calcium	58
Figure 2.22 : Rheogramme contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement pour des solutions d'alginat de sodium à différentes concentrations	59
Figure 3.1 : Photo de la plage Mkhaled	65
Figure 3.2 : Photo de la plage ouardania	65
Figure 3.3 : Photographie pendant le ramassage des algues à la plage de Honaine	66
Figure 3.4 : Les algues à l'état frais	67
Figure 3.5 : Différent types d'algues avant séchage	67
Figure 3.6 : Différent types d'algues après séchage	68
Figure 3.7 : Broyage des algues à l'aide de hachoir multi-fonction bol en verre	71
Figure 3.8 : Les algues en poudre	71
Figure 4.1 : Histogramme explique la relation entre la quantité utilisée, la quantité de bioplastique et le rendement chez les chlorophycées	79
Figure 4.2 : Histogramme explique la relation entre la quantité utilisée, la quantité de bioplastique et le rendement chez les phéophycées	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Principaux substituant rencontrés au sein de polysaccharides d'origine algale	12
Tableau I.2. Contenu en protéines de différentes algues marines utilisées en industries alimentaires	13
Tableau I.3. Composition en acides aminés de différentes algues marines et alimentstraditionnels (en g d'acides aminés / 100 g de protéines)	14
Tableau I.4. Comparaison des teneurs naturelles en lipides de différentes micro-algues	15
Tableau I.5. Algues autorisées pour l'alimentation humaine	21
Tableau I.6. Technique à Utiliser en Fonction du site	30
Tableau 2.1. Grandes classes de biopolymères	37
Tableau 2.2. Sources potentielles de chitine	42
Tableau 2.3. Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues	52
Tableau 2.4. Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications	62
Tableau III.1. Composition en acide amines totaux chez <i>Ulva lactuca</i>	69
Tableau III.2. Différentes opérations de la synthèse des bioplastiques à base de deux types d'algues	74
Tableau 4.1. Le rendement des bioplastiques obtenus à partir de deux types d'algues	76
Tableau 4.2. Photographie des bioplastiques obtenus à partir des chlorophycées	77
Tableau 4.3. Photographie des bioplastiques obtenus à partir des phéophycées	78

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADEME Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

Alg Alginate de sodium

AMPc Adénosyl monophosphate cyclique

Chi Chitosane

CMC Carboxyméthyl Cellulose

EPA Eicosapentaénoïque

FAO Food and Agricultural Organization

G Guluronique

GAGs Glycosaminoglycane

HPC HydroxyPropyl Cellulose

HPMC HydroxyPropyl Méthyl Cellulose

HSV Virus de l'herpès simplex

ISO Organisation internationale de normalisation

JBPA L'association japonaise des bioplastiques

M Mannuronique

OMS Organisation Mondiale de la Santé

PDLLA Poly (DL-lactide)

PHA Poly (Hydroxy Alcanoate)

PHB Poly (Hydroxy Butyrate)

PHV Poly (Hydroxy Valérate)

PLA Poly (acide lactique)

PLLA Poly (L-lactide)

UV Ultraviolet

Introduction
Générale

Le dernier demi-siècle a été témoin du développement de matières plastiques synthétiques à partir de ressources pétrolières, et plus de 300 millions de tonnes de plastiques synthétiques sont produits annuellement à l'heure actuelle. La récente augmentation de la consommation des ressources pétrolières a conduit à des problèmes environnementaux tels que l'épuisement des ressources ainsi qu'un réchauffement climatique dû à une augmentation marquée du niveau de CO₂ atmosphérique. En plus de ces problèmes, les plastiques gaspillés utilisés dans des applications à court terme peuvent causer des dommages environnementaux à une grande variété d'animaux. Pour cela, les chercheurs ont proposé une solution alternative et ils ont offert un modèle de plastiques biosourcés, voire biodégradables appelés « bioplastiques » (Boudjella et Lahrech, 2016).

Les bioplastiques biodégradables sont fabriqués à partir d'une biomasse, une ressource entièrement renouvelable. Les bioplastiques biodégradables sont beaucoup mieux pour l'environnement, car les bioplastiques émettent moins de gaz à effet de serre et se dégradent beaucoup plus rapidement et leurs recyclages nécessitent moins d'énergie. Les bioplastiques biodégradables peuvent être réutilisés de manière plus efficace, ce qui leur donne un avantage évident (Boudjella et Lahrech, 2016).

C'est pourquoi les biopolymères à base d'algues constituent une alternative intéressante dans le cadre du remplacement des polymères issus de la pétrochimie, car ils possèdent des propriétés physiques, chimiques et biologiques importantes. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique et du biomédical. Mais la plupart de ces matériaux d'origine naturelle ont de faibles propriétés mécaniques et sont sensibles à l'humidité (Mokrani, 2013).

Les algues sont le point de départ de l'histoire des plantes et de règnes animal et humain. Le terme algue apparut en 1551, Connues depuis l'antiquité, ces plantes marines font partie intégrante des coutumes des pays Asiatiques telle que la Chine et le Japon. Dès la fin de 19^{ème} siècle, le biologiste René Quinton a établi la loi de similitude entre l'eau de mer et notre milieu intérieur. En 1957, le Dr. Basterman a découvert que l'administration d'extrait d'algues laminaires provoquait la clarification des gens souffrant de thrombose coronarienne. En plus il démontre leurs effets neutralisants sur les graisses et le cholestérol (Agoun et Lounis, 2011).

L'objectif de ce travail est de produire des films bioplastiques à base d'algues marines.

Ce mémoire est structuré en deux parties :

1. Une étude bibliographique, organisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à la biomasse utilisée, les algues : notions fondamentales, comment sont-elles classées, rôles et enjeux, et l'aquaculture.
- Le second chapitre présente des généralités sur les biopolymères : définitions, comment sont-ils classés, les plus utilisés, ainsi que leurs propriétés.

2. Une étude expérimentale, organisée en deux chapitres :

- Le troisième chapitre est consacré aux produits utilisés, différentes opérations effectuées sur les algues (la récolte, le broyage et le séchage), méthodes expérimentales d'extraction des bioplastiques des algues.
- Le quatrième chapitre illustre les résultats obtenus, suivi des interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire et donnera différentes perspectives pour les études futures.

Chapitre 1
Algues et leur
utilisation

Chapitre 1 : Algues et leur utilisation

1. Introduction

L'environnement marin est un écosystème rendu unique en raison de la diversité des organismes qu'il abrite. Parmi ces organismes, les algues font preuve d'une grande diversité de formes, de couleurs et d'architectures. Les algues marines regroupent un ensemble d'organismes photosynthétiques dont l'appareil végétatif est appelé thalle et que l'on oppose aux végétaux supérieurs organisés en tiges, feuilles et racines. Elles peuvent être uni- ou pluricellulaires, de forme filamenteuse simple et délicate, creuse ou mucilagineuse, membraneuse ou buissonnante, coriace voire pierreuse. Les algues ne constituent pas un ensemble homogène mais se répartissent en plusieurs lignées qui ont évolué indépendamment les unes des autres. On reconnaît de manière simplifiée, les algues rouges, vertes et brunes en fonction principalement de leurs pigments et leurs réserves nutritives. Quant aux algues bleues, elles sont classées à part avec les Bactéries et constituent le groupe des Cyanobactéries qui ne sont pas illustrées ici. Les algues sont présentes dans toutes les mers, sous toutes les latitudes et jusqu'à des profondeurs record de 268 m (Bahamas). Outre leur valeur écologique elles représentent pour l'homme une ressource importante pour l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Certaines espèces ont aussi une valeur culturelle (Payri, 2006).

2. Notions fondamentales sur les algues

2.1. Qu'est-ce qu'une algue ?

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé «thalle». Celui-ci contient une structure à sa base (rhizoïdes, crampons, disques...) permettant l'ancrage de l'algue sur un support: une roche (algues épilithes), ou une plante (algues épiphytes), ou un animal (algues épibiontes) ou parfois même le sable. Le thalle présente une grande diversité de formes allant de lames simples à des structures plus complexes semblables à des tubes, des tiges et des feuilles ou encore des boules remplies d'eau. La texture est également très variée: certaines algues sont gélifiées, voir de texture cartilagineuse ou spongieuse. Le nombre et le type de ramifications (insertion, organisation et hiérarchisation de ces ramifications par rapport à l'axe principal) sont des critères importants pour identifier les algues. Enfin, certaines algues présentent un thalle très rigide, suite à l'accumulation de carbonate de calcium ou aragonite, dans les parois de leurs cellules. Certaines algues rouges sont même presque entièrement calcifiées et forment des croûtes aussi dures que les rochers leur servant de support (Zitouni, 2015).

2.2 Structure des algues

2.2.1. Macro-algues

Le terme macroalgue n'a en fait aucune valeur taxonomique et si une définition doit être fournie, c'est un terme générique qui inclut tous les organismes aquatiques photovoltaïques à l'exception des plantes terrestres (plantes vertes ou plantes embryonnaires). Une distinction est faite entre les macroalgues et les microalgues, et pour être précis, les procaryotes photosynthétiques comme les cyanobactéries, parfois appelées algues bleues, ne sont pas des algues au sens strict. Les macroalgues se trouvent dans de nombreuses lignées évolutives indépendantes, y compris la base de la lignée de plantes au sol qui a des algues vertes comme ancêtres. Selon l'évolution nucléaire des eucaryotes, les algues vertes et rouges partagent un ancêtre commun. Les algues brunes sont le résultat d'une endocymose secondaire impliquant des algues rouges, qui est à l'origine plastide des algues brunes. Ainsi, les trois principales sous-espèces de macroalgues sont le résultat d'une histoire évolutive très complexe. Il existe trois principaux groupes ou «souches» de macroalgues: Chlorophyta (algues vertes), Rhodoplantae (algues rouges) et Fyophysys (algues brunes) (Person, 2010).

2.2.2. Microalgues

Les micro-algues (en incluant les cyanobactéries) sont des êtres photosynthétiques unicellulaires peuplant les océans et cours d'eau depuis plus de trois milliards et demi d'années. Ils présentent une diversité plus grande que celle de toutes les plantes terrestres. Il existerait sur le globe au moins 200 000 espèces différentes. Certains auteurs avancent même des chiffres supérieurs à un million d'espèces. Ces organismes constituent un groupe polyphylétique et très diversifié de procaryotes (les algues bleues ou cyanobactéries) et eucaryotes (où l'on retrouve les algues vertes, rouges et brunes). Le classement en divisions est basé sur diverses propriétés telles que la pigmentation, la nature chimique des produits de stockage issus de la photosynthèse, l'organisation des membranes photosynthétiques et d'autres caractéristiques morphologiques (Person, 2010).



Figure 1.1 : photo présentée la forme de microalgue sous microscope

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fdimitri.huyghe.free.fr%2FMicro-Algues.html&psig=AOvVaw3W5t_PMmYaeGiUhJKvZWEL&ust=1622035236001000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjBIqFwoTCLjykuSs5_ACFQAAAAAdAAAAABAV consultée le 24/05/2021 à 10 :24 h

2.3. Conditions de vie des algues

2.3.1. Lumière

Toutes les plantes photosynthétiques ont besoin de la lumière comme source d'énergie pour créer les produits organiques nécessaires à leur croissance et à leur développement normaux. Différents groupes d'algues contiennent différents types de colorants qui leur permettent de s'adapter aux différentes conditions d'éclairage de la mer. La qualité et l'intensité de la lumière changent à mesure qu'elle pénètre dans la colonne d'eau. Le changement de qualité et d'intensité de la lumière affecte la distribution des différentes espèces. L'effet de la lumière sur la répartition des algues est mieux illustré par leur division verticale. En général, les colorants qui s'adaptent à des densités plus faibles se trouvent dans les zones profondes, tandis que ceux qui s'adaptent à la pleine lumière ou aux conditions de luminosité se trouvent dans les zones peu profondes. L'élévation de la température de l'eau est un effet secondaire de la lumière qui affecte également la distribution locale des espèces d'algues. Ces effets sont toutefois limités aux zones intertidales peu profondes ou aux zones de marée qui sont isolées

et ne sont pas influencées par la circulation libre de l'eau. Dans ces habitats, la température peut devenir très élevée et entraîner l'exclusion de nombreuses espèces de la zone. Une telle augmentation prononcée de la température de l'eau a lieu surtout lorsque les marées basses se produisent pendant la journée. Il n'y a pas de changement significatif de la température de l'eau dans les zones plus profondes où l'eau est constamment mélangée par les courants ou l'action des vagues (Trono et Gavino, 1989).

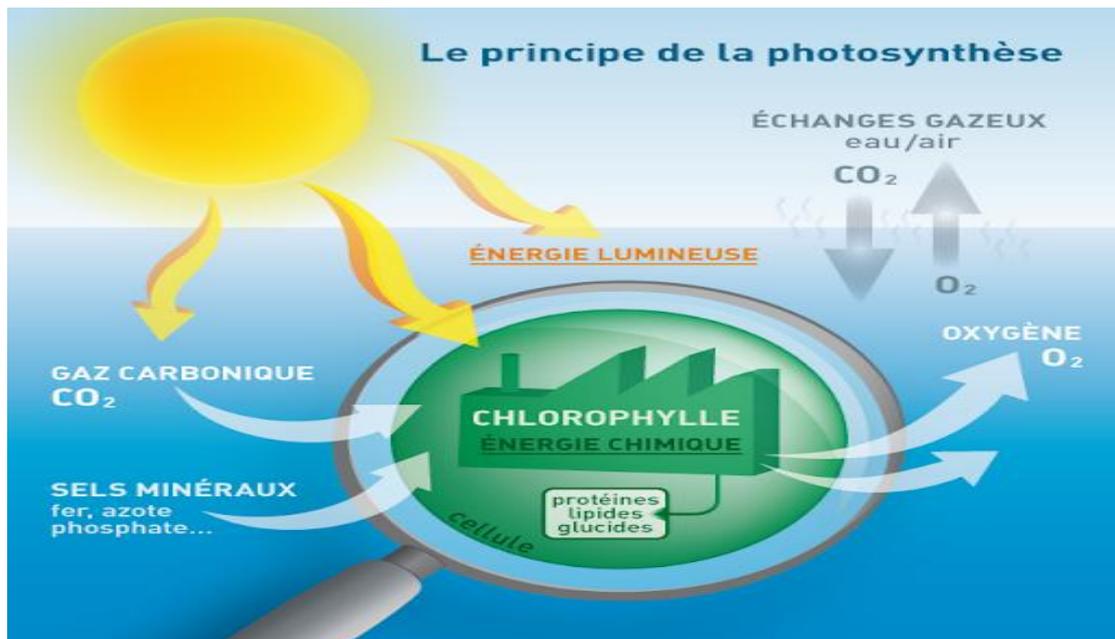


Figure 1.2 : Le principe de la photosynthèse des algues.

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fwww.plancton-du-monde.org%2Fmodule%2Fphyto_02.html&psig=AOvVaw2Ui0Duz4gl8eqTTvpEdhSL&ust=1622115113009000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCPiz-67W6fACFQAAAAAdAAAAABAW consultée le 26/05/2021 à 12 :40h

2.3.2. Fixée ou libre

Le substrat fournit le support mécanique ou la fixation des algues. Les algues possèdent différents types d'organes de fixation adaptés à divers types de substrats. Par exemple, les espèces présentes dans les habitats sablo-vaseux sont généralement caractérisées par des crampons rhizoïdaux fins et pénétrants, tandis que celles des substrats solides, durs ou rocheux sont caractérisées par des crampons fortement développés, ramifiés ou discoïdaux. Ainsi, les différents types de substrat influencent la composition et la distribution locale des espèces d'algues. La prise de conscience du rôle des substrats sur la distribution locale des algues est donc très importante dans les travaux d'inventaire et d'évaluation des stocks (Trono et Gavino, 1989).

3. Classification des algues

En général, les algues regroupent trois groupes qui sont différenciées par rapport à la couleur, Chaque groupe contient des classes, et chaque classe contient des centaines d'espèces

(Garon-Lardiere, 2004).

3.1. Algues verts

(Chlorophycées) Elles sont de formes très variées, uni- ou pluricellulaires. Leurs plastes sont colorés en vert par les chlorophylles a et b, auxquelles sont associés des carotènes et des xanthophylles. La photosynthèse permet la formation d'amidon, comme pour les plantes supérieures. La plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale (Garon-Lardiere, 2004).



Figure 1.3 : Les algues marines vertes

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.futurasciences.com%2Fplanete%2Fdo-siers%2Fbotanique-algues-surprenants-vegetaux-aquatiques-523%2F&psig=AOvVaw0Nyn8tD4hbFWW76eVxtDIY&ust=1622029684116000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCNiZi_rOY5_ACFOAAAAAdAAAAABAD consultée le 25/05/2021 à 12 :15h

3.2. Algues brunes

(Phéophycées) La couleur brune de ces algues est dû aux pigments xanthophylle, la fucoxanthine, qu'elles possèdent ainsi que les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que le bêta-carotène). Toutes possèdent une structure pluricellulaire, mais leurs dimensions varient depuis les éléments microscopiques jusqu'aux très grands spécimens. La grande majorité des algues brunes sont marines (Garon-Lardiere, 2004).



Figure 1.4 : Les algues marines brunes

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.pinterest.fr%2Fpin%2F481322278920624607%2F&psig=AOvVaw3DSatzku-6lAZRohYoqaf&ust=1622030378977000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCJjFxdOa5_ACFQAAAAAdAAAAABAD
consultée le 25/05/2021 à 13 :04h

3.3. Algues rouges

Les rhodophytes ou algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastides roses dans lesquels un pigment rouge, la phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles. La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques-unes vivent également en eau douce. Les algues rouges sont divisées en deux groupes : celui des Bangiophycées (qualifiées de primitives) et celui des Floridéophycées (plus complexes). Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe (Garon-Lardiere, 2004).



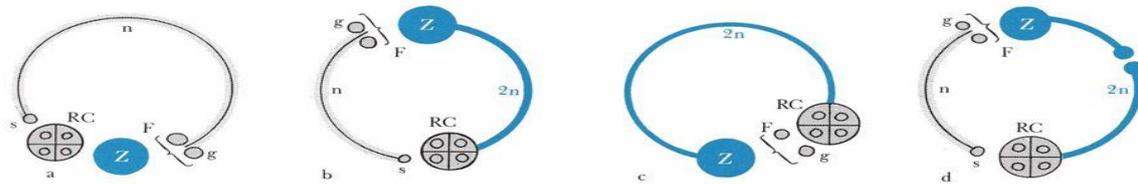
Figure 1.5 : Les Algues marines rouges

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.natorigin.fr%2Ffr%2F19-nos-ingredients-actifs&psig=AOvVaw2OcwUQIAJ221MRiMxOhVaz&ust=1622030925081000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCli-qtyc5_ACFOAAAAAdAAAAABA4 consultée le 25/05/2021 à 13 : 20 h

4. Mode de reproduction

Dans de très nombreux cas, la reproduction des algues s'effectue par multiplication végétative. Il s'agit d'une multiplication asexuée qui consiste soit en la division d'une cellule isolée (cas des algues bleues), soit en une fragmentation de thalle aboutissant à la formation de plusieurs organismes identiques. Elle est souvent réalisée par la formation de cellules spécialisées : les spores. Les algues eucaryotes réalisent en plus une reproduction sexuée au cours de laquelle l'union de deux cellules reproductrices, ou gamètes, produit un œuf, ou zygote. La reproduction des algues se déroule ainsi selon une alternance de phases de reproduction asexuée assurée par les thalles (sporophytes), et de phases de reproduction sexuée, assurée par des thalles producteurs de gamètes (gamétophytes). Aux cycles d'alternance de génération plus ou moins variés caractérisant leur reproduction, se superpose également une alternance de phases (de n à $2n$ chromosomes) (Garon-Lardiere, 2004).

Diversité des cycles de reproduction des algues



Cycles de développement.

- a. Cycle haplophasique (Chlamydomonas, Ulothrix, Spirogyre).
 b. Cycle haplo-diplophasique (Ulve, Dictyota).
 c. Cycle diplophasique (Fucus, Codium, Diatomées).
 d. Cycle à trois générations successives (Algues Rouges).
F, fécondation; **g**, gamètes; **RC**, réduction chromatique; **s**, spore; **Z**, zygote.

Roland

Figure 1.6 : Diversité des cycles de reproduction des algues

Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fslideplayer.fr%2Fslide%2F491305%2F&psig=AOvVaw3CJHAR3thP8BLXe5RYzQ2d&ust=1621507882075000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCIDci5aA2PACFQAAAAAdAAAAABAYcon>

sultée le 19/05/2021 à 11 :55h

5. Substance polymériques algales

En raison de leur taille, de leur durée de génération et de leur variété, les algues sont une source importante pour de nouvelles applications scientifiques et économiques. Souvent, ces applications concernent l'extraction et l'utilisation de polymères. Le concept de matériaux polymériques et de macromolécules constitués de phycocolloïdes, de protéines, de graisses et de colorants prend en compte la composition générale et la richesse variée de ces biopolymères. On considère qu'il existe différentes classes de biopolymères au sein des algues (grandes ou fines), variant selon leur emplacement, leur solubilité et leur composition. Une distinction est faite entre les polymères internes et externes. Il est important à ce stade de noter que nous avons considéré ces derniers comme des matériaux polymères extracellulaires (EPS). Ces matériaux polymères sont présents différemment au sein des organismes étudiés et sont produits par différentes voies métaboliques (Guillaume, 2010).

5.1. Fractions polysaccharidiques

Dans la nature, de nombreux types de polysaccharides, issus du règne végétal ou animal, ont été répertoriés. De part leurs applications pour l'homme, ces polymères ont été largement étudiés. Composés de résidus glycosidiques, pouvant être liés de façon covalente à des

substituants organiques ou inorganiques, les polysaccharides constituent une catégorie de polymères très hétérogène, de part la taille des molécules ou la variabilité des résidus engagés. Chez les algues, il existe une grande variété d'unités saccharidiques, qu'elles soient neutres, acides ou aminées. Ces monosaccharides sont généralement présents sous forme de pyranose et adoptent la conformation de chaise, qui leur est plus favorable d'un point de vue énergétique (Lahaye 2001).

La nomenclature divise les polysaccharides en deux classes, en fonction de la nature de leurs composants : les homo- et les hétéropolysaccharides. Les homopolysaccharides ne sont composés que de monosaccharides identiques. L'enchaînement des résidus et la présence de ramifications modifient leurs comportements en solution ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. En général, l'utilisation de ces phycocolloïdes se réduit essentiellement à l'exploitation de leurs propriétés rhéologiques (Whistler et Bemiller 1993). La majorité des polysaccharides d'origine algale correspond à des hétéropolysaccharides. Ils sont constitués d'unités répétitives comportant au moins deux résidus différents par unité, les unités pouvant être ramifiées. Ces hétéropolysaccharides peuvent contenir divers substituants liés par des liaisons éther, ester, amide, sulfate ou acétalique. Ces groupements sont en grande partie responsables des propriétés physico-chimiques des polymères qui les portent. De manière générale, les taux en sulfate des polysaccharides d'origine algale¹ sont plus importants que ceux rencontrés chez les bactéries (Percival et McDowell 1967 ; Chevotot et al. 2001). Les phosphates sont également considérés comme des substituants récurrents des hétéropolysaccharides d'origine algale.

Tableau I.1. Principaux substituants rencontrés au sein de polysaccharides d'origine algale

Origines du substituant	Natures du substituant	Structures	Natures de la liaison
Organique	O-Methyl	-OCH ₃	Ether
	Pyruvyl	-O[C(CH ₃)CO ₂ H]O-	Acétals
Inorganique	Sulfate hémierster	-OSO ₃ ⁻	Ester

5.2. Fractions protéiques

Les algues marines sont utilisées depuis des milliers d'années comme nourriture pour les humains et le bétail. En général, l'utilisation d'algues marines est étroitement liée à sa composition minérale (fer, calcium et magnésium) ainsi que les propriétés fonctionnelles des sucres qu'ils contiennent. Peu d'études ont mis en évidence la valeur nutritionnelle des protéines d'algues (Fleurence 1999 ; Marfaing et Lerat 2007).

Le taux de protéines chez les algues varie considérablement selon les espèces et des facteurs abiotiques comme la saison (Fleurence et Guéant 1999 ; Galland-Irmouli et al. 1999).

La fraction protéique des algues brunes est faible (3-15 % du poids sec), comparativement aux fractions protéiques des algues vertes ou rouges (10-47 % du poids sec) (Arasaki et Arasaki 1983 ; Rupérez et Saura-Calixto 2001).

Tableau I.2. *Contenu en protéines de différentes algues marines utilisées en industries alimentaires, d'après Fleurence (1999).*

Contenu en protéines de différentes algues alimentaires.							
Espèces d'algues marines	<i>Palmaria palmata</i>	<i>Porphyra tenera</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva pertusa</i>	<i>Laminaria digitata</i>	<i>Fucus sp.</i>	<i>Ascophyllum nodosum</i>
Protéine (% en poids sec)	8-35	33-47	10-21	20-26	8-15	3-11	3-15

De nos jours, l'utilisation des protéines algales est plus fréquente au sein des industries alimentaires. Globalement, la fraction protéique des algues est utilisée à but nutritif, l'algue étant consommée dans son ensemble, afin de profiter de ces fibres et oligo-éléments. Toutefois, certaines études ont montré que la digestibilité des protéines algales par l'homme ou par du bétail est loin d'être optimale (Indegaard et Minsaas 1991), souvent à cause de polysaccharides ou de groupements phénoliques présents. Des travaux s'intéressent ainsi à l'utilisation de prétraitements enzymatiques des algues afin d'éliminer les matières fibreuses¹ (Armano et Noda 1992) et améliorer la digestibilité des protéines.

Tableau I.3. Composition en acides aminés de différentes algues marines et aliments traditionnels (en g d'acides aminés / 100 g de protéines), d'après Fleurence (1999).

Acides aminés	<i>Ulva</i>		<i>Palmaria</i>	<i>Porphyra</i>	Légumineux	Ovalbumine
	<i>armoricana</i> (algue verte)	<i>pertusa</i> (algue verte)	<i>palmata</i> (algue brune)	<i>tenra</i> (algue brune)		
Histidine	1,2-2,1	4,0	0,5-1,2	1,4	3,8-4,0	4,1
Isoleucine	2,3-3,6	3,5	3,5-3,7	4,0	3,6	4,8
Leucine	4,6-6,7	6,9	5,9-7,1	8,7	7,3	6,2
Lysine	3,-4,4	4,5	2,7-5,0	4,5	6,4-6,5	7,7
Méthionine	1,4-2,6	1,6	2,7-4,5	1,1	1,2-1,4	3,1
Phénylalanine	5,0-7,1	3,9	4,4-5,3	3,9	2,4	4,1
Thréonine	4,5-6,8	3,1	3,6-4,1	1,0	1,0	3,0
Tryptophane	-	0,3	3,0	1,3	1,6-1,9	1,0
Valine	4,0-5,2	4,9	5,1-6,9	6,4	4,5	5,4
Alanine	5,5-7,0	6,1	6,3-6,7	7,4	-	6,7
Arginine	4,3-8,7	14,9	4,6-5,1	16,4	13,0-14,0	11,7
Acide aspartique	6,0-11,8	6,5	8,5-18,5	7,0	4,7-5,4	6,2
Acide glutamique	11,7-23,4	6,9	6,7-9,9	7,2	6,4-6,7	9,9
Cystéine	-	-	-	-	1,1-1,3	-
Glycine	6,3-7,5	5,2	4,9-13,3	7,2	-	3,1
Proline	5,0-10,5	4,0	1,8-4,4	6,4	-	2,8
Sérine	5,6-6,1	3,0	4,0-6,2	2,9	-	6,8
Tyrosine	4,4-4,7	1,4	1,3-3,4	2,4	2,3-2,6	1,8

5.3. Fractions lipidique

Les micro-algues produisent, au niveau des chloroplastes, leur matière carbonée réduite par photosynthèse. La constitution d'une quantité de glycérate-3-phosphate permet à la cellule algale de biosynthétiser des sucres ou des lipides (voie de synthèse des triglycérides).

En fonction des conditions environnementales, la voie de biosynthèse des triglycérides peut être favorisée, notamment en cas de carence en azote ou en silicium (diatomées). Classiquement, on considère que la teneur lipidique, notamment des macro-algues, est très faible : de 1 à 5 % de la matière sèche (Becker 1994 ; Marfaing et Lerat, 2007). D'un point de vue qualitatif, les lipides algaux présentent une proportion en acide gras essentiels importante. Les algues rouges comme *Palmaria palmata*, *Porphyra* sp. contiennent par exemple des taux élevés d'acides gras polyinsaturés à 20 carbones comme l'acide gras eicosapentaénoïque (EPA) oméga 3 ($\omega 3 - C20 : 5$) ou l'acide arachidonique ($\omega 6 - 20 : 4$) (Darcy-Vrillon, 1993).

Les micro-algues se distinguent des macro- par des teneurs en lipides plus importantes. Certaines d'entre elles sont capables d'accumuler jusqu'à 50 à 80 % de leur poids sec en

lipides, bien que des teneurs comprises entre 20 et 50 % soient plus communes (Tableau I.4) (Bigogno et Khozin-Goldberg, 2002 ; Chisti, 2007). La micro-algue *Odontella aurita* est par exemple une source importante d'acides gras insaturés à longue chaîne : de 1,6 à 3,4 % (poids sec) d'acides gras EPA (Braud 1998). Par ailleurs, l'huile extraite ($\omega 3$ - C22 : 6) de *Schizochytrium* a été récemment autorisée en tant que nouvel ingrédient alimentaire (Marfaing et Lerat 2007). A l'heure actuelle, la richesse en lipides des micro-algues et leur relative facilitée de production font de ces dernières une source intéressante pour les secteurs de la pétrochimie afin de produire des biocarburants.

Tableau I.4. Comparaison des teneurs naturelles en lipides de différentes micro-algues.

Micro-algues	Teneur en lipides (% m/m en poids sec)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella sp.</i>	28-32
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Nitzshia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

6. Rôles et enjeux des algues

6.1. Ecologie des algues : des organismes aquatiques essentiels à la vie sur Terre

Le rôle essentiel que jouent les plantes aquatiques chlorophylliques dans le fonctionnement de la biosphère doit être souligné. À l'aube des temps, les cyanobactéries ont permis l'émergence de la vie aérobie et ont contribué à élever le pH de l'eau de mer en provoquant la formation de carbonate de calcium.

D'une manière générale, les espèces marines de Chlorophylle Division 1, réparties dans les océans (à 150 mètres de profondeur), constituent la biomasse fournissant plus de 70% de la production annuelle d'oxygène, loin devant les plantes continentales (1 % pour la forêt équatoriale) (John 1994 ; Pérez 1997).

Les algues sont la machine la plus importante pour produire de la matière organique par photosynthèse, qui agit directement ou indirectement comme une base alimentaire pour les hétérotrophes 2. Les microalgues benthiques sont un exemple clair de l'importance des algues en termes de production de matière organique dans les écosystèmes côtiers. Capables de former des biofilms benthiques complexes (Falciatore et al.2000, Stoodley et al.2002, Patil

et Anil 2005), ces microalgues (Bacillariophyceae) sont responsables de la productivité primaire et secondaire des vasières intertidales. Plusieurs études ont montré que les diatomées marines sont essentielles à la qualité du milieu marin, notamment à travers leur importante production de matière organique (Armbrust 2009).

6.2. Industrialisation des algues : des végétaux marins au service de l'activité humaine ?

Outre leur rôle systémique, les algues jouent un rôle important dans les activités économiques mondiales. L'exploitation industrielle des algues est principalement liée à l'extraction de leurs phyco colloïdes¹, des polysaccharides de la paroi cellulaire et d'autres substances polymériques. Ces substances polymères sont principalement utilisées dans des domaines tels que l'agroalimentaire, les cosmétiques et la médecine (thérapie et prévention). Il est important de rappeler que l'industrialisation de ces végétaux marins découle également du besoin de lutter contre la « toxicité » de certaines algues et leur nuisibilité envers quelques activités humaines. Certaines micro-algues sont ainsi capables de rendre impropre à la consommation des produits de la pêche (Smayda 1997 ; Bouquet 2008). D'autres algues sont à l'origine de marées néfastes (prolifération active) pour l'écosystème atteint, ou de marées plus bénignes, ces dernières gênant surtout les activités balnéaires.

Dans ce sens, l'Etat Français tente de lutter contre les *blooms*² récurrents d'algues vertes (« marées vertes ») le long des zones côtières estuariennes peu profondes (Valiela *et al.* 1997). Les nuisances liées à la putréfaction de ces végétaux, d'ordre visuel et olfactif, affectent significativement l'activité touristique des sites atteints.

Par ailleurs, le dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac est à l'origine de graves perturbations des faunes et flores locales. Les taux d'émission de ces composés dépassent parfois les normes définies par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et ont déjà été la cause d'accidents mortels. Le coût financier du ramassage quotidien des algues et de leur traitement (incinération) a mis en évidence l'importance d'un besoin de valorisation de ces dernières.

Localement, la filière ostréicole charentaise a constaté depuis les années 1990 une augmentation significative de la croissance des macro-algues (Chlorophycées dont *Chaetomorpha aereanotamment*) dans les marais salés où 60 000 T d'huitres creuses sont affinées chaque année (Bouquet 2008).

6.3. Confrontation entre enjeux économiques et environnementaux

Au fil des ans, les gens se sont principalement intéressés aux types de plantes qui peuplent les continents, principalement en raison de leur accessibilité. Des travaux récents ont montré que les plantes aquatiques forment un immense réservoir de particules utilisables (Pérez 1997). Sur les 130 000 espèces recensées, à peine 700 ont été soumises à des études biochimiques poussées.

« Il reste beaucoup à faire dans ce domaine qui porte les espérances de demain » (Pérez 1997).

D'un point de vue purement basique ou pour des applications thérapeutiques, cette volonté d'étudier et d'utiliser les algues apparaît positive. L'étude des biomolécules extraites d'algues (*Constantinea simplex*) a montré une inhibition de la reproduction du HSV (virus de l'herpès simplex) de type 1 et 2 (Richards *et al.* 1978 ; Santos *et al.* 1999). L'utilisation de molécules algales pour lutter contre le cancer est un autre exemple flagrant du potentiel de ces composés marins (Nakajima *et al.* 2009). En outre, le contenu exceptionnel en protéines, vitamines et oligo-éléments font des algues une source alimentaire non négligeable. La découverte en Corée de fragments d'algues au sein de repas fossilisés datant de 10 000 ans conduit à penser que ces végétaux ont été utilisés pendant des milliers d'années comme aliments. En 1997, on évaluait entre 4 g et 10 g / jour la quantité d'algues consommées au Japon, en Corée ou en Chine (Pérez 1997).

D'un autre côté, l'utilisation des algues (récoltées ou produites) dégage des chiffres d'affaire conséquents. En 2003, la FAO (Food and Agricultural Organization) déclarait des chiffres d'affaire supérieurs à 6 milliards de dollars, en considérant une optique d'utilisation purement alimentaire de ces dernières (Mc Hugh 2003).

A l'heure actuelle, de nouveaux acteurs s'intéressent à l'utilisation de ces algues, notamment pour générer des « biocarburants ». Diverses questions primordiales émergent alors :

- les enjeux économiques et politiques liés à l'utilisation des algues prendront-ils le dessus sur des recherches plus longues et plus coûteuses, à visée médicale notamment ?
- l'importance écologique des algues pour la planète sera-t-elle reléguée à un second plan, pour préférer les profits à court-terme ?

Plusieurs auteurs ont déjà souligné la nécessité de gérer au mieux la récolte sur place d'algues précieuses afin de ne pas épuiser leurs ressources ou modifier les différents écosystèmes qui dépendent de leur rôle systémique. Cultiver des algues en laboratoire, qu'il soit intensif ou non, est un moyen qui permettrait de répondre, au moins en partie, à ce problème qui lie étroitement les trois composantes suivantes : les enjeux économiques, les besoins humains et l'écosystème planétaire. Cependant, aucune étude approfondie n'a encore été menée sur l'impact environnemental potentiel de ces cultures intensives. Ces fermes laboratoires nécessitent également d'importants apports en composés chimiques et "engrais", notamment pour éviter la croissance d'autres microorganismes qui envahissent les étangs de culture. Enfin, les procédés d'extraction et de fabrication des biocarburants sont relativement polluants. Pour conclure, que peut-on penser de l'avenir de la lutte contre des algues invasives non valorisables face aux enjeux économiques de la pétrochimie ? Deux éléments de réponse peuvent déjà être avancés :

- à l'heure actuelle, l'Etat Français fournit des moyens insuffisants pour lutter contre la prolifération des Ulves² sur les côtes atlantique,
- les micro-algues représentent un rendement à l'hectare trente fois supérieur à celui des oléagineux utilisés pour la production de biodiesel...

7. Industrialisation des substances polymériques algales

Il existe plusieurs domaines économiques qui font appel à des algues ou à des phycocolloïdes. Elles présentent actuellement une source nutritionnelle et un produit à valeur montante, surtout en Asie où elles sont utilisées directement comme aliments, ou indirectement surtout par l'industrie de phycocolloïdes (agars et alginates). Elles sont utilisées en agriculture comme engrais et fourrage, dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, dans le textile, et dans bien d'autres domaines (Chopin, 1997). La production annuelle globale d'algues marines était évaluée à 6.5×10^6 tonnes en 1994 par la Food Agriculture Organisation (FAO). Toutefois, l'industrialisation des algues ne passe pas forcément par une consommation de ces dernières. Les industries médicales et pharmaceutiques s'intéressent également à ces végétaux marins riches en molécules actives (Figure I.7). Cette partie présente quelques utilisations non exhaustives des algues marines.

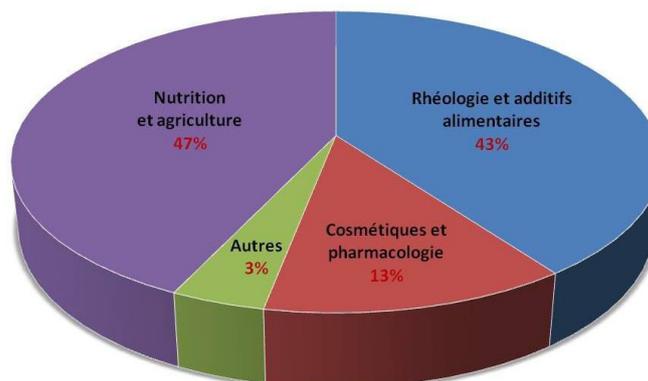


Figure 1.7 : Modèle de répartition de l'utilisation des algues en 2001, adapté de Garon-Lardière (2004).

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2F1-Structures-des-differentes-chlorophylles_fig1_280791308&psig=AOvVaw1Bs468POOWbA1A4eEdOUMI&ust=1621701628615000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCICA4vbR3fACFOAAAAAdAAAAABAJ consultée le 19/05/2021 à 17 : 50h

7.1. En agro-alimentaire

L'algue en alimentation fait cependant partie du quotidien de l'homme, mais de façon discrète, utilisée pour ses propriétés technologiques et ceci depuis le début des années soixante. Agar, Alginate et carraghénanes sont ainsi devenus des ingrédients incontournables de l'industrie agroalimentaire (Marfaing, 2004). Les algues rouges sont la source d'agar et de l'agarose. Les genres *Gelidium*, *Gracilaria*, *Acanthoptelis* et *Pterocladia* sont les principaux producteurs de ces matériaux (Chouikhi, 2013). Le mucilage extrait à chaud de ces algues donne après purification, déshydratation et broyage la poudre d'agar-agar utilisée essentiellement pour gélifier un grand nombre de produits alimentaires mais aussi les milieux de culture pour les microorganismes ou les cultures in vitro (Choikhi, 2013).

Les algues sont consommées en Asie depuis l'aube de l'humanité. En Occident, cette consommation directe d'algues est plus marginale et plus récente. Elles ont été récemment approuvées pour une consommation humaine (comme légumes et condiments), ouvrant ainsi de nouvelles opportunités pour l'industrie agro-alimentaire (Mabeau et Fleurenc, 1993). Ces macro-algues contiennent des protéines, lipides, vitamines et minéraux et constituent donc une source d'aliment précieuse (Sanchez-Machado et al, 2004; Noziah et Ching, 2000). Environ 75% de la production d'algues produites mondialement (8 millions de tonnes d'algues fraîches) est destinée à l'alimentation humaine directe. Cette habilitation des algues en alimentation s'est accompagnée de la mise en place d'une réglementation visant à assurer

la sécurité du consommateur. A ce jour, 24 algues dont 3 micro-algues sont utilisables. Parmi les macro-algues, on dénombre 8 algues brunes, 11 algues rouges et 2 algues vertes (Tableau I.5).

Soit du côté de la nutrition animale sur de longues périodes, les animaux (ovins, bovins et équidés) qui vivaient en zones côtières consommaient des macro-algues brunes, surtout dans les pays où celles-ci étaient rejetées sur le rivage, d'ailleurs l'algue rouge *Palmaria palmata* était appelée « goémon à vache ». Les premiers essais de supplémentation de la ration alimentaire d'animaux d'élevage ont fait apparaître une bonne acceptabilité, une bonne digestibilité et une bonne assimilation des algues. Aujourd'hui, la disponibilité de macro-algues pour animaux s'est accentuée avec la production de farines. Les macro-algues utilisées en alimentation comme *Ascophyllum nodosum* et *Laminaria digitata* fraîchement coupées, sont broyées en fines particules et séchées. Leur analyse a montré qu'elles contenaient des quantités importantes de minéraux, oligoéléments et vitamines. Les oligo-éléments qui sont des éléments essentiels requis pour les mammifères à de petites quantités tels que le fer, le zinc, cobalt, chrome, molybdène, nickel, fluor et iode (Chouikhi, 2013).

Tableau I.5. Algues autorisées pour l'alimentation humaine (CEVA, 2014).

Nom scientifique	Nom commun
Algues brunes - <i>Ascophyllum nodosum</i> - <i>Fucus vesiculosus</i> + <i>serratus</i> - <i>Himantalia elongata</i> - <i>Undaria pinnatifida</i> - <i>Laminaria digitata</i> - <i>Laminaria saccharina</i> - <i>Laminaria japonica</i> - <i>Alaria esculenta</i>	Spaghetti de mer Wakame Kombu Kombu Royal Kombu Atlantic wakame
Algues rouges - <i>Palmaria palmata</i> - <i>Porphyra umbilicalis</i> - <i>Porphyra tenera</i> - <i>Porphyra yezoensis</i> - <i>Porphyra dioica</i> - <i>Porphyra purpurea</i> - <i>Porphyra laciniata</i> - <i>Porphyra leucostica</i> - <i>Chondrus crispus</i> - <i>Gracilaria verrucosa</i>	Dulse Nori " " " " " " Pioca, lichen Ogonori

- <i>Lithothamnium calcareum</i>	Mäerl
Algues vertes	
- <i>Ulvasp.</i>	Laitue de mer
- <i>Enteromorphasp.</i>	Aonori
Microalgues	
- <i>Spirulinasp.</i>	
- <i>Odontellaaurita</i>	
- <i>Chlorellasp.</i>	

7.2. En pharmacologie et médecine

Plusieurs composés chimiques isolés des macro-algues sont biologiquement actifs dont certains possèdent une activité pharmacologique efficace (Rorrer et Cheney, 2004). Une étude sur l'isolement et la détermination de la structure chimique de nouveaux métabolites secondaires pouvant présenter des activités biologiques à potentialités pharmacologiques a été réalisée à partir de deux algues méditerranéennes *Cystoseira crinita* (Phéophycée) et *Lyngbya majuscula* (Cyanophycée) (Praud, 1994). Aujourd'hui, environ 4000 nouveaux métabolites ont été isolés à partir de divers organismes marins et jusque dans les années 1990, ce sont les algues qui ont le plus intéressé les chercheurs (Praud, 1994).

7.2.1. Extraits à activité antimicrobienne

Les algues, qu'elles soient macro- ou microscopiques, sont riches en molécules à activités antimicrobiennes. De nombreux travaux se sont intéressés à l'activité antimicrobienne d'extraits riches en différents polymères matriciels. Cependant, toutes ces approches ne caractérisent que l'activité de mélanges et non de molécules pures (Ktari *et al.* 2010). Dans ce sens, des études réalisées sur quatre espèces d'algues *Pterosiphonia complanata*, *Chondria dasyphylla* (algues rouges), *Spatoglossum schroederi* (algue brune) et *Enteromorpha compressa* (algue verte), ont montré que les différents extraits présentaient une activité significative à l'encontre de la souche *Staphylococcus aureus* (El Kouri *et al.* 2004).

Des extraits de l'algue brune *Cystoseira tamariscifolia* présentent ainsi d'intéressantes activités antimicrobiennes vis-à-vis de certaines levures et moisissures comme *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida albicans*, *Aspergillus flavus* ou *Penicillium* (Souhaili *et al.* 2004). L'algue rouge *Ulva fasciata* et l'algue verte *Hypnea musciformis*, toutes deux collectés sur les côtes de l'océan indien, présentent de fortes activités bactériostatiques vis-à-vis de *Pseudomonas aeruginosa* ou *Bacillus subtilis* (Selvin & Lipton 2004).

Plusieurs études ont également mis en évidence l'effet antimicrobien de molécules seules ou en mélange¹. Des extraits purifiés d'huiles, riches en β -phéllandrène et limonène, présentent des activités antimicrobiennes significatives contre des bactéries (*Escherichia coli*, *Salmonella choleraesuis* et *Bacillus subtilis*) et certains champignons (Al-Burtamani *et al.* 2005). Antoine *et al.* (2010) ont extrait cinq composés actifs à partir de l'algue *Helichrysum cameroonense*. Les auteurs ont identifié parmi ces extraits l'acide kaurénoïque, qui a montré une activité bactéricide envers *Bacillus megaterium*, ainsi qu'une nouvelle molécule inconnue, qu'ils ont caractérisée en tant que céramide (cameroonemide A). Enfin, certains travaux ont mis en évidence l'activité antibactérienne de diterpénoïdes extraits d'algues vertes (Chakraborty *et al.* 2010).

7.2.2. Extraits à activité anti-thrombotique

les algues marines sont une source de polysaccharides sulfatés présentant d'intéressantes propriétés anticoagulantes (Mao *et al.* 2005). Hayakawa *et al.* (2000) ont montré que huit polysaccharides sulfatés isolés de Chlorophycées étaient plus efficace que le dermatane sulfate, composé connu pour son activité anti-thrombotique. Les travaux de Yoon *et al.* (2007) ont comparé l'activité d'un polysaccharide sulfaté extrait de l'algue brune *Laminaria cichorioides* à celle de l'héparine, polysaccharide sulfaté classiquement choisi comme référence pour sa capacité à inhiber sélectivement la thrombine. Ces auteurs ont extrait un polymère similaire au fucane sulfaté, présentant une activité anticoagulante puissante. De manière générale, les fucoïdanes¹ présentent des intérêts médicaux reconnus pour leurs activités antithrombotiques et anticoagulantes (Mauray *et al.* 1995 ; Nardella *et al.* 1996 ; Collic-Jouault *et al.* 2001).

7.3. En cosmétologie

Les extraits d'algues sont régulièrement utilisés dans des crèmes cosmétologiques (Spolaore *et al.* 2006). Pour des raisons de formulation, on note que l'utilisation de poudres d'extraits d'algues est plus fréquente que l'utilisation des végétaux entiers. Certaines molécules d'origine algale sont même utilisées en tant qu'excipient dans l'élaboration de produits dermatologiques (alginates). De nombreuses recherches tendent à valoriser l'utilisation des algues, notamment à la vue des enjeux économiques considérables liées aux produits cosmétologiques d'appellation biologique (Dabouineau 2004). La fabrication de microbilles d'alginate, capables d'encapsuler des principes actifs et des colorants cosmétiques est un exemple flagrant du potentiel écosociétal des substances polymériques d'origine algale.

La Dermochlorine®, extrait obtenu par la société Codifl (St Malo, France) à partir de la micro-algue *Chlorella vulgaris*, permet de densifier et protéger le collagène et l'élastine du visage. Ce produit améliore par ailleurs la régénération des cellules du derme, le rendant incontournable dans des produits cosmétiques anti-rides.

Des études, menées sur des adipocytes de rats et d'humains, ont montré que des extraits concentrés aqueux (Phyco R75®) de l'algue *Laminaria digitata* permettaient de favoriser la lipolyse en stimulant l'adénosyl monophosphate cyclique (AMPc).

De récents travaux ont permis de purifier un extrait actif (HPS3®) issu de l'algue méditerranéenne *Padina pavonica*. Largement utilisé dans des crèmes anti-âges, cet extrait permet de stimuler la synthèse des glycosaminoglycanes (GAGs), molécules très hydrophiles qui constituent une partie du derme. Réservoir hydrique de la peau, les GAGs sont responsables des propriétés mécaniques² du derme. Avec l'âge, le contenu du derme en GAGs diminue, provoquant l'amincissement et le dessèchement de l'épiderme.

7.4. Autres applications

7.4.1. Génie des eaux : la purification des eaux usées

La technique dite de lagunage représente une alternative économique et efficace à des systèmes de traitement (les eaux usées domestiques et industrielles, des fermes aquacoles, des entreprises agricoles). La capacité des algues à absorber les nutriments issus d'élevages piscicoles a été démontrée à partir de cultures d'algues en bassin (Cohen et Nori, 1991). L'intérêt de l'utilisation des macro-algues pour le traitement des eaux usées en eau salée a été démontré dès la fin des années 70 dans des mélanges d'eau usée et d'eau de mer (Guist et Humm, 1976). De plus, la biomasse algale formée est potentiellement valorisable, notamment pour l'alimentation des poissons. Toutefois, les milieux riches en azote comme les effluents des fermes piscicoles, où les macroalgues sont utilisées comme biofiltres, peuvent augmenter leur teneur en protéines (Lahaye et al, 1991).

7.4.2. Génie biochimique : les bioénergies

L'épuisement à moyen terme des ressources pétrolières encourage la recherche d'alternatives énergétiques durables. La production de biocarburants est depuis quelques années portée en avant. La deuxième génération de ces bio-composés s'est avéré un échec partiel, la principale critique avancée concernant la surface d'oléagineux cultivés nécessaire¹. Si l'on considère le

cas français, environ 120 % de la surface totale du pays serait nécessaire pour couvrir les besoins pétroliers annuels liés aux transports (environ 50M de tonnes) grâce à la culture de tournesols. Le même constat a été observé concernant la production de biocarburants (bioéthanol) à partir de végétaux (Danielo, 2005). En outre, le développement de végétaux modifiés et les risques de conflits agro-économiques font de ces biocarburants de deuxième génération des alternatives de transition.

Actuellement, le potentiel de production de bioéthanol et de biodiesel à partir de cultures d'algues fait l'objet de nombreuses études (Demirbas, 2010). Concernant la production d'acides gras, des résultats ont mis en évidence des rendements supérieurs de 80 % en faveur des cultures de micro-algues (Chisti, 2007). La transestérification des acides gras² d'origine algale, présente plusieurs avantages notables, directement liés avec les différentes possibilités de croissance qui s'offrent à l'industriel. En bassin ou en bioréacteurs, le temps de génération des micro-algues est relativement court (de 3,5 à 48h). Les nutriments nécessaires sont peu onéreux et le lieu de culture n'est pas un facteur limitant³. Toutefois, les cultures nécessitent d'être contrôlées (nutriments disponibles, luminosité). De nombreux projets visent à mettre au point des systèmes optimaux de culture afin de limiter des problèmes de contaminations (fréquentes dans le cas de réacteur ouvert) et d'eutrophisation du milieu de culture due notamment aux métabolites relargués par les micro-algues. Le potentiel de certaines macro-algues a également été étudié. La production de biodiesel ne se limite pas à l'utilisation de micro-algues. Les travaux de d'Aresta et al. (2005) sur *Chaetomorpha linum* et *Pterocladia capillacea* ont mis en évidence des taux d'huile extractible variant de 7 à 20 % en fonction des conditions expérimentales. En outre, la fabrication d'éthanol (souvent bio) à partir de micro- ou macro- algues est toujours d'actualité et reste une deuxième voie de valorisation non négligeable (John et al. 2011).

8. Aquaculture des algues

Deux techniques de cultures sont actuellement employées : la culture submergée "submerged system" et la culture flottante "floating system". La culture submergée est la plus utilisée, mais elle tend à être supplantée par la culture flottante qui est d'un emploi plus aisé, qui demande moins de travail dans l'eau et qui peut être employée dans des zones plus profondes. Chaque technique présente des avantages et des inconvénients ; la technique adoptée sur une ferme dépend en partie du site choisi et des matériaux disponibles sur place (Garrigue, 1989).

8.1. Culture submergée

Elle est aussi appelée "off-bottom culture" ou "constant depth culture" car les boutures sont fixées près du substrat et restent toujours à la même distance du sol. C'est une technique simple et bon marché car elle nécessite peu de matériel. Les boutures sont fixées à des pierres, des coraux, des poteaux, des filets, des cages, ou des monolignes. Il existe cinq méthodes qui ont toutes été utilisées à des fins commerciales (Foscarini et Adams, 1989).

8.1.1. Fixation sur des pierres

Les plants sont attachés à des pierres, assez grosses pour que les algues ne soient pas en contact avec le sol et assez lourdes pour que ces pierres ne soient pas déplacées par les courants. Cette méthode est utilisée dans les zones à forts courants par des fermiers qui n'ont pas les moyens d'acheter des cordes. C'est la plus économique. Elle nécessite un dur travail lors de la mise en culture et lors de la récolte (Foscarini et Adams, 1989).

8.1.2. Fixation sur des poteaux

Des poteaux de bois ou de bambou sont plantés dans le sol et des boutures sont attachées à chaque poteau. Pour utiliser cette méthode relativement bon marché, le sol doit être suffisamment meuble pour pouvoir planter les poteaux. Cette méthode demande aussi beaucoup de travail (Foscarini et Adams, 1989).

8.1.3. Méthode des cages

Les plants sont placés dans des cages dont les côtés sont constitués de filet en nylon. La dimension des cages est d'environ 1x0,5x3m; elles sont divisées en 6 compartiments, chacun pouvant contenir 2,5 à 5kg de boutures. Cette méthode est utilisée essentiellement dans les zones de forts courants. Les algues poussent lentement à cause de l'ombre qu'elles se font entre elles et de celle des filets qui se salissent vite et nécessitent un nettoyage régulier (Foscarini et Adams, 1989).

8.1.4. Fixation sur des filets

Les filets, composés de cordes, présentent une maille de 30cm et mesurent environ 2,5x2,5m (figure 1.8). Ils sont fixés aux quatre coins sur des poteaux plantés dans le sol. Les boutures sont attachées à chaque intersection du filet. Cette méthode est plus chère en raison du prix

des cordages. Elle est utilisée dans les zones à forts courants mais reste sensible aux grosses vagues (Foscarini et Adams, 1989).

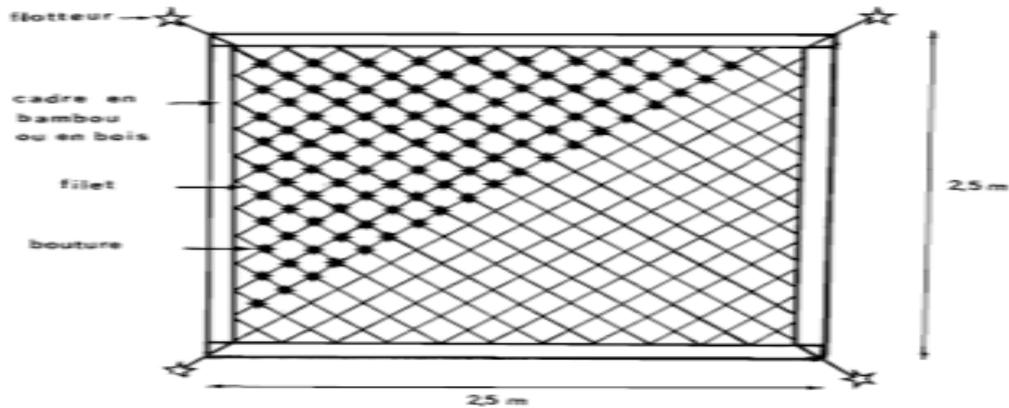


Figure 1.8 : Schéma d'un module de culture sur filet

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2Fschema-dun-module-de-culture-sur-filet-515-Methode-des-monolignes-Cette-methode-est_fig1_302888684&psig=AOvVaw3PkdewRY2dEXDfMnxTYi6w&ust=1621937757112000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjBlqFwoTCPDYtMjB5PACFQAAAAAdAAAAABAD consultée le 24/05/2021 à 11 :15h

8.1.5. Méthode des monolignes

Cette méthode est la plus utilisée aux Philippines, car c'est la plus pratique pour la mise en culture, la récolte et le séchage. Les lignes sont disposées parallèlement les unes aux autres à 30-50cm du sol et tendues entre deux poteaux ; leur longueur variant de 2,5 à 10m (figure 1.9). Les petites lignes sont plus faciles à travailler. L'espace entre deux lignes est compris entre 50cm et 1m. Les boutures sont attachées sur les lignes, tous les 5 à 25cm. Lors de la récolte, les lignes peuvent être rapportées à terre. De nouvelles boutures qui serviront à réensemencer les lignes sont prélevées ; puis les lignes sont suspendues pour sécher la récolte. L'ensemencement est effectué à terre pendant les périodes de marée haute ou bien la nuit lorsque le travail en mer est impossible (Foscarini et Adams, 1989).

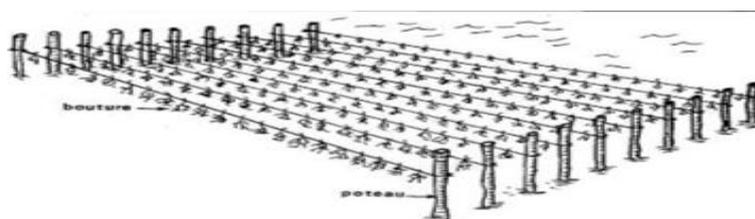


Figure 1.9 : Culture submergée sur monolignes

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FSchema-dun-module-de-culture-sur-filet-515-Methode-des-monolignes-Cette-methode-est_fig1_302888684&psig=AOvVaw3PkdwRY2dEXDfMnxtYi6w&ust=1621937757112000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCPDYtMjB5PACFQAAAAAdAAAAABAD consultée le 24/05/2021 à 11 :25h

Contrairement aux autres méthodes qui nécessitent un travail permanent dans l'eau, celle-ci permet d'effectuer les opérations de mise en culture et de récolte hors de l'eau. Cette méthode est une modification de la méthode de culture sur filet, employée à l'origine aux Philippines. Ce changement a considérablement diminué le nombre de plants cultivés par hectare. On est passé d'un mode de culture intensive avec 100 000 - 110 000 plants/hectare à une culture extensive avec 35 000 – 40 000 plants/hectare; en revanche, l'utilisation des monolignes a réduit le coût des matériaux de construction (poteaux, corde), a facilité la mise en culture, la récolte et l'entretien de la ferme, et a permis une croissance des plantes plus uniformes que dans la culture sur filet où les plantes sont plus serrées (Foscarini et Prakash, 1989).

8.2. Culture flottante

Les boutures sont attachées à un système flottant qui monte et qui descend selon la marée; pour cette raison, cette technique est aussi appelée « constant level » car les algues restent toujours à une distance constante de la surface de l'eau. Le système utilisé est, soit un radeau flottant soit de la longue ligne. Ainsi la culture peut être pratiquée dans des zones plus profondes ou sur des substrats très irréguliers ce qui est impossible en culture submergée. Cette méthode permet une meilleure croissance des algues car elles sont constamment agitées ce qui évite les dépôts de sédiment et favorise un éclaircissement maximum durant tout le temps de culture. Les résultats obtenus dans les fermes expérimentales montrent qu'en employant cette technique la croissance et la production sont meilleures qu'en culture submergée, les temps de récolte étant plus courts. Ceci paraît dû à un meilleur échange de nutriments, à une intensité lumineuse plus forte, à une faible sédimentation, à une faible prédation par les herbivores, et à une perte minimale par cassures des algues (Foscarini et Prakash, 1989).

8.2.1. Radeaux flottants

C'est la technique la plus fréquemment rencontrée en Indonésie. Les radeaux sont constitués d'un cadre en bois ou en bambou de 2,5x2, 5m (6, 25m²) avec un flotteur à chaque angle (noix de coco, polystyrène, sacs plastiques). Un cadre contient 15 lignes supportant chacune 15 boutures ; il y a donc 225 boutures par radeaux. 5 cadres sont reliés entre eux par une corde de nylon; les extrémités sont ancrées sur des poteaux ou des blocs. Les radeaux peuvent être tirés à terre avec un bateau ce qui permet d'effectuer la récolte et la mise en culture hors

de l'eau. Un radeau juste ensemencé pèse environ 10 à 15kg et peut être manipulé par un homme seul. Chaque radeau produit environ 10kg d'algue sèche par récolte (Foscarini et Adams, 1989).

8.2.2. Longue ligne

Dans cette technique à 8 grandes lignes de 5 à 20m sont arrangées parallèlement les unes aux autres et espacées d'environ 40cm. Tous les 5m, une barre de bois ou de bambou est installée perpendiculairement aux lignes et supportent des flotteurs. Les deux extrémités du système sont attachées solidement au substrat. Si la profondeur du site est importante (30m maximum) il faudra veiller à la solidité de l'ancrage. Les lignes restent tout le temps en place, par conséquent le travail doit se faire dans l'eau ou à partir d'un bateau (Foscarini et Adams, 1989).

8.3. Sélection du site de culture

Eucheuma peut pousser sur une large variété de sites (tableau I.6). En général les zones les plus productives présentent les caractéristiques qui suivent.

a) Des eaux claires et propres ayant une salinité d'au moins 28‰ les eaux saumâtres ou turbides sont à éviter.

b) Des eaux bien oxygénées et riches en nutriments, fréquemment renouvelées par l'action des vents ou des courants de marée ; aucune structure ne doit diminuer le flux d'eau. La courbure des feuilles d'herbier à 45° est un bon indicateur d'un courant modéré (20 à 40m/mn). L'état originel du substrat reflète les mouvements de l'eau ; les zones où les sédiments sont fins et sablo-vaseux sont à éviter car les courants y sont quasi-inexistants.

c) Un minimum de 50cm d'eau est nécessaire à marée basse car les plantes ne doivent être exposées ni au vent, ni à la lumière solaire directe. Généralement les cultures submergées sont situées dans des zones récifales dont la profondeur est d'environ 0,5m à marée basse. Les fonds sont sableux afin de permettre l'ancrage des poteaux. Ce sont des zones d'herbiers à holothuries. Les cultures flottantes et submergées sont réalisées sur les platiers ou en avant des plages protégées par une barrière corallienne. Plus elles seront près du récif, plus la croissance des algues sera bonne à cause du renouvellement fréquent de l'eau. Ces cultures ne sont pas limitées aux zones coralliennes et peuvent aussi être installées sur des fonds de sables et de graviers à condition que les eaux restent claires. A l'origine, les cultures flottantes ont été

pratiquées dans des zones d'une profondeur de 1 à 2m à marée basse mais elles peuvent être pratiquées en eaux beaucoup plus profondes.

d) Une zone exempte de tout risque de cyclone et protégée contre les vents forts et les vagues par un récif ou des îlots est nécessaire pour éviter d'endommager les structures de la ferme.

e) La température de l'eau doit être stable ; elle varie entre 25 et 30°C.

f) Les substrats fermes, de sable grossier légèrement corallien où les algues et les herbiers montrent une bonne croissance sont excellents pour l'installation d'une ferme. Le substrat sera débarrassé de tout débris (poteaux, morceaux de coraux,) et de tous herbivores (oursins) (Garrigue, 1989).

Tableau I.6. Technique à utiliser en fonction du site

Méthode utilisée	Caractéristiques du site
culture submergée Cette technique est la plus résistante en cas de cyclone	<ul style="list-style-type: none"> - substrat solide, plat et libre de Tout obstacle - faible profondeur - eaux claires sans vase - zone protégée présentant un bon hydrodynamisme - absence d'herbivores.
culture sur radeaux	<ul style="list-style-type: none"> - tout type de substrat . - pas de restriction sur la profondeur. - eaux claires et sans vase - zone protégée des fortes vagues - bon ancrage - à marée basse les radeaux doivent flotter de manière à ce que les plantes ne touchent pas le sol
culture sur longue ligne	<ul style="list-style-type: none"> - eaux profondes - tout type de substrat - eaux claires et sans vase - peut être utilisée dans des zones Exposées - bon ancrage

8.4. Protocole de culture

8.4.1. Ferme expérimentale

Avant d'installer une ferme à échelle familiale ou commerciale il est indispensable de tester le site pour savoir s'il est cultivable ou non. La meilleure méthode de culture doit être recherchée. Quelques lignes sont ensemencées, puis la croissance est mesurée tous les jours ou toutes les semaines (ce qui empêche de trop manipuler les plantes). La croissance journalière et le taux de croissance sont calculés. Si la croissance journalière est de 3 à 5%, le site est considéré comme bon pour la culture. Un tel essai doit être suivi pendant 2 à 3 mois; il est toutefois conseillé de poursuivre la culture expérimentale sur une année complète afin d'avoir connaissance des variations saisonnières (Garrigue, 1989).

8.4.2. Préparation du matériel

Le matériel à réunir pour la culture est le suivant

- des poteaux,
- de la "ligne",
- du raphia,
- des boutures d'*Eucheuma*,
- un couteau,
- des paniers pour le transport des algues,
- un marteau,
- un burin,
- un bateau peut être nécessaire,
- des filets (si nécessaire) pour la protection contre les herbivores.

Des poteaux de 50 à 100cm sont utilisés ; leur nombre dépend du plan d'organisation de la ferme et du système choisi. En général deux poteaux par monoligne sont requis. Ils sont plantés dans le substrat à l'aide d'un gros marteau ; parfois il est nécessaire de faire des trous avec un burin avant de les mettre en place. Deux types de lignes sont utilisés : mono filament en nylon et cordes tressées en nylon ou en polypropylène. Il n'est pas nécessaire de prendre des boutures trop grosses. En effet, à partir de boutures de 50g ou de 100g on obtient la même quantité d'algue au bout de 6 semaines. Une bouture convenable pèse entre 50 et 80g. Les plants utilisés pour l'ensemencement doivent être en bon état et provenir des parties jeunes de la plante récoltée. Les boutures ne doivent pas être cassées à la main mais coupées

proprement à l'aide d'un couteau. Les boutures doivent être utilisées aussitôt préparées ; si ce n'est pas possible, il faut les conserver dans un récipient contenant de l'eau de mer, car elles ne doivent pas subir une déshydratation prolongée. L'utilisation devra se faire le plus rapidement possible (Garrigue, 1989).

8.4.3. Préparation du site

Avant l'installation, tous les objets dangereux doivent être éliminés du site. Pour une culture submergée les plantes qui poussent naturellement doivent obligatoirement être retirées; dans le cas d'une culture flottante il est possible de les laisser à conditions que les radeaux soient à une distance suffisante du sol et qu'il n'y ait pas d'influence néfaste des herbivores (Garrigue, 1989).

8.4.4. Fixation des boutures

Les boutures sont attachées sur les lignes de culture tous les 15 à 25cm grâce à du raphia; ces ligaments sont appelés "tie-tie". Si les lignes utilisées sont en nylon mono filament, les algues seront d'abord attachées sur le raphia, puis l'ensemble sera lié sur les mono lignes. Par contre si les lignes sont tressées, le raphia sera attaché en premier sur la ligne, puis les algues seront fixées au raphia. Les ligaments en raphia peuvent être divisés en plusieurs morceaux et peuvent être réutilisés. Les boutures sont reliées au raphia par un nœud coulant qui sera facile à défaire après séchage des algues à la récolte. Ceci est important car s'il reste des morceaux de ligaments dans les algues sèches le prix d'achat sera moindre. Une fois fixées, les boutures sont sous la surface de l'eau; en aucun cas elles ne doivent être en contact direct avec la lumière solaire (Garrigue, 1989).

8.4.5. Suivi de la culture

Comme nous l'avons déjà dit, une ferme d'algue nécessite des soins attentifs. Le fermier doit veiller au bon entretien de sa culture. Pour cela il lui faut :

- réparer les poteaux cassés.
- nettoyer les algues des dépôts de sédiment.
- retirer les épiphytes.
- remplacer les plants malades ou perdus,
- retirer les herbivores (oursins), et si besoin est, installer des filets pour empêcher les poissons herbivores de détruire la future récolte.

- ramasser sur le sol les objets pointus ou coupants qui pourraient être source d'accidents.
- récupérer les morceaux d'algues qui se sont détachés ou cassés et les attacher sur une ligne ou bien les sécher (Garrigue, 1989).

9. Algues en algérie

De nombreux pays tirent profit à partir de la mer et de ses macroalgues rouges, brunes et vertes. Chacun de ces groupes offrent des bénéfices non négligeables, allant de l'alimentation humaine et la fabrication des produits cosmétiques en passant par des produits pharmaceutiques.

L'Algérie est un pays s'ouvrant sur la mer méditerranée sur une longueur de 2100 KM.

Des projets en vue d'une exploitation efficace des ressources marines sont plus que souhaitables. Avec les 497 taxons inventoriés en Algérie (Séridi, 2007), il n'est pas étonnant de retrouver des espèces qui pourraient être d'un apport bénéfiques. Si on considère uniquement les algues brunes (phéophycées) qui sont utilisés dans de nombreux pays et dans divers domaines, nous remarquons que 17 espèces sont retrouvées dans diverses localités d'Algérie dont 9 sont endémiques (Ali Mohad Akila et al, 2018).

En Algérie, les algues sont très peu connues dans quasiment tous les domaines. Leur intérêt commence à se manifester par le nombre de travaux que l'on recense et qui relatent les multiples perspectives qu'elles offrent pour la recherche et le domaine industriel. Parmi ces travaux on peut citer ceux de (Boudouresque et Séridi, 1989), (Ould Ahmed, 1994), (Kadari-Méziane, 1994), (Allouache et Mebtouche, 1998), (Chioukh et Moussaoui, 2005) et (Séridi, 2007). Sur toutes les côtes Algériennes (d'Ouest en Est), plus de 468 taxons ont été inventoriés à partir de la compilation des travaux anciens et récents.

Actuellement, on commence à découvrir donc leurs vertus et l'enjeu que cette ressource naturelle présente pour le développement du pays. L'investissement dans le développement du pays passe tout d'abord par la connaissance via l'inventaire de ces ressources algales des côtes Algériennes. Leur utilisation dans les divers secteurs va pouvoir valoriser ces ressources naturelles qui sont très prisées à travers le monde. En 2009, la production mondiale des macroalgues a atteint plus de 15 millions de tonnes (Anonyme2, 2012), avec un taux de croissance estimé à 5,7 % par an (Anonyme5, 2018).

9. Conclusion

Dans ce premier chapitre, on a essayé de donner une idée générale sur les algues, et nous avons également détaillé leurs biologies : taxonomie et écologie, aussi leurs utilisations dans plusieurs domaines. On a attaché aussi leur reproduction. Il est difficile aujourd'hui d'attribuer une part de marché à chaque secteur d'application potentiel des micro-algues, en particulier parce que tous ces secteurs en devenir sont dans l'attente d'une production de biomasse stable, de qualité et à moindre coût, non atteinte à ce jour. Les utilisations les plus avancées aujourd'hui sont dans des marchés de niche (quelques kilos à quelques tonnes par an) à forte valeur ajoutée comme la cosmétique/pharmaceutique ou la nutraceutique, aussi bien animale qu'humaine. Le marché intermédiaire pressenti pour atteindre un niveau de développement à plus grande échelle est celui de l'alimentation animale, notamment l'alimentation de masse en pisciculture en remplacement des farines et huiles de poisson. Pour adresser les marchés de masse (carburant, chimie), il est nécessaire que la filière s'organise avec comme principal objectif la réduction des coûts de production et l'approvisionnement stable de quantités importantes de micro-algues (Person, 2010).

Chapitre 2
Généralités sur les
biopolymères

1. Introduction

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, comme la disparition progressive des ressources fossiles, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou de la pollution des plastiques, le développement des biopolymères a connu une forte accélération ces dernières années.

La définition du terme « biopolymère » est souvent controversée et il n'y a pas de distinction claire entre « biopolymères », « bioplastiques » et « polymères biosourcés ». Certains auteurs considèrent les biopolymères comme de simples polymères dégradables. En pratique, il comprend des biopolymères, c'est-à-dire des polymères produits à partir de ressources renouvelables, des polymères biodégradables et parfois des polymères biocompatibles.

La chimie des biopolymères est née de la connaissance d'un biopolymère commun : la cellulose, communément appelée bois. En fait, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui fait partie des familles des biopolymères. Ainsi, les biopolymères sont des polymères dérivés exclusivement d'organismes vivants ou des polymères fabriqués à partir de ressources renouvelables. Ces polymères ont connu un véritable essor ces dernières années du fait de leurs origines biologiques, notamment de leurs propriétés biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et de perméabilité à la vapeur d'eau. Leurs utilisations en alternative aux polymères à base d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables occupent progressivement plus d'espace, la valeur des biopolymères augmente (Mokrani, 2013).

2. Définitions

Selon l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Ces polymères sont regroupés en trois familles principales : les polysaccharides (amidon, cellulose, chitosane, pullulane), les protéines (collagènes, gélatine, caséine, ...) et la lignine. Ils peuvent être obtenus également par des procédés industriels, de synthèse (polymérisation) à partir de monomères naturels ou identiques aux naturels.

3. Différentes familles de biopolymères

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

- Les polymères issus directement de la biomasse comme les polysaccharides, les protéines et les résines naturelles.
- Les polymères synthétisés par des micro-organismes ou des bactéries modifiées génétiquement. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA).
- Les polymères produits par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle comme Poly Lactic Acid (PLA) (Jacquot, 2013).

Tableau2.1. Grandes classes de biopolymères (Jarroux, 2012)

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
<p>Polysaccharides (plantes/animaux)</p> <p>Polysaccharides (issus des bactéries)</p>	<p>Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.</p>	<p>Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommages, Carraghénane.</p> <p>Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.</p>
<p>Protéines</p> <p>et</p> <p>polypeptides</p>	<p>Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.</p>	<p>Polyacide aminé, Collagène</p> <p>Gluten, Caséine, Soja,</p> <p>Glycoprotéine, Zéine.</p>

<p>Polyesters</p> <p>(synthétisés par des bactéries)</p>	<p>Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.</p>	<p>Poly (acide lactique) (PLA)</p> <p>Polyhydroxyalcanoate (PHA)</p>
<p>Polyphénols</p>	<p>Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.</p>	<p>Lignines, Tanins, Acides humiques</p>
<p>Polynucléotides</p> <p>et</p> <p>nucléotides</p>	<p>molécules composées de plusieurs nucléotides.</p> <p>Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.</p>	<p>Adénosine-5'-triphosphate (ATP)</p> <p>Adénosine-5'-monophosphate (AMP)</p>

3.1. Polysaccharides

On appelle polysaccharide tout composé pouvant être hydrolysé en un nombre élevé de monosaccharides. Les plus importants sont la cellulose, l'amidon, glycogène (Rahal, 2004). Les polysaccharides sont des biomatériaux polymères largement étudiés pour l'administration de médicaments. Ces composés peuvent être produits par des micro-organismes, des animaux, et des plantes ; ils représentent donc une ressource renouvelable et sont considérés comme économiques et favorables à l'environnement. Les polysaccharides utilisés pour ces applications combinent plusieurs propriétés avantageuses, tant cliniques que physicochimiques. Parmi les premières, on peut citer la faible toxicité, la bonne biocompatibilité et la biodégradabilité, et parmi les secondes, une stabilité et une hydrophilie élevées. En outre, les polysaccharides naturels peuvent être modifiés pour améliorer, renforcer

ou éviter toute caractéristique moléculaire nécessaire à l'atteinte de l'objectif final (Juan et Paula, 2016).

3.1.1. Cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre. On la trouve principalement dans toutes les plantes supérieures, où elle sert de matériau structural dans la paroi cellulaire. C'est le principal constituant du bois, du coton et, à ce titre, elle a un large éventail d'applications industrielles. La cellulose est un polysaccharide constitué de résidus de β -D-glucose liés 1 \rightarrow 4 (Guenet, 2007). De nombreuses molécules de cellulose parallèles forment des microfibrilles cristallines qui sont mécaniquement solides et très résistantes aux attaques enzymatiques. Elles sont alignées les unes avec les autres pour fournir structure de la paroi cellulaire. La cellulose est insoluble dans l'eau et indigeste pour le corps humain (Aquilera et Stanley, 1999 ; Cosgrove, 2005).

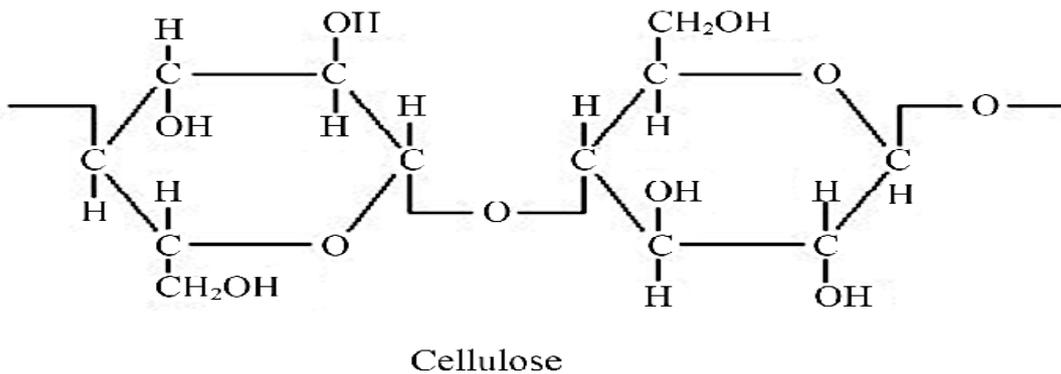


Figure 2.1. Structure chimique de cellulose

La cellulose peut être estérifiée ou transformée en éther au niveau des fonctions hydroxyles libres pour produire des dérivés cellulosiques tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) (Joshi et Patel, 2012).

3.1.2. Amidon

C'est un polysaccharide qui constitue une réserve de glucose dans les végétaux et dont les principales sources sont le maïs, la pomme de terre, le blé et le riz. Il est constitué de 10 à 20% d'amylose et de 80 à 90% d'amylopectine. (Rahal, 2004).

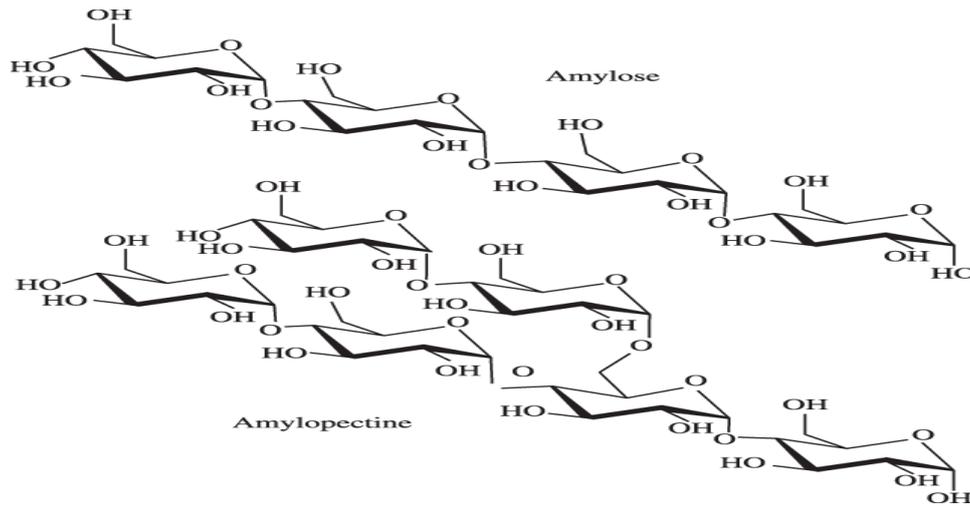


Figure 2.2 : Structures chimiques de l'amylose et de l'amylopectine

L'amylose est cristalline et peut avoir un poids moléculaire moyen en nombre aussi élevé que 500 000, mais elle est soluble dans l'eau bouillante. L'amylopectine est insoluble dans l'eau bouillante, mais lors de leur utilisation dans les aliments, les deux fractions sont facilement hydrolysées au niveau de la liaison acétale par des enzymes. La liaison α -1,4 des deux composants de l'amidon est attaquée par les amylases et la liaison α -1,6 de l'amylopectine est attaquée par les glucosidases (Chandra et Rustgi, 1998).

3.1.3. Chitine et Chitosane

La découverte de la chitine est généralement attribuée à la fois à Braconnot en 1811 qui a découvert la chitine à partir de champignons, et à Odier en 1823 qui a obtenu une matière ressemblant à de la corne après le traitement des élytres de hannetons avec de l'hydroxyde de potassium. La chitine fut d'abord nommée fongine par Braconnot, puis chitine par Odier. Des enfants ont révélé la nature azotée de la chitine en 1824. L'histoire du chitosan, principal dérivé de la chitine, remonte à 1859 avec les travaux de Rouget. Le nom de chitosan a cependant été introduit en 1894 par Hoppe-Seyler (Jaouen, 1994).

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau.

Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables, non toxique et surtout biodégradable (Muzzarelli, 1977).

➤ *Chitine*

Il s'agit du deuxième biopolymère naturel le plus abondant. C'est un copolymère linéaire de N-acétylglucosamine et de N-glucosamine avec une liaison β -1,4 (Vroman et Tighzert, 2009). La chitine se trouve dans les homards, les carapaces de crabes, les insectes et les crevettes ou peut être produite par des processus de fermentation fongique. Ce polymère biodégradable se présente dans la nature sous forme de microfibrilles cristallines ordonnées formant des composants structurels dans l'exosquelette des arthropodes ou dans les parois cellulaires des champignons et des levures (Rinaudo, 2006). La structure semi-cristalline des microfibrilles de chitine peut être traitée à l'acide pour produire des nanocharges en forme de trichites qui peuvent être incorporées dans des polymères pour élaborer des matériaux nano-hybride (Lu et al, 2004;Paillet et Dufresne, 2001). De nombreuses propriétés de la chitine telles que : biocompatibilité, origine renouvelable, non-toxicité, non-allergénicité et biodégradabilité dans le corps (Kumar et al, 2004).



Figure 2.3 : Structure chimique de la chitine

Tableau 2.2. Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al, 2003)

Sources de chitine	Teneur en chitine (%)
Bernacle (<i>Lepas anatifera</i>)	7
Crabe marbré (<i>Grapsus marmoratus</i>)	10
Crabe rouge (<i>Portunus puber</i>)	10
Crabe araignée (<i>Maia squinado</i>)	16
Homard (<i>Homarus vulgaris</i>)	17
Homard sauterelle (<i>Scyllarus arctus</i>)	25
Langouste (<i>Palinurus vulgaris</i>)	32
Ecrevisse (<i>Astacus fluviatilis</i>)	36
Crevette (<i>Palaemon fabricius</i>)	22
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	20
Calamar (<i>Loligo vulgaris</i>)	40

➤ *Chitosane*

Le chitosane est un polymère naturel biodégradable produit par désacétylation de la chitine. C'est un β -(1, 4) - polysaccharide lié de D-glucosamine. Le chitosane est un polymère naturel non toxique, biodégradable et biocompatible (Moussaoui et al, 2012 ;Koga, 1998). Il est dérivé de sources naturelles, à savoir l'exosquelette d'insectes, de crustacés tels que les crabes, les crevettes, les homards et les parois cellulaires de certains champignons tels que l'aspergillus et le mucor (Johnson et Peniston, 1982). Il est connu pour sa biocompatibilité permettant son utilisation dans diverses applications médicales telles que l'implantation, l'injection, les activités antiacides et antiulcéreuses (Ito et al, 2000), le support potentiel de médicaments, les applications biomédicales. Le chitosane favorise également la cicatrisation et a une action antibactérienne (Felt et al, 2000). Il agit également comme flocculant pour le traitement des eaux usées. Le chitosane se présente sous la forme d'un solide amorphe. Elle ne diffère de la chitine que par les groupes amino (Coughlin et al, 1990).

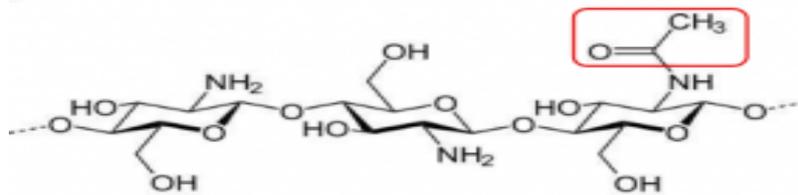


Figure 2.4 : Structures chimique de la chitosane

3.2. Protéines

Les protéines sont des copolymères constitués d'un arrangement régulier de différents monomères : 20 acides α -aminés naturels (Castelan, 2007). Les protéines sont les éléments constitutifs de la matière animale vivante, des muscles, de la peau, des cheveux, etc. Elles interfèrent avec divers processus vitaux tels que le transport de l'oxygène dans le système respiratoire, le déterminisme génétique et le système immunitaire.

Les protéines peuvent également être classées en fonction de leur solubilité en protéines simples, composées, et protéines dérivées (Jarroux, 2012).

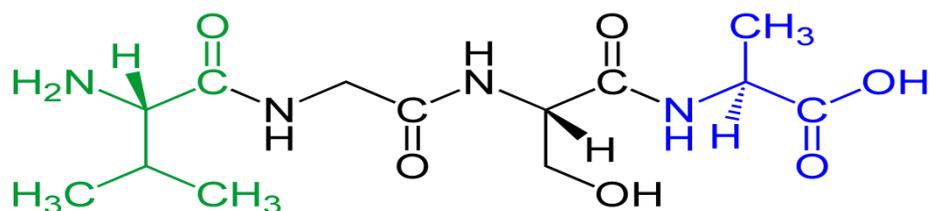


Figure 2.5 : Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines

Des protéines telles que la caséine ou le gluten sont utilisées comme biopolymères. Ces protéines interviennent ainsi dans la formulation d'adhésifs ou de peintures et sont à la base de matériaux (rigides ou souples) présentant des propriétés barrières à l'oxygène et au gaz carbonique non négligeables mais très perméables à l'humidité. La gélatine est également à la base de nombreux films dont l'utilisation principale est la fabrication de tablettes et de capsules pour l'industrie pharmaceutique. (Rutot et Dubois, 2004).

3.3. Huiles végétales

Les huiles végétales sont la principale source d'acides gras, qui sont principalement des triglycérides (95% - 98%), le reste (5% - 2%) étant constitué de mélanges complexes de composés mineurs dans un large éventail de classes chimiques (Sikorska et al, 2004). La proportion d'acides gras saturés et insaturés joue un rôle important dans le comportement des huiles végétales. La dégradation de la qualité des huiles végétales est essentiellement causée par l'oxydation des acides gras insaturés qui est un phénomène complexe qui génère principalement des hydroperoxydes mais aussi des composés volatils à travers un processus en trois phases : initiation, propagation et terminaison (Laguerre et al, 2007).

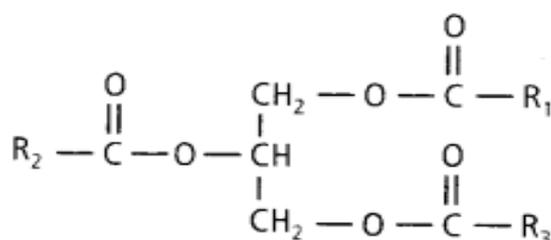


Figure 2.6 : La structure de base des triglycérides

Ces huiles sont extraites des graines ou des fruits d'une variété de plantes annuelles, principalement pour la consommation humaine. Dans leur structure générale consistant en un

glycérol estérifié par trois acides aliphatiques à longue chaîne portant un nombre variable d'atomes de carbone, la différence la plus importante est sans aucun doute le nombre d'insaturations portées par les chaînes, mais d'autres caractéristiques plus particulières sont également rencontrées, comme par exemple les groupements hydroxyle. Leur rôle essentiel en tant que composants des peintures et des encres constitue l'application la plus importante pour l'élaboration des matériaux. Cette technologie traditionnelle est actuellement mise à jour par recherche visant à modifier la structure vierge des huiles afin d'améliorer leur réactivité, dans des domaines tels que les revêtements photosensibles, les polyuréthanes et d'autres matériaux macromoléculaires, afin de les rendre compétitifs par rapport à leurs homologues à base de pétrole. (Pagliaro et al, 2007);(Corma et al, 2007).

3.4. Biopolymères d'origine bactérienne

À l'avenir, les PHA pourraient être produits par des plantes ou des plantes transgéniques (Poirier, 2002). Un certain nombre de bactéries peuvent accumuler des PHA comme matériaux de réserve intracellulaire. Certains organismes accumulent des PHA de 30 à 80 % de leur poids sec cellulaire, en présence d'une source abondante de carbone et dans des conditions limitées d'azote (Merican et al, 2002). La formule générale de l'unité monomère est $-\text{[O-CH(R)-CH}_2\text{-CO]-}$. Selon la taille du substituant alkyle R , les propriétés mécaniques des PHA diffèrent (Lenz, 1993). Rigides plastiques rigides et cassants, des plastiques flexibles ou des élastomères résistants et solides. Les PHA sont entièrement biodégradables. La biodégradation se produit par la rupture des liaisons par les estérases du monomère terminal à partir des extrémités de la chaîne (Stevens, 2003).

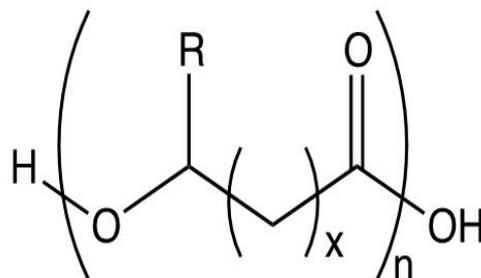


Figure 2.7 : Formule générale des polyhydroxyalcanoate (PHA)

Poly(hydroxybutyrate) (PHB) : Depuis 1925, ce polyester est produit de manière biotechnologique et a été étudié attentivement comme polyester biodégradable (Zhang et al,

1997). Le PHB est hautement cristallin avec une cristallinité supérieure à 50 %. Sa température de fusion est de 180 °C. L'homopolymère pur est un matériau cassant. Sa température de transition vitreuse est d'environ 55 °C. Il possède certaines propriétés mécaniques comparables aux polyesters synthétiques dégradables, comme le PLA (Savenkova et al, 2000).

Le PHB est dégradé par de nombreux microorganismes (bactéries, champignons et algues) dans des environnements variés (Kim et al, 2000). La dégradation hydrolytique conduit à la formation d'acide 3-hydroxy butyrique, un constituant normal du sang, mais avec un taux relativement faible. Différents monomères ont été greffés sur le PHB pour préparer des polymères biodégradables à utiliser pour le traitement des eaux usées. Les monomères greffés étaient soit hydrophiles comme l'acide acrylique ou le sodium-pstyrène sulfonate, soit hydrophobes comme le styrène ou l'acrylate de méthyle (Hsieh et al, 2009). Il convient de noter qu'en dehors de la méthode de synthèse bactérienne, d'autres méthodes chimiques ont été développées pour la production de PHB (Juzwa et Jedlinski, 2006).

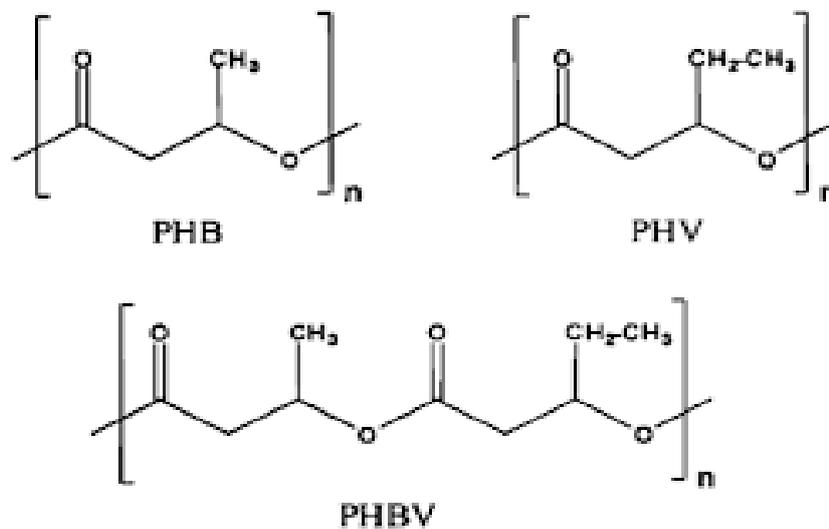


Figure 2.8 : Structure chimique du PHB, PHV et PHBV

3.5. Poly (acide lactique)

Le PLA est généralement obtenu par polycondensation de l'acide D- ou L-lactique ou par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, un dimère cyclique de l'acide lactique. Il existe deux formes optiques : le D-lactide et le L-lactide. L'isomère naturel est le L-lactide et

le mélange synthétique est le DL-lactide (Maharana et al, 2009). Le PLA est un polymère hydrophobe en raison de la présence de groupes latéraux -CH₃. Il est plus résistant à l'hydrolyse que le PGA en raison de l'effet de protection stérique des groupes latéraux méthyle. La température de transition vitreuse typique du PLA commercial représentatif est de 63,8°C, l'allongement à la rupture est de 30,7 % et la résistance à la traction est de 32,22 MPa (Briassoulis, 2004). Régulation des propriétés physiques et de la biodégradabilité du PLA peut être obtenue en employant un composant comonomère d'acides hydroxylés ou par racémisation des isomères D et L (Södergard et Stolt, 2002).

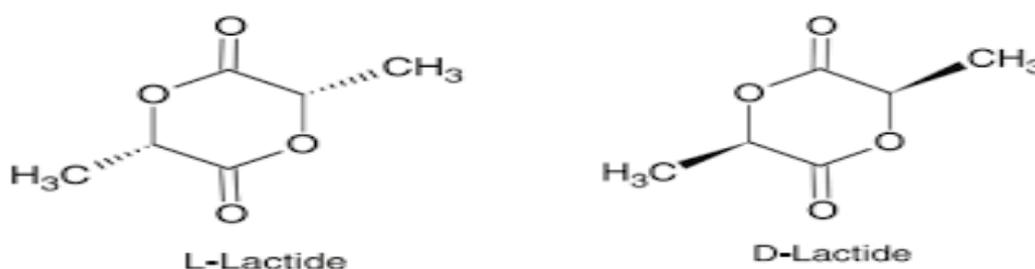
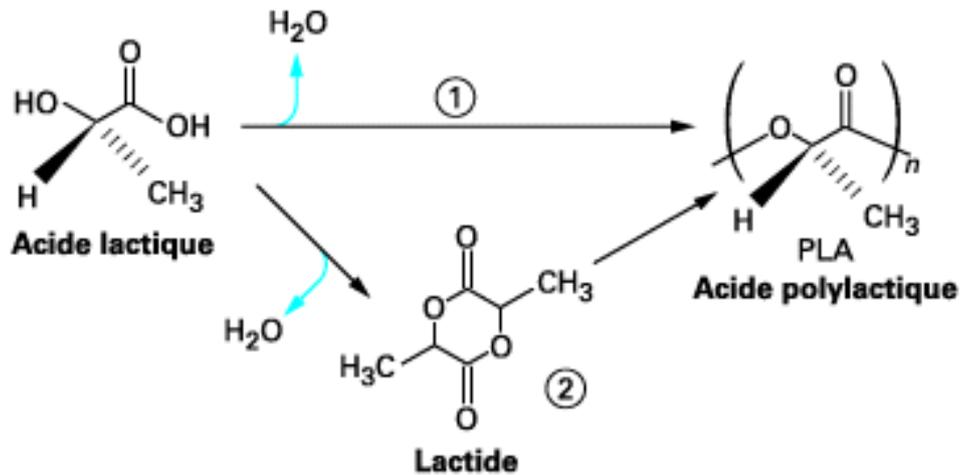


Figure 2.9. Structure schématique des stéréo-isomères L et D

Un polymère semi-cristallin (PLLA) est obtenu à partir de L-lactide tandis que le poly (DL-lactide) (PDLLA) est un polymère amorphe (Vert, 2002). Leurs propriétés mécaniques sont différentes, tout comme leurs temps de dégradation (Auras et al, 2004). Le PLLA est un polymère dur et transparent avec un allongement à la rupture de 85%-105% et une résistance à la traction de 45-70 MPa. Il a un point de fusion de 170-180 °C et une température de transition vitreuse de 53°C (Mochizuki et Hiram, 1997). Le PDLLA n'a pas de point de fusion et il présente une résistance à la traction beaucoup plus faible. Le PLA présente les inconvénients suivants : fragilité et une mauvaise stabilité thermique (Rutotet Dubois, 2004).

3.6. Biopolymères synthétiques

Les biopolymères synthétiques ou autrement dit, les polymères obtenus indirectement, par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales (Benaouda,2016). Deux voies d'obtention du PLA peuvent être répertoriées : La polycondensation de l'acide lactique ou la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique. (Vink et al, 2003)



2 voies de synthèse

- ① condensation directe. Implique la mise en œuvre de solvants sous vide poussé.
- ② formation d'un intermédiaire dimère cyclique (lactide). Pas de solvant.

Figure 2.10 : Synthèse du polyacide lactique (PLA)

Source : <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2012/etiquetage-moule-in-mould-labelling.htm> consultée le 29/04/2012 à 20 :55h

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques. C'est le cas, par exemple, du produit RESOMER, qui est un copolymère des dimères lactide (issu du PLA) et glycolide (issu de l'acide glycolique). Grâce à sa biocompatibilité, le PLA trouve de multiples applications dans le biomédical telles que les fils de sutures bioabsorbables et les implants (Mazouni, 2016).

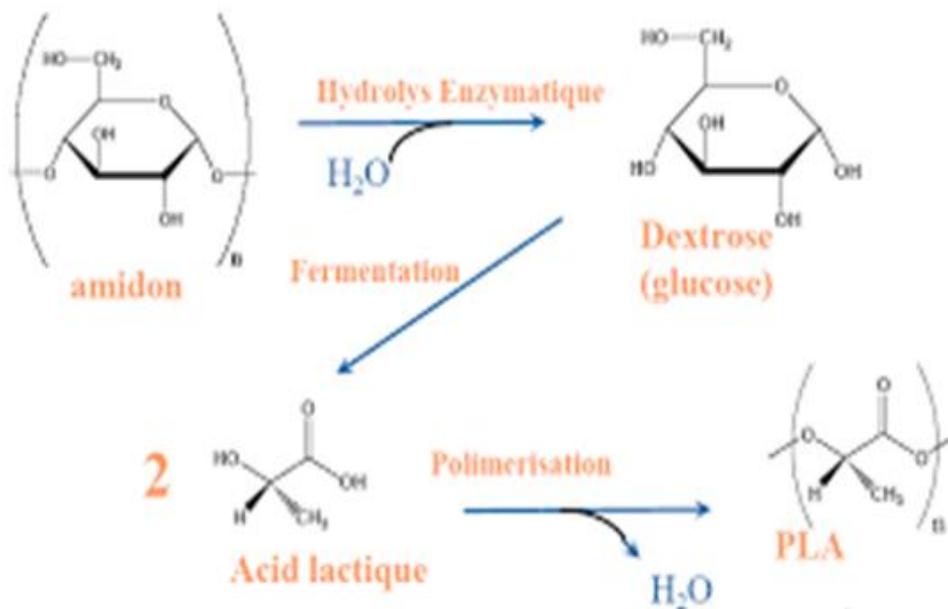


Figure 2.11 : Synthèse d'acide lactique et de PLA à partir d'amidon

Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Fdspace.univ-tlemcen.dz%2Fbitstream%2F112%2F12824%2F1%2FDepollution-des-eaux-usees-par-un-support-naturel-Chitosane-polyaniline.pdf&psig=AOvVaw1Gf9fH314ffynEer6ABmB&ust=1619728777237000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjBIqFwoTCMiUt4-3pfACFQAAAAAdAAAAABAD> consultée le 29/04/2012 à 21 : 35h

4. Propriétés des biopolymères

Selon leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et importantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des plastiques.

4.1. Biodégradabilité

4.1.1. Définition

L'association japonaise des bioplastiques (JBPA) définit le terme "biodégradabilité" comme étant les caractéristiques d'un matériau qui peut être dégradé par voie microbologique en produits finaux de dioxyde de carbone et d'eau, qui sont ensuite à leur tour recyclés dans la nature. La biodégradation doit être distinguée de la désintégration, qui signifie simplement que le matériau est brisé en petits morceaux séparés. La biodégradabilité des plastiques est déterminée par les méthodes ISO et évaluée sur la base de critères préétablis (Niaounakis, 2015).

4.1.2. Processus de biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes :

Première étape : détérioration du polymère, biofragmentation. Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...). Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes (Castelan, 2007).

Seconde étape : bioassimilation, minéralisation. Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés. Il y a alors formation de molécules simples, telles que CO₂, CH₄, H₂O, et d'une nouvelle biomasse. (Castelan, 2007).

4.1.3. Mesures de l'indice de La biodégradabilité

Placés dans des conditions similaires, deux matériaux de composition différente se dégraderont selon des délais de temps très inégaux. Ce critère de durée est utilisé pour définir l'indice de biodégradabilité d'un matériau. Celui-ci est calculé en général sur 28 à 60 jours pour les tests de laboratoire en milieu liquide et 90 jours en milieu de compostage. La biodégradation d'un matériau donné pourra alors varier selon les conditions climatiques (température, pluviométrie) et le type de sol (pH, composition, texture). Les méthodes de mesure de l'indice de biodégradabilité peuvent être divisées en deux catégories : les tests in vitro, ou test de Sturm, qui reposent sur une mesure de la production de CO₂, de la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne, dans des conditions contrôlées, et des tests in situ, réalisés sur sol et compost, dont les conditions sont connues mais non maîtrisées (Rutot et Dubois, 2004).

4.2. Perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères tels que l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés perméables à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont notamment dues à la présence d'hydroxyles polaires et / ou de fonctions amine ayant une forte interaction avec l'eau en formant des ponts hydrogène (Auras et al, 2004).

La perméabilité à la vapeur d'eau peut être un inconvénient des emballages alimentaires, car les produits ne peuvent pas être stockés dans un endroit très humide pour préserver leur fraîcheur. En revanche, cette propriété est bénéfique pour le conditionnement de produits frais (fruits et légumes) car en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est prolongée (Petersen et al, 1999).

4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Une substance biocompatible est une substance capable de remplir une fonction avec une réponse adéquate et sans effets nocifs sur l'environnement biologique dans lequel elle est censée opérer.

Les biopolymères d'origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériaux inertes comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle (Middleton, 1998; Liu et al, 2001). Outre la biocompatibilité, l'utilisation de matériaux résorbables est également nécessaire pour des applications médicales

spécifiques, qui peuvent se dégrader naturellement dans le corps humain et être ensuite remplacées par des tissus vivants. Les biopolymères se dégradent naturellement dans le corps humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules résorbables et non toxiques (Hasirci et al, 2001; Chen, Lu, 2004; Liu et al, 2005). La biorésorbabilité des polymères joue un rôle important dans les formulations pharmaceutiques de médicaments contrôlés.

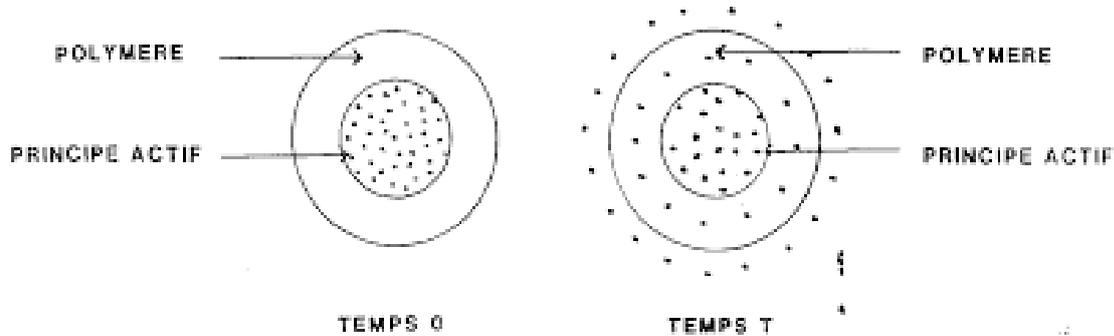


Figure 2.12 : libération contrôlée des principes actifs

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Ffacscm.univ-annaba.dz%2Fwp-content%2Fuploads%2F2020%2F05%2FLES-Formes-%25C3%25A0-lib%25C3%25A9ration-contr%25C3%25B4%25C3%25A9e-pdf&psig=AOvVaw1qPXuY_1eGdgV_7k4YCOi&ust=1619830271197000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjBIqFwoTCLCGtoHg_pPACFOAAAAAdAAAAABBU consultée le 30/04/2021 à 21 :48h

4.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés et des facilités particulières pour interagir avec d'autres molécules. Leur interaction est due à la présence de fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui interagissent facilement grâce à leur localisation nucléophile et électrophile (Kumar, 2002; Okada, 2002; Van Dam, 2005). La présence de certains groupes insaturés et hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur activation et conduit à la formation de polyuréthane, polyamide ou polyesters (Warwel, 2001; Okada, 2002). Une autre particularité des biopolymères est la présence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété affecte les propriétés physiques des polymères (Sodergard et Stolt, 2002; Van de Velde et Kiekens, 2002).

4.5. Autres propriétés

Certains biopolymères contiennent des fonctions qui leur confèrent certaines propriétés physiques ou chimiques. Le tableau II.02, présente certaines des propriétés physiques et chimiques intéressantes des biopolymères et leurs applications potentielles.

Tableau 2.3. Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues (Jarroux, 2012)

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

5. Mise en forme des membranes à base de biopolymères

Il existe plusieurs procédés de fabrication de membranes à base de biopolymères. Les deux principaux types sont les procédés dits humides et secs. La formation de la matière se fait généralement en deux étapes: la première consiste à acquérir un état destructeur et la seconde correspondant à la formation (Mokrani, 2013).

➤ Voie sèche

Ce procédé de transformation est utilisé lorsque le matériau présente un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'à l'instar des polymères synthétiques thermoplastiques, il peut être fondu de manière réversible. Certains biopolymères peuvent être considérés comme des

thermoplastiques en présence d'eau. Les procédés de conversion utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques: extrusion, injection, thermoformage et polissage (Chandra et Rustgi, 1998).

➤ **Voie humide**

Le procédé par voie humide consiste à dissoudre de grosses particules, souvent dans un milieu aqueux, puis à évaporer le solvant pour obtenir un film solide. Selon le domaine d'application, il existe différentes méthodes de fabrication de films humides (Mokrani, 2013).

- ❖ Le coulage au solvant « Solvent casting » est un procédé de fabrication qui implique le mélange de la matrice polymère solubilisée et du solvant sous agitation continue par agitation mécanique, suivi d'étapes de coulage et d'évaporation ou de séchage du solvant (Salehifar et al, 2013) Dans le procédé standard de coulée au solvant, la première étape consiste à préparer une solution de polymère en dissolvant le polymère dans un solvant approprié. L'alcool, l'eau ou tout autre solvant organique est couramment utilisé dans cette méthode de traitement. Pour favoriser la formation et améliorer les propriétés du film, la solution de polymère dissoute est souvent chauffée ou son pH est ajusté. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faut former une solution stable avec une teneur minimale en solides et une viscosité raisonnables (Lieder et al, 2013 ; Yamauchi et al. 1996 ; Katoh et al, 2004).



Figure 2.13. Mise en forme du Gel à une épaisseur suffisante

Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Flibrary.univ-boumerdes.dz%3A8080%2Fjspui%2Fbitstream%2F123456789%2F1364%2F1%2FMOKRANI%2520NADIR.pdf&psig=AOvVaw1ZQBUGhzazrf0gAca8VnaZ&ust=1619962748257000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCMDvpMDAqPACFQAAAAAdAAAAA>

[BAD](#) consultée le 01/05/2021 à 14 :35h

- ❖ Le trempage est une méthode très ancienne utilisée pour appliquer un film protecteur sur certains produits alimentaires et dans la fabrication de capsules pharmaceutiques. Il est également utilisé pour fabriquer des articles en latex et de nombreuses pièces en plastique. L'objet à mouler ou à recouvrir en solution est plongé dans une solution pour former une couche de gel uniforme sur la surface de l'objet. Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte, l'objet est retiré de la solution et séché. Le film résultant peut ensuite être retiré du moule (Mokrani, 2013).



Figure 2.14 : Mise en forme des gélules par moulage par trempage

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fdocplayer.fr%2F7065561-Ue6-cours-6-production-du-medicament.html&psig=AOvVaw3SEvSfN2CERl94egZRYKQH&ust=1619964704053000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFw_oTCPjBq9rHqPACFQAAAAAdAAAAABAR consultée le 01/05/2021 à 15 :23h

D'autres méthodes peuvent être utilisées comme la pulvérisation d'une solution de biopolymère sur une surface sous forme de fines gouttelettes afin d'obtenir des épaisseurs de film très minces (Nisperos-Carriedo, 1994).

6. Biopolymères étudiés

6.1. Alginate de sodium

L'alginate de sodium est un biopolymère anionique, non toxique et dégradable largement distribué dans les parois cellulaires des algues brunes (Hamid Akashet al, 2015). Ce polysaccharide a été reconnu comme un composant structurel des algues brunes marines (Phaeophyceae), où il constitue jusqu'à 40 % de la matière sèche et se trouve principalement dans le mucilage intercellulaire et la paroi cellulaire des algues sous la forme d'un mélange insoluble de sels de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium (Haug et al, 1967).

Aujourd'hui, tous les alginates disponibles dans le commerce ont été extraits d'algues brunes, principalement *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Ascophyllum nodosum* et *Laminaria japonica* (Donati et Paoletti, 2009).



Figure 2.15. *Macrocyctis pyrifera* (a) ; *Laminaria hyperborea* (b) et *Laminaria digitata* (c)

Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Flibrary.univ-boumerdes.dz%3A8080%2Fjsui%2Fbitstream%2F123456789%2F1364%2F1%2FMOKRANI%2520NADIR.pdf&psig=AOvVaw1ZOBuGhzazrf0gAca8VnaZ&ust=1619962748257000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCMDvpMDAqPACFQAAAAAdAAAA>
BAD consultée le 02/05/2021 à 01 :24h

6.1.1. Composition chimique

L'alginate est un sel de l'acide alginique, qui est un polysaccharide linéaire, composé de (1-4)- β -d-mannuronique et de son épimère en C-5, l'acide α -l-guluronique (Pereira et al, 2009).

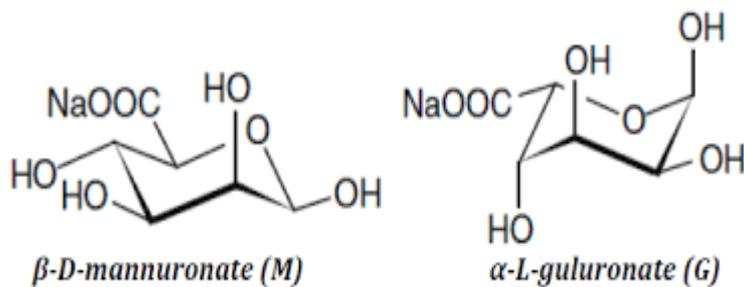


Figure 2.16 : Monomères de la chaîne alginate

Ils sont organisés dans le sens des blocs en acide polymannuronique (blocs MM), acide polyguluronique (blocs GG), et séquences hétéro polymériques contenant à la fois des acides mannuronique et guluronique (blocs MG) (Haug et al, 1974). Les proportions de ces trois segments polymères (blocs MM, GG et MG) dans l'acide alginique extrait de différentes

algues brunes varient considérablement (Glicksman, 1987). Le rapport des composants de l'acide d-mannuronique et de l'acide l-gulonique et leur séquence déterminent à l'avance les propriétés observées pour les alginates extraits de différentes sources d'algues (Haug et al, 1967).

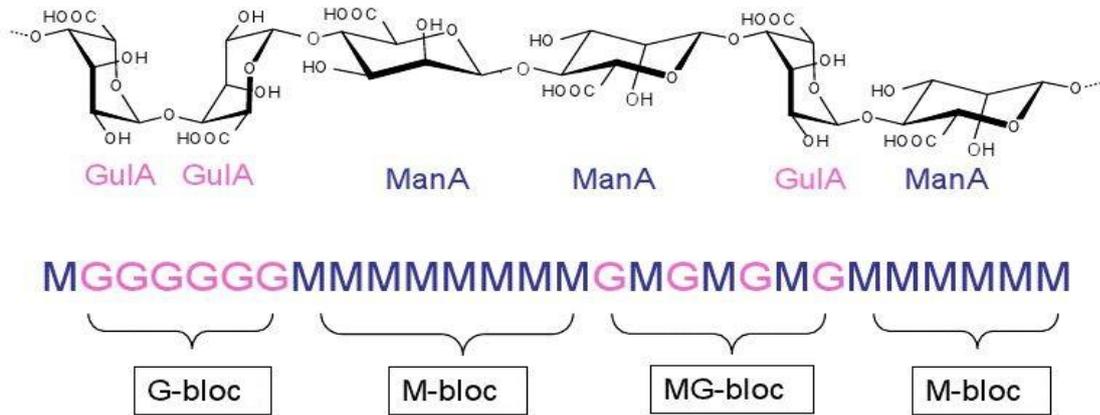


Figure 2.17 : Schéma des blocs composant l'alginate

Dans le cas de l'acide mannuronique et de l'acide gulonique, respectivement. Il s'ensuit que des liaisons diéquatoriales relient les résidus de l'acide mannuronique dans les blocs M qui adoptent une conformation de chaîne plate en forme de ruban.

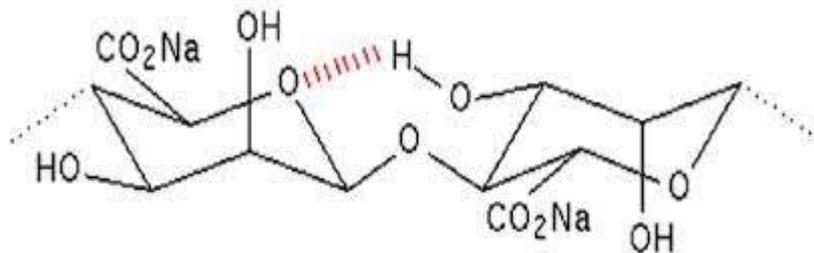


Figure 2.18 : Interactions entre les unités M

En revanche, les liaisons diaxiales résidus d'acide gulonique liés de manière diaxiale conduisent à une structure bouclée et plus rigide pour les G-blocs. Les blocs MG sont caractérisés par une alternance de glycosides axiaux-équatoriaux et équatoriaux-axiaux reliant les résidus ; Cette variation de la "tacticité" des liaisons explique la plus grande

flexibilité du bloc MG par rapport aux autres séquences. En fait, la rigidité des blocs de chaîne a été rapportée comme diminuant le long de la série GG>MM>MG (Smidsrød et Whittington, 1969; Stokke et al, 1993).

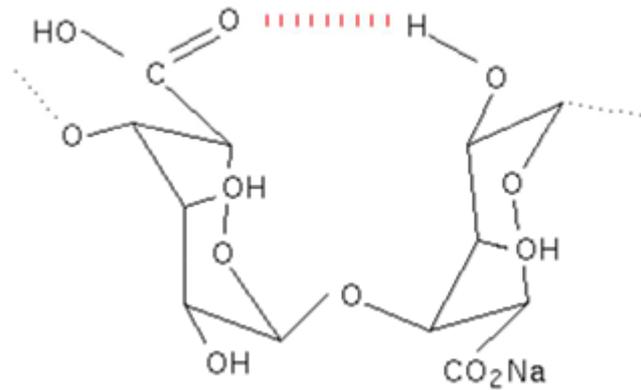


Figure 2.19 : *Interactions entre les unités G*

6.1.2. Propriétés physico-chimiques

6.1.2.1. Solubilité

Les alginates de sodium sont lentement solubles dans l'eau froide, formant une solution visqueuse et colloïdale. Il est insoluble dans l'alcool et les solutions hydro alcooliques dont la teneur en alcool est supérieure à 30% en poids. Il est également insoluble dans d'autres solvants organiques, à savoir le chloroforme et l'éther, et dans les acides lorsque le pH de la solution résultante est inférieur à 3,0. Une solution à 1% dans l'eau distillée a un PH d'environ 7,2. L'alginate de calcium est cependant pratiquement insoluble dans l'eau et les solvants organiques mais soluble dans le citrate de sodium (Shilpa et al, 2003).

6.1.2.2. Gélification

Ce polysaccharide a de nombreux groupes anioniques ou cationiques dans sa structure ; Par conséquent, il présente une propriété physique unique par interaction électrostatique. Une caractéristique des solutions aqueuses d'alginate, qui ont été largement exploitées pour fabriquer des composés pour la conduction prolongée de molécules bioactives, est leur capacité à former des gels stables lors de l'ajout d'ions métalliques di- et trivalents tels que les métaux alcalino-terreux bivalents (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}). Cela résulte d'une réaction ionique et d'une liaison moléculaire entre les groupes acide carboxylique sur le squelette du polymère et les cations présents (Miyazaki et al, 2000; Katchalsky et al, 1961). Les régions de monomères

de gouluronate dans une molécule d'alginate peuvent être liées à une région similaire dans une autre molécule au moyen de calcium ou d'autres cations divalents.

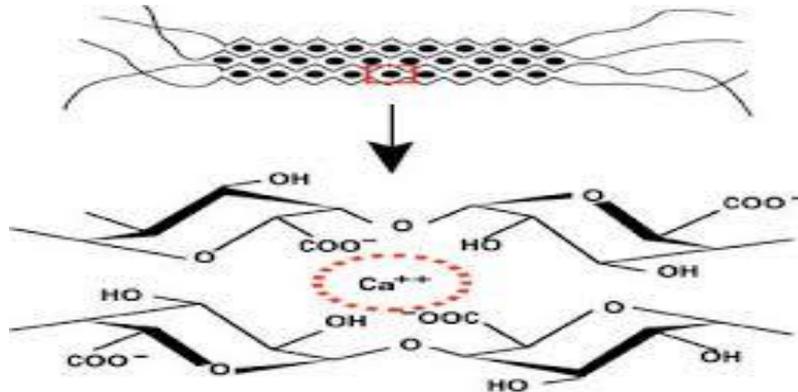


Figure 2.20 : Gélification ionotropique de l'alginate. Modèle "Egg-box"

Source : https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.mediachimie.org%2Fsites%2Fdefault%2Ffiles%2Fchimie_alimentation_83.pdf&psig=AOvVaw1CgmJptRAslfX4JqRhq0MI&ust=1620045202952000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCkjs8uuAq_ACFQAAAAAdAAAAABAM consultée le 03/05/2021 à 13 :32h

Le cation calcium divalent s'adapte aux cavités d'électrophorèse comme les œufs dans une boîte à œufs; Cette similitude conduit au terme de modèle «Egg Box» (Grant et al, 1973). Cela lie le polymère d'alginate en formant des zones de jonction, ce qui conduit à la gélification de la solution (Mirghani et al, 2000).

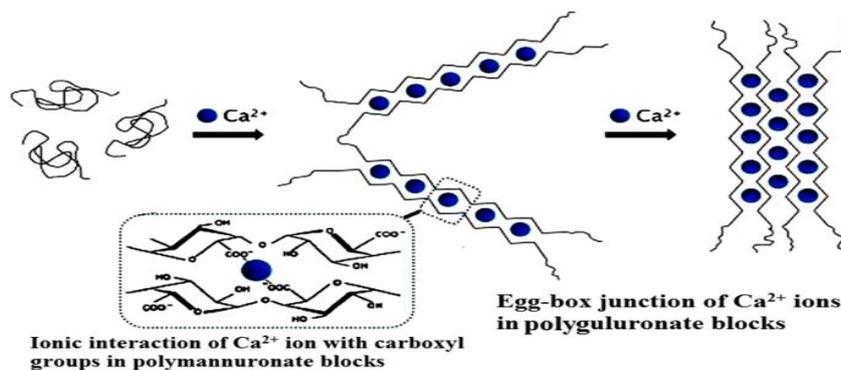


Figure 2.21 : Interactions de liaison entre les ions Ca^{2+} et le groupe $-\text{COO}-$ dans les perles d'alginate de calcium

Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs00289-018-2557-x&psig=AOvVaw3TMDfe7kDbhFthQfmo3Q84&ust=1620131335390000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCPC72NbBrfACFQAAAAAdAAAAABAF> consultée le 03/05/2021 à 14 :18h

6.1.2.3. Comportement rhéologique

Les alginate ont généralement un comportement quasi newtonien, bien que des écarts puissent être observés en fonction de plusieurs facteurs, notamment le type de d'alginate, la concentration de la solution, la composition chimique de l'alginate et le poids moléculaire moyen (Carturan et al, 2006).

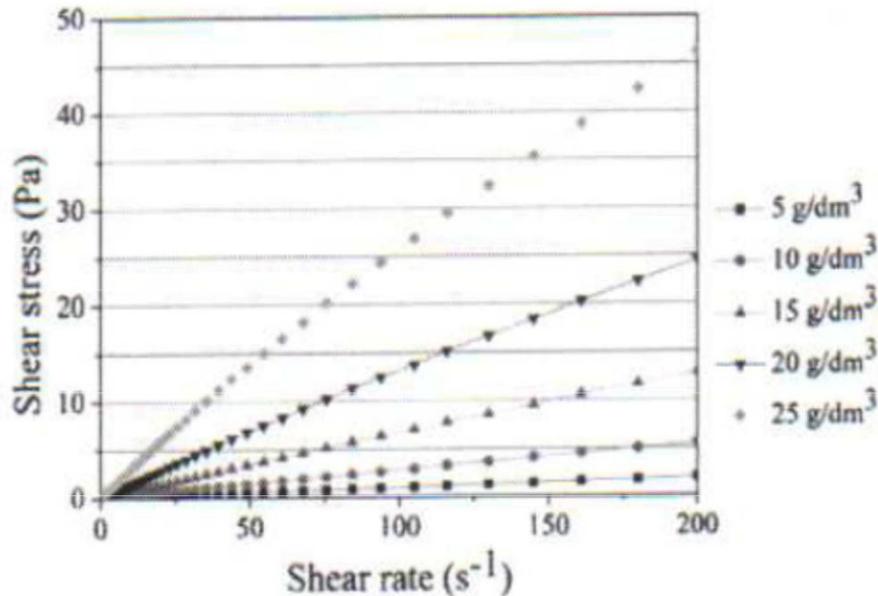
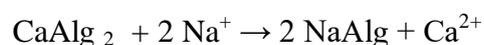


Figure 2.22 : Rheogramme contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement pour des solutions d'alginate de sodium à différentes concentrations

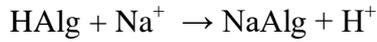
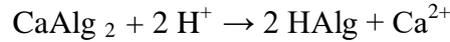
Source : <https://www.google.com/url?sa=i&url=http%3A%2F%2Flibrary.univ-boumerdes.dz%3A8080%2Fjspui%2Fbitstream%2F123456789%2F1364%2F1%2FMOKRANI%2520NADIR.pdf&psig=AOvVaw1ZQBuGhzazrf0gAca8VnaZ&ust=1619962748257000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCMDvpMDAqPACFOAAAAAdAAAAAABAD> consultée le 03/05/2021 à 19 :08h

6.2. Procédé d'extraction de l'alginate

Dans les algues brunes, l'acide alginique est présent principalement sous la forme du sel de calcium de l'acide alginique, bien que des sels de magnésium, de potassium et de sodium puissent également être présents. Le premier objectif du processus d'extraction est de transformer les sels insolubles de calcium et de magnésium en alginate de sodium soluble. Si les algues sont traitées avec un alcali, le processus nécessaire à l'extraction est un échange d'ions (Bashford et al, 1950).



Tandis que, plusieurs auteurs ont établi que le traitement des matières premières avec un acide minéral (soufre ou chlorhydrique) améliore l'extraction (Haug, 1964 ; Secconi, 1967 ; Myklestad, 1968 ; Hernandez- Carmona et al, 1992).



Dans l'industrie, il existe deux types de protocoles traditionnellement utilisés pour l'extraction de l'alginate, la méthode dite directe et la méthode dite indirecte. Tous deux utilisent le principe d'un prétraitement acide suivi d'une extraction alcaline. C'est la méthode de sédimentation alors utilisée qui distingue la méthode directe de la méthode indirecte. Le choix de l'un ou de l'autre porte sur les types d'algues traitées (Merakchi, 2019).

6.2.1. Préparation de la matière première

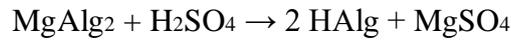
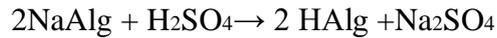
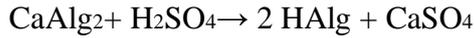
Les algues, fraîches ou conservées dans une solution de formol, sont coupées en tronçons de 20 à 30 cm de long. Si les thalles sont conservés au sec, il est préférable de les réhumidifier dans une solution de formol à 5 ou 6%. Cette sécheresse se produit facilement avec le varech. La fragmentation permet une meilleure action des composants chimiques à appliquer et facilite le transport par pompage (Perez et al, 1992).

6.2.2. Formation de l'alginate

L'alginate se trouve dans les cellules de l'algue sous forme de sels de sodium, de calcium et de magnésium. Les alginates de calcium et de magnésium étant insolubles, les étapes de lixiviation et de carbonatation décrites ci-dessous permettent de les transformer en sels de sodium hydrosolubles (Vauchel, 2007).

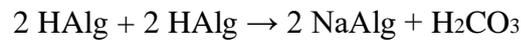
6.2.3. Lixiviation (ou acidification)

Les algues sont immergées dans une solution d'acide sulfurique à environ 0,2N durant 30 min à 4h selon le type, à une température comprise entre 20 et 35°C. Le calcium et le magnésium quittent l'acide alginique respectivement sous forme de sulfate de calcium et de magnésium avec les eaux de rinçage. Deux à trois rinçages à l'eau douce sont nécessaires (Perez et al, 1992).



6.2.4. Carbonatation

Les algues sont plongées dans une solution de carbonate de sodium à 4%. L'acide alginique insoluble présent dans les cellules algales réagit avec le carbonate de sodium pour former l'alginate de sodium soluble, qui passe dans la phase aqueuse. A l'issue de ce procédé, on obtient un "jus de carbonatation": la matière d'algues est décomposée en particules en suspension dans la solution d'alginate de sodium (Merakchi, 2019).



6.2.5. Flottation et filtration

Le but est de séparer la solution d'alginate de sodium des particules d'algues en suspension. En théorie, la séparation peut se faire par simple filtration. En fait, les particules de cellulose d'algues en suspension et d'autres composés insolubles sont si fines et mucilagineuses qu'elles obstruent rapidement les filtres. Dans l'industrie, l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonisation dilué) est souvent utilisée suivie d'une flottation. En laboratoire, la centrifugation est souvent utilisée (Loucif, 2018).

6.2.6. Précipitation de l'acide alginique

L'acide alginique est précipité en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution d'alginate de sodium de sorte que le pH soit inférieur à 2. L'excès de carbonate de sodium restant dans la solution se décompose avec la libération de dioxyde de carbone qui est pris dans les fibres d'acide alginique dans la formation et en remontant à la surface: il se forme une "mousse" d'acide alginique qui s'épaissit progressivement et précipite (Vauchel, 2007).

6.2.7. Déshydratation

On utilise un filtre-presse: l'acide alginique est poussé contre une paroi percée de trous très fins permettant l'écoulement de l'eau. A la sortie de la presse, l'acide alginique contient 25 % de matière solide (Goujon, 2004).

6.3. Application de l'alginate de sodium

Les besoins de l'industrie en acide alginique semblent en voie d'accroissement en raison de la multiplicité des usages industriels de ce produit. Les plus importantes de ces utilisations se trouvent résumées dans le tableau II.04.

Tableau 2.4. Répartition de la production mondiale des alginates (en tonnage) entre les différents secteurs industriels et exemples d'applications (Gayral et Cosson, 1973).

Application	Rôle de l'alginate
Industrie textile (50%)	Epaississant pour les pâtes d'impression, Epaississant et stabilisateur des teintures, Agent d'imperméabilisation, Agent plastifiant et filmogène.
Industrie agroalimentaire (30%) codes E401 à E405	Epaississant, texturant, conservateur, dans de nombreux produits : confitures, jus de fruits, sauces (moutarde, mayonnaise), potages, produits laitiers, stabilisateur dans les crèmes glacées (empêche la formation de cristaux).
Industrie du papier (5%)	Agglomérant pour les fibres, apprêt de surface, Epaississant et stabilisant dans les colles, Maintien des pigments en suspension.
Industrie pharmaceutique (5%)	Stabilisateur d'émulsions, agglomérant dans les comprimés, épaississant et hémostatique dans les pommades, pansements, mèches nasales, Gélifiant dans les pâtes à empreinte dentaire.
Divers (10%)	Epaississant dans les produits de beauté et pâtes à dentifrice, stabilisateur pour les peintures et vernis, Flocculant en traitement des eaux, Agglomérant pour les électrodes de soudure, Agent absorbant dans les couches pour bébé.

7. Conclusion

Les polymères biodégradables ont fait l'objet d'une attention accrue au cours des dernières décennies en raison de leurs applications potentielles dans les domaines liés à la protection de l'environnement et au maintien de la santé physique. À l'heure actuelle, seuls quelques groupes des biopolymères mentionnés ont une importance commerciale. La raison principale est leur niveau de prix, qui n'est pas encore compétitif. L'avenir de chaque biopolymère dépend non seulement de sa compétitivité mais aussi de la capacité de la société à le payer. Les perspectives de développement dans le domaine des matériaux biopolymères sont prometteuses.

Chapitre 3
Matériels et
méthodes

1. Récolte des algues

1.1. Période de récolte

Deux campagnes d'échantillonnages ont été effectuées entre mars et mai 2021. La première a été réalisée le 24 mars 2021 à la plage de Mkhalled et le port de Honaine, le temps était ensoleillé et clair, la mer était peu agitée. La deuxième sortie a été effectuée le 21 mai 2021 à la plage d'Ouardania, le temps était ensoleillé et la mer était calme.



Figure 3.1 : photo de la plage Mkhalled



Figure 3.2 : photo de la plage Ouardania

1.2. Méthode de récolte

Après la récolte faite par arrachage et ramassage à la main et parfois à l'aide d'un couteau lorsque l'algue est fortement fixée aux rochers ou encore ramassée directement dans le cas où l'échantillon a été rejeté en épave. Sur place on met l'ensemble des algues de grande taille dans des bidons en plastique. Les algues particulièrement petites sont isolées dans des petits flacons en présence de petite quantité d'eau de mer formolée dans le but de respecter les conditions écologiques qui doivent être obligatoirement comparables à celles de la mer en ayant soins de noter sur un carnet réservé à cet usage les renseignements qui permettent de retrouver avec traçabilité l'origine du contenu de chaque sac (Benyahia et Dadouche, 2019).



Figure 3.3 : photographie pendant le ramassage des algues à la plage de Honaine

2. Séchage des algues

Après la récolte, les échantillons sont nettoyés par lavage avec de l'eau du robinet puis à l'eau distillée pour éliminer les débris, le sable, les nématodes et toutes autres matières suspendues. Les échantillons sont alors séchés naturellement dans une chambre à l'abri de la lumière et de l'humidité durant huit à dix jours.



Figure 3.4 : les algues à l'état frais



Figure 3.5 : différent types d'algues avant séchage



Figure 3.6 : différent types d'algues après séchage

3. Composition chimique des algues

La composition biochimique des macroalgues varie en fonction de l'espèce, de la saison, des conditions de croissance et du stress (Kaimoussi et al, 2004; Ortiz et al, 2006 ; Julie, 2010). Les algues sont généralement constituées de protéines, une petite quantité de matières grasses par rapport à un pourcentage élevé de glucides, qui se présentent principalement sous forme de polysaccharides tels que l'alginate, le carraghénane et l'ulvane (Julie, 2010).

Polysaccharides

Les algues constituent des sources importantes de polysaccharides de 32 à 74%, ayant des structures variées et originales, différentes des fibres des végétaux terrestres (Lahaye, 1991 ; Leclerc et Floc'h, 2010 ; Zitouni, 2015). Les plus importants polysaccharides algaux sont: les ulvanes chez les algues vertes (Chlorophycée), les alginates, les fucoidanes et les laminarines chez les algues brunes (Phéophycée) et les galactanes, les carraghénanes, les xylomannanes et les porphyranes chez les algues rouges (Rhodophycée) (Pujol *et al*, 2002).

Lipides

La teneur lipidique est très faible et varie de 1-5% de la matière sèche (Person 2010). Du point de vue qualitatif, les lipides des algues diffèrent de ceux des végétaux terrestres. Ils présentent une proportion en acides gras essentiels supérieure et les acides gras insaturés sont prédominants (Darcy-vrillon, 1993). Les algues vertes ont une teneur en acide oléique (C18:1)

et en acide α -linoléique (C18:3 ω 3). Les algues rouges contiennent des taux élevés d'acides gras polyinsaturés à 20 carbones. Quant aux algues brunes, elles ont une distribution en acides gras comparable à celle des algues rouges (Darcy-Vrillon, 1993).

Protéines

La teneur en protéines des algues marines est variable de phylum à phylum. Généralement, la fraction protéique la plus élevée est enregistrée chez les algues vertes et rouges (10-47% de matière sèche), alors qu'elle est généralement petite chez les algues brunes (5-24% MS) (Fleurence, 1999 ; Matanjun *et al* 2009). Certaines espèces d'algues rouges telles que *Porphyra* sp. commercialement cultivée possèdent une fraction protéique qui s'étend de 30 à 50% (Mohamed *et al*, 2012). Les protéines trouvées dans les algues contiennent tous les acides aminés essentiels.

Tableau 3.1. Composition en acide aminés totaux chez *Ulva lactuca* (Taboada C. 2009 et Shuuluka D. 2013)

Acide aminé	g d'A.A/100 g protéine (Shuuluka D. 2013)	g d'A.A/ Kg protéine (Taboada C. 2009)
Isoleucine	3.1±0.2	37.21
Leucine	5.2±0.2	66.34
Lysine	3.7±0.3	34.85
Méthionine	1.5±0.2	20.34
Cystéine	1.1±0.1	9.99
Phénylalanine	3.3±0.2	47.83
Tyrosine	2.2±0.2	37.83
Threonine	5.0±0.3	31.66
Valine	5.6±0.4	45.40
Histidine	1.4±0.2	16.21
Acide Aspartique	13.0±1.1	76.32
Acide Glutamique	9.4±1.0	97.92
Proline	3±0.4	24.30
Serine	6.1±0.8	33.96
Glycine	7.8±0.2	49.82
Alanine	12.3±0.7	60.50

Minéraux

Les algues puisent dans la mer une richesse incomparable d'éléments minéraux très variés dont la teneur varie entre 8 et 40% (Viguerie *et al*, 2002 ; MacArtain *et al*, 2007; Mabeau et Fleurence, 1993). Les algues brunes, vertes et rouges ont des quantités équivalentes en matières minérales totales. Cependant, les algues vertes en ont un taux un peu inférieur par rapport aux deux autres catégories d'algues qui possèdent un contenu très élevé en minéraux (15-36% d'algues séchées) (Person, 2010). La plupart des macroalgues ont des teneurs élevées en macroéléments tels que le sodium, le magnésium, le potassium, le calcium, le phosphore, le chlore, le soufre, ainsi qu'une grande variété d'oligoéléments. Parmi lesquels : de l'iode, du zinc, du fer, de l'aluminium, du manganèse, du nickel, du sélénium, du cuivre, du molybdène, du fluor, du bore, du cobalt (Hortense, 2011).

vitamines

Les travaux concernant les teneurs en vitamines de différentes algues marines sont peu nombreux. Schiewer en 1970 et Marfaig en 2004, ont mené des études sur les proportions vitaminiques de plusieurs algues, ils ont démontré des différences non significatives entre les trois groupes d'algues (brunes, vertes et rouges). Les principales vitamines sont :

- Vitamine B12 : Les algues contiennent une proportion non négligeable en vitamine B12, contrairement aux plantes terrestres qui en sont complètement dépourvues.
- Vitamine C : La vitamine C est présente en quantités importantes dans certaines algues vertes et brunes, à des taux variant entre (500 et 3000mg/Kg sec) alors que les algues rouges ont des teneurs en vitamine C de l'ordre de (100 à 800 mg/Kg sec).
- Vitamine E : Les algues brunes sont plus riches en vitamine E que les algues vertes et rouges.

4. Broyage des algues

Après le séchage, il est possible de broyer les algues pour réduire leur taille afin de faciliter le transport et l'entreposage. Le broyage permet aussi d'améliorer les rendements d'extraction des biomolécules par les solvants. Les algues sont broyées à l'état sec à l'aide de hachoir multi-fonction bol en verre jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Ensuite, stocké les échantillons dans des bouteilles en plastique.



Figure 3.7 : Broyage des algues à l'aide de hachoir multi-fonction bol en verre



Figure 3.8 : Lesalgues en poudre

5. Méthodes d'extraction du bioplastique à partir d'algues marines

Les bioplastiques issus d'algues marines seraient plus résistants aux micro-ondes, moins fragiles et plus durables. Le composant des algues marines utilisé dans la fabrication des bioplastiques est constitué de polysaccharides. Les algues sont systématiquement ramassées, rapidement séchées puis mises en balles afin de préserver leur qualité et leur fraîcheur (Gadeet al. 2013).

5.1. Méthode opératoire

5.1.1. Élimination des impuretés : Les algues séchées sont broyées mécaniquement et tamisées afin d'éliminer les impuretés telles que le sable et le sel, puis elles sont soumises à un lavage intensif afin de garantir une qualité supplémentaire.

5.1.2. Processus d'extraction à chaud : Les algues subissent un processus d'extraction à chaud pour séparer les polysaccharides, qui est un processus de clarification en deux étapes.

a) Centrifugation : Tout d'abord, le mélange de polysaccharides dissous est centrifugé pour éliminer les particules cellulosiques denses, filtré pour éliminer les particules plus petites et ensuite, la solution est concentrée par évaporation pour éliminer l'eau.

b) Récupération des polysaccharides : Les polysaccharides sont ensuite récupérés par l'une des deux méthodes de traitement.

1) Une solution de chlorure de potassium est ajoutée à la solution concentrée de polysaccharides pour augmenter la température de gélification afin que le filtrat se gélifie immédiatement. Le gel est ensuite congelé et comprimé pour éliminer l'excès d'eau.

2) Dans une autre méthode, la solution concentrée est précipitée dans l'alcool isopropylique et comme les polysaccharides sont insolubles dans l'alcool, le filtrat se transforme en un coagulum de polysaccharides, d'alcool et d'eau.

Le coagulum est comprimé pour éliminer l'excès de liquide et séché sous vide pour éliminer complètement l'alcool. Le séchage est achevé sur un séchoir à bande et est mélangé pour obtenir un produit fini répondant à des spécifications précises.

6. Protocole expérimentale

Nous avons effectué plusieurs essais afin de créer un film polymère à partir d'algues en utilisant un procédé analogue à celui utilisé pour les polymères à base d'amidon de maïs. Un bioplastique est un biopolymère plastique fabriqué à partir de matières premières naturelles et renouvelables telle que les algues.

6.1. Produits

- 2,5 g de poudre d'algues
- Eau distillée
- 2 ml glycérol

- 3ml HCl 0,1M
- 1 à 3 ml NaOH 0,1M

6.2. Matériels et équipements de laboratoire

- 2 petits cristallisoirs et 1 grand cristallisoir
- Un broyeur professionnel (Retsch RM 100)
- Un bécher
- Un erlenmeyer de 100 ml
- Un balance de précision (10-1 g) de marque KERN
- Un barreau magnétique
- Une étuve (90-100°C)
- Une éprouvette graduée
- Une micropipette pour le NaOH (3 ml) et pour le HCl (3 ml)
- Une baguette en verre
- Agitateur magnétique chauffant
- Un thermomètre (110°C)

6.3. Mode opératoire

- Remplir à 1/3 environ le bécher d'eau distillée, le mettre chauffer (jusqu'à ébullition) sur la plaque chauffante. Il servira de bain marie.
- Peser (directement dans l'erlenmeyer de 100 ml) 2,5 g de poudre d'algues.
- Ajouter dans l'erlenmeyer 2 mL de glycérol incolore.
- Ajouter enfin 20 ml d'eau distillée et 3 ml d'HCl 0,1M.
- Mélanger à l'aide de la baguette en verre.
- Mettre le barreau magnétique dans la solution.
- Fixer le thermomètre pour relever la température.
- Faire chauffer à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Surveiller la température avec le thermomètre. Quand la température est de 100°C, continuer le chauffage et l'agitation encore pendant 30 minutes.
- Ajouter de 1 à 3 mL de NaOH 0,1M suivant la viscosité obtenue après le chauffage.
- NaOH sert à diminuer la viscosité

- Sans se brûler, verser le mélange sur le cristalliseur et laisser sécher à l'étuve 90-100°C pendant 1h.
- Retirer le cristalliseur de l'étuve lorsque les bords sont secs mais que le centre est encore gélatineux, puis laissez- le sécher à l'air libre sur la pailleasse.

Tableau 3.2. Différentes quantités d'algues et de produits utilisés pour la synthèse des bioplastiques à base de deux types d'algues

Algues	Broyage	Séchage (h) à 100°C	Masse d'algues (g)	V(HCl)	V(Glycérol)	V(NaOH)	V(eau distillé)
Chlorophycées	Broyeur maison	–	2,5	3 ml	2 ml	1 à 3 ml	20 ml
		–	5	6 ml	4 ml	2 à 6 ml	40 ml
		–	7,5	9 ml	6 ml	3 à 9 ml	60 ml
		–	10	12 ml	8 ml	4 à 12 ml	80 ml
	Broyeur professionnel	3h	10	12 ml	8 ml	4 à 12 ml	80 ml
Phéophycées	Broyeur maison	–	2,5	3 ml	2 ml	1 à 3 ml	20 ml
	Broyeur professionnel	3h	10	12 ml	8 ml	4 à 12 ml	80 ml

Chapitre 4

Résultats et

Discussions

1. Choix des algues

Pour cette étude, le choix des algues s'est basé sur 3 stations d'échantillonnage : Ouardania, Mkhaled et Honaine en raison de la richesse et la disponibilité de ces algues dans ces régions.

Tableau 4.1. Rendement des bioplastiques obtenus à partir de deux types d'algues

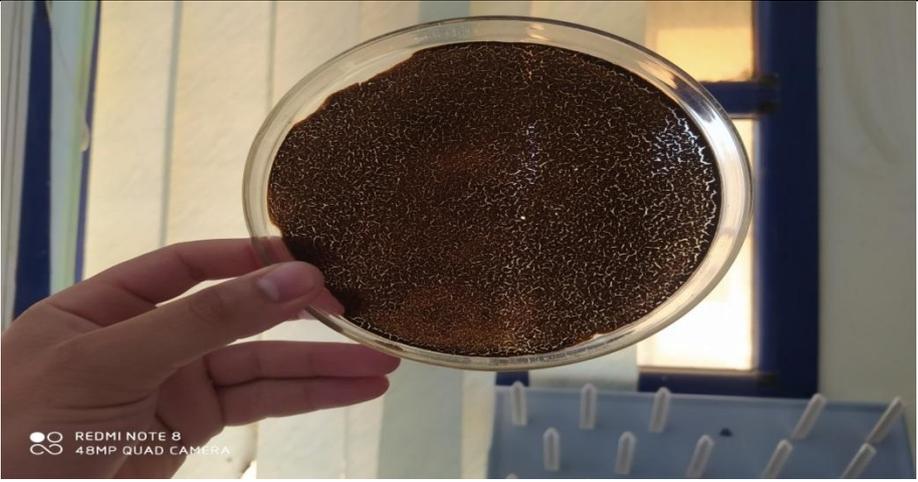
Algues	Quantité utilisée	Quantité de bioplastique (g)	Rendement (%)
Chlorophycées	9,5	6,8	71%
	18	11,57	64%
	26,5	18,10	68%
	35	23,8	68%
	35	23,47	67%
Phéophycées	9,5	4	42%
	35	18,39	52%

Tableau 4.2. Photographie des bioplastiques obtenus à partir des chlorophycées

Algues	Quantité d'algues (g)	Séchage (h) à 100°C	Photos
Chlorophycées	2,5	-	
	5	-	
	7,5	-	
	10	-	



Tableau 4.3. Photographie des bioplastiques obtenus à partir des phéophycées

Algues	Quantité d'algues (g)	Séchage (h) à 100°C	Photos
Phéophycées	2,5	—	
	10	3h	

Après avoir terminé les essais en laboratoire d'extraction de bioplastiques à l'aide de deux types d'algues, nous avons calculé le rendement dans les deux types, et après les avoir comparés, nous avons finalement conclu que la qualité et la quantité de bioplastiques dans les algues vertes sont meilleures que les algues brunes.

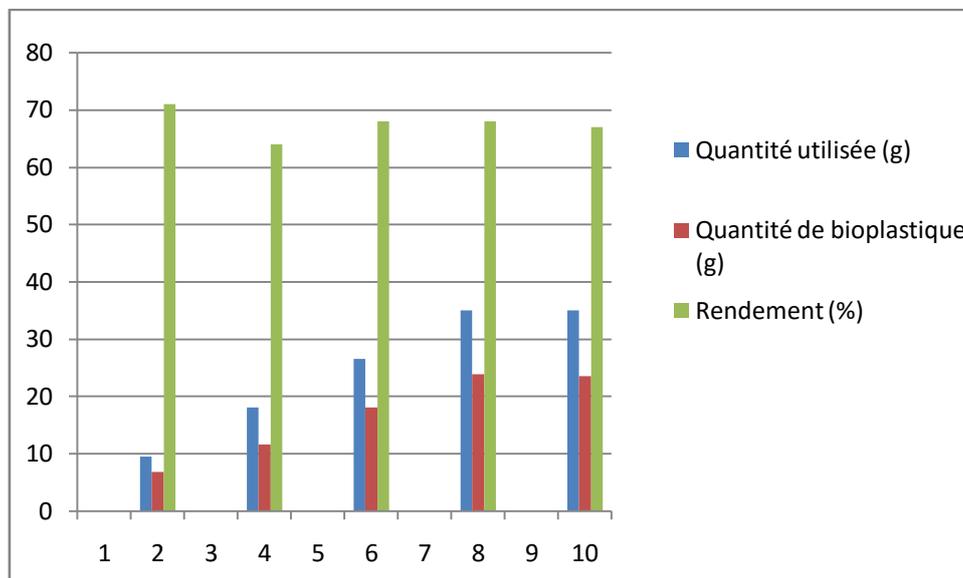


Figure 4.1 : Histogramme explique la relation entre la quantité utilisée, la quantité de bioplastique et le rendement chez les chlorophycées.

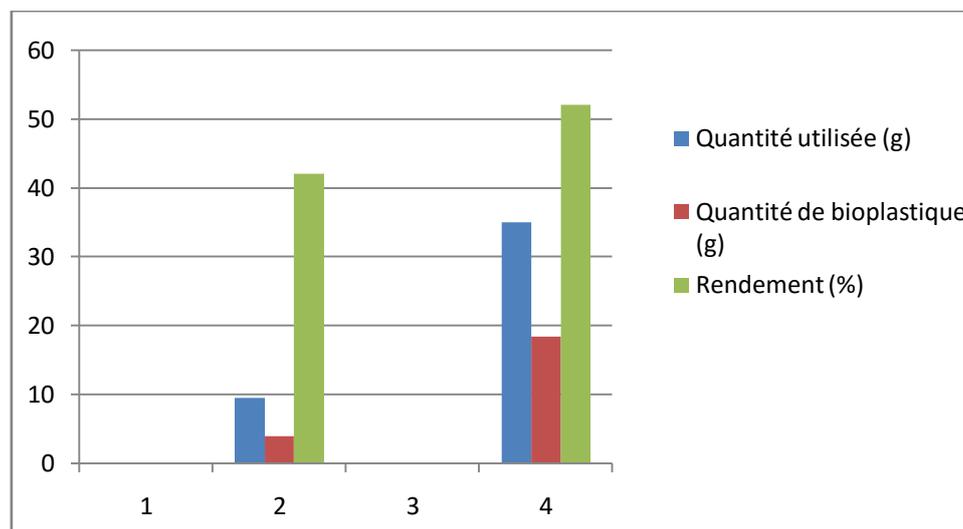


Figure 4.2 : Histogramme explique la relation entre la quantité utilisée, la quantité de bioplastique et le rendement chez les pélophytes

L'obtention du bioplastique est basée sur le mélange d'une quantité de poudre d'algues avec l'acide chlorhydrique (HCl), le glycérol et le NaOH

En ce qui concerne les algues vertes, nous avons fait cinq expériences, de sorte que dans chaque expérience, nous avons modifié la quantité utilisée et malaxée en modifiant la quantité de poudre et les volumes de réactifs utilisés.

Les films obtenus par ce procédé, sont plus ou moins souples et étirables, mais tous sont fins, colorés et de texture hétérogène. Les biopolymères d'alginate vertes, présentés dans le tableau 4.2, sont fragiles, verdâtres, lisses, souples et flexibles, tandis que les biopolymères d'alginate brunes, présentés dans le tableau 4.3, sont dures, cassantes, brunâtres.

A partir de ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons affirmer que la synthèse du bioplastique produit par les algues vertes est importante par rapport à la synthèse du bioplastique produit par les algues brunes. Nous avons fait les mêmes expériences, mais la quantité de plastique extraite était faible par rapport aux algues vertes.

Conclusion

Le procédé de synthèse de biopolymères, à partir d'algues, reste encore confidentiel. Ainsi, nous avons expérimenté la production d'un biopolymère à partir des macromolécules extraites par actions cumulées des traitements thermique et mécaniques. La composition de ce biopolymère reste inconnue, la composition en macromolécules polymérisables non maîtrisée par faute de pouvoir faire les analyses nécessaires et donc la formulation reste hasardeuse.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Depuis plusieurs années, des recherches sont menées pour valoriser ces algues responsables de marées vertes gigantesques qui défigurent le littoral et nous incommode.

Ces algues offrent en fait un large potentiel tant par la diversité de leurs constituants, par leur remarquable capacité d'adaptation et leur robustesse que par leur abondance et la réserve inépuisable en biomasse qu'elles représentent. De plus, leur culture est très aisée et leur croissance excessivement rapide (153T/ha/an pour l'*ulva armoricana*).

Dans ce travail, nous nous sommes fixé comme objectifs de fabriquer du bioplastique biodégradable à base d'algues, et de tester sa biodégradabilité.

Finalement, il nous a été possible de fabriquer du plastique biodégradable, mais de faible résistance pour être utilisé à des fins commerciales. Qu'à cela ne tienne, nous nous réjouissons de l'aboutissement de sa fabrication dans le sens que ce type de plastique contribue largement à la protection de l'environnement.

Nous regrettons quand même que le manque de temps nous ait été un facteur nuisible dans la mesure où un de nos objectifs n'a pas été atteint, celui consistant à tester la biodégradabilité de notre plastique.

Ainsi, nous suggérons donc que cette étude puisse être poursuivie dans le but d'améliorer la résistance du bioplastique mais aussi de tester sa biodégradabilité en produisant du biogaz. Ce qui serait très intéressant du point de vue environnemental mais et surtout énergétique.

Enfin, la population doit être sensibilisée à l'importance économique et environnementale du plastique issu des algues, ainsi l'Etat algérien doit encourager ce type de projet qui vise directement la préservation de l'écosystème et l'indépendance de l'économie actuelle des industries pétrochimiques indirectement.

Références bibliographiques

Agoun, O., Lounis, S. (2011), *Aspects physiologiques et biologiques des algues rouges*. Mémoire de Master. Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

Al-Burtamani, S.K.S, Fatope, M.O., Marwah, R.G., Onifade, A.K., Al-Saidi, S.H., 2005. Chemical composition, antibacterial and antifungal activities of the essential oil of *Haplophyllum tuberculatum* from Oman. *Journal of Ethno pharmacology*. 96, 107-112.

Ali Mohad, A. et Amaouche, N. (2018). *Etat de connaissances des Fucales de la région de Bejaia (Est d'Algérie)*, Biodiversité et Sécurité Alimentaire, Université A. MIRA – Bejaia.

Allouache AH, Mebtouche A. (1998). Contribution à l'étude de la flore algale de la côte Ouest de Bejaia. Mémoire de D.E.S en Biologie Végétale. Université de Bejaia. 37p.

Anonyme 2, 2012. FAO. Service d'informations et de Statistiques de la FAO – consulté le 23/02/2012. *Etat des Pêches Maritimes et de l'Aquaculture Mondiale 2012 – (The State of World Fisheries and Aquaculture (2012))*. Département Pêche et Aquaculture de la FAO – Nations-Unies, Rome, 196 p.

Anonyme5, 2018, Les algues marines : nouvelle potentialité (PDF Download Available). https://www.researchgate.net/publication/261070779_Les_algues_marines_nouvelle_potentialite_economique_pour_le_Maroc_Quelle_strategie_biotechnologique. [accessed May 23 2018].

Antoine, K.Z., Hussain, H., Dongo, E., Kouam, S.F., Schultz, B., Krohn, K., 2010. Cameroonamide A: a new ceramide from *Helichrysum cameroonense*. *Journal of Asian Natural Products Research*. 12, 629-633.

Aquilera J.M., Stanley D.W., *Microstructural principles of food processing and engineering*, Springer: Aspen, Germany; 1999. p. 99-103.

Arasaki, A., & Arasaki, T., 1983. Low calories, high nutrition. Vegetables from the sea to help you look and feel better. Arasaki, T., & Arasaki, S. (Eds.). Japan, Tokyo, Japan Publications Inc., p. 39-42.

- Aresta, M., Dibenedetto, A., Barberio, G., 2005. Utilization of macro-algae for enhanced CO₂ fixation and biofuels production: Development of a computing software for an LCA study. *Fuel Processing Technology*. 86, 1679-1693.
- Armano, H., & Noda, H., 1992. Proteins of protoplasts from several seaweeds. *Nippon Suisan Gakkaishi*. 58, 291-299.
- Armbrust, E.V., 2009. The life of diatoms in the world's oceans. *Nature*. 459, 185-192.
- Auras R., Harte B., Selke S. (2004). An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 4, p. 835–864.
- Bashford L.A., R.S. Thomas & F.N. Woodman.(1950). Manufacture from brown marine algae. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 69, 337-343.
- Becker, E.W., 1994. Microalgae biotechnology and microbiology. In: Baddiley, J., Carey, N.H., Higgins, I.J. (Eds.) *Cambridge Studies in Biotechnology*, vol. 10. United Kingdom, Cambridge, Cambridge University Press, 304 p.
- Benaouda, D. Y. (2016). *Synthèse et caractérisation des bases de Schiff greffées sur le chitosane*. Mémoire de Master. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Bigogno, C., & Khozin-Goldberg, I., 2002. Accumulation of arachidonic acid-rich triacylglycerols in the micro-alga *Parietochloris incisa* (Trebuxiophyceae, Chlorophyta). *Phytochemistry*. 60, 135-143.
- Boudjella, S., Lahrech, N.H. (2016), *Valorisation du déchet de pomme de terre pour la préparation de films plastiques biodégradables à base d'amidon*. Mémoire de Master. Université de Blida 1.
- Boudouresque, C.F., Meinesz, A. et Verlaque, M. (1992). Guide des algues des mers d'Europe. *Ed. Delacaux et Niestlé*. France. 23p.
- Boudouresque M.P, Sérirdi H. (1989). Inventaire des algues marines benthiques d'Algérie. GIS Posidonie publ. Marseille, Fr., 1-117.

- Bouquet, A.L., 2008. Limitation du développement des macro-algues en marais salé. *In*: Pillet, F. (Eds.). France, Le Château d'Oléron, Publ. Centre Régional d'Expérimentation et d'Application Aquacole, 72 p.
- Braud, J.P., 1998. Simultaneous culture in pilot tanks of the macroalga *Chondrus crispus* and the microalga *Odontella aurita* producing EPA. *In*: IFREMER (Eds.) Marine microorganisms for industry, actes de colloque. France, Plouzané, Editions IFREMER, 21, p. 39-47.
- Bravo L. 1998. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutrition Research* 56:317–33.
- Briassoulis, D. An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. *J. Poly. Environ.* 2004, 12, 65-81.
- Carturan G., Campostrini R., Tognana L., Boninsegna S., Dal Toso R. & Dal Monte R. (2006). Gas-phase silicon alkoxide reactivity vs. Na-alginate droplets for conjugation of alginate and sol-gel technologies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3, 77.
- Castelan, G. (2007). Polymères biodégradables. Techniques de l'ingénieur, Traité BIO 4150.
- Chakraborty, K., Lipton, A.P., Paul Raj, R., Vijayan, K.K., 2010. Antibacterial labdane diterpenoids of *Ulva fasciata Delile* from southwestern coast of the Indian Peninsula. *Food Chemistry*. 119, 1399-1408.
- Chandra, R., Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7), 1273-1335.
- Chen SC., Lu Y. (2004). Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* 56, p. 1621–1633.
- Chevolot, L., Mulloy, B., Ratiskol, J., Foucault, A., Collic-Jouault S., 2001. A disaccharide repeat unit is the major structure in fucoidans from two species of brown algae. *Carbohydrate Research*. 330, 529-535.

- Chioukh M et Moussaoui L. (2005). Contribution à l'étude de la flore algale de la côte Ouest de Bejaia. Mémoire de D.E.U.A en Ecobiologie. Université de Bejaia. 51p.
- Chisti, Y., **2007**. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*. 25, 294-306.
- Chopin, T. (1997). Marine biodiversity monitoring. Protocol for monitoring of seaweeds. Environment Canada, Ecological monitoring and Assessment Network. Ottawa, 40p.
- Chouikhi, A. (2013). Les applications potentielles des macroalgues marines et les activités pharmacologiques de leurs métabolites : Revue. USTHB-FBS-4th International Congress of the Populations & Animal Communities — Dynamics & Biodiversity of the terrestrial & aquatic Ecosystems "CIPCA4" TAGHIT (Bechar) – Algeria.
- Cohen, I. et Neori, A. (1991). *Ulva lactuca* biofilters for marine fishpond effluents I. Ammonia uptake Kinetics and nitrogen content. *Bot. Mar*, 34, 475-482.
- Collic-Jouault, S., Chevolut, L., Helley, D., Ratiskom, J., Bros, A., Siquin, C., Roger, O., Fisher A.M., 2001. Characterization, chemical modifications and in vitro anticoagulant.
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A. (2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *hem. Rev* 107 (2007) 2411.
- Cosgrove, D.J., Growth of the plant cell wall, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2005; 6: 850-861.
- Coughlin, R.W., Deshaies, M.R., Davis, E.M. Chitosan in crab shell wastes purifies electroplating wastewater. *Environ. Prog.* 9, 35 (1990).
- Dabouineau, L., 2004. Un autre regard sur les algues marines. *Le Rôle d'eau*. 118, 1-4.
- Danielo, O., 2005. Un carburant à base d'huile d'algue. *Biofutur*. 255, 33-36.
- Darcy-Vrillon, B., 1993. Nutritional aspects of the developing use of marine macroalgae for the human food industry. *International Journal of Food Science and Nutrition*. 44, S23-S35.
- Demirbas, O., 2010. Use of algae as biofuel sources. *Energy Conversion and Management*. 51, 2738-2749.

- Donati, I., Paoletti, S. (2009). Material Properties of Alginates. (B. H. A. Rehm, Ed.) (Vol. 13). Berlin, Heidelberg: *Springer Berlin Heidelberg*.
- El Kouri, A., Butel-Ponce, V., Assobhei, O., Etahiri, S., 2004. Etude de la variation saisonnière de l'activité antimicrobienne et anti-inflammatoire chez quelques espèces d'algues marines de la côte atlantique marocaine. *Review of Biology and Biotechnology*. 3, 29-36.
- Falciatore, A., D'Alcala, M.R., Croot, P., Bowler, C., 2000. Perception of environmental signals by a marine diatom. *Science*. 288, 2363-2366.
- Faller H. 2011. Les applications et la toxicité des algues marines :132.
- Felt, O., Carrel, A., Baehni, P., Buri, P., Gurny, R., Chitosan as Tear Substitute: A Wetting Agent Endowed with Antimicrobial Efficacy., *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* 16, 261 (2000).
- Fleurence, J., 1999. Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends in Food Science and Technology*. 10, 25-28.
- Fleurence, J., & Guéant, J.L., 1999. Les algues : une nouvelle source de protéines. *Biofutur*. 19, 32-36.
- FOSCARINI, R., PRAKASH, J., (1989). Notes on a visit to the seaweed farms located between Kiuva and Kaba Point, Viti Levu, Fiji. South Pacific Aquaculture Development Project. F.A.O., Suva, Fiji, 8p.
- Galland-Irmouli, A.V., Fleurence, J., Lamghari, R., Luçon, M., Rouxel, C., Barbaroux, O., Bronowicki, J.P., Vuillaume, C., Guéant, J.L., 1999. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 10, 353-359.
- Garon-Lardiere, S. (2004). Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales). *Thèse de Doctorat*. Université de Bretagne Occidentale.

- Garrigue, C. (1989). La culture, la transformation et la commercialisation des algues marines (*compte-rendu de séminaire de Suva, Fidji du 14 au 17 novembre 1989*), vol. N°4, 25 pages.
- Gayral, P., Cosson, J. (1973) Synopsis of biological data on the Laminarian *Laminaria digitata*. *Synop.FAO Pêches*.89.
- Glicksman, M. 1987. Utilization of seaweed hydrocolloids in the food industry. *Hydrobiologia* 151/152: 31–47.
- Glossaire-Ademe. Consulté le 12 mai 2021 à l'adresse <https://www.ademe.fr/glossaire/b>.
- Goujon, I. (2004), *Les Alginates : excipients d'origine marine utilisés dans l'industrie pharmaceutique - Application à la synthèse d'un gel chimique*. These de Doctorat. Université Henri Poincaré - Nancy I.
- Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C., Thom D, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*. 32 (1) (1973) 195–198.
- Gu, JD. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr*.52, p. 69–91.
- Guenet, J.M. (2007). Polymer-solvent molecular compounds, Amsterdam: *Elsevier Science Ltd*, 1st édition, 315 pages.
- Guillaume, P. (2010). *Caractérisation biochimique d'exopolymères d'origine algale du bassin de Marennes-Oléron et étude des propriétés physico-chimiques de surface de micro-organismes impliquées dans leur adhésion*, Thèse de Doctorat, Université De La Rochelle.
- Guist, G.G. et Humm, J.J. (1976). Effect of sewage effluent on growth of *Ulva lactuca* Florida. *Sci*. 39, 267-271.

- Hamed I. OF, Ozogul Y., M. Regenstein J. 2014. Marine Bioactive Compounds and Their Health Benefits: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 14:446-465.
- Hamid Akash, M. S., Rehman, K., Chen, S. (2015). Natural and Synthetic Polymers as Drug Carriers for Delivery of Therapeutic Proteins. *Polymer Reviews*, 55(3), 371–406.
- Hasirci, V., Lewandrowski, K., Gresser, J.D., Wise, D.L., Trantolo, D.J. (2001). Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application. *J. Biotechnol.* 86, p. 135–150.
- Haug, A. (1964). Composition and properties of alginates, *Reports of the Norwegian Institute of Seaweed Research*, 30.123 pages.
- Haug, A., Myklestad, S., Larsen, B., Smidsrød, O. 1967. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. *Acta Chemica Scandinavica* 21: 768–778.
- Haug, A., Larsen, B., Smidsrod, O. 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydrate Research*, 32: 217–225.
- Hayakawa, Y., Hayashi, T., Lee, J.B., Srisomporn, P., Maeda, M., Ozawa, T., Sakuragawa, N., 2000. Inhibition of thrombin by sulfated polysaccharides isolated from green algae. *Biochimica and Biophysica Acta*. 1543, 86-94.
- Hsieh, W.C.; Wada, Y.; Chang, C.P. Fermentation, biodegradation and tensile strength of poly(3- hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) synthesized by *Delfia acidovorans*. *J. Tw. Inst. Chem. Eng.* 2009.
- Ilknur Ak • Cenk O" Z. YO, Zu " Dog " Ru • Tolgo " K., 2015. Effect of sodium acetate and sodium nitrate on biochemical composition of green algae *Ulva rigida*. *Aquaculture International* 23:1–11.
- Indegaard, M., & Minsaas, J., 1991. Animal and human nutrition. *In*: Guiry, M.D., & Blunden, G. (Eds.) *Seaweed resources in Europe. Uses and potential*. United Kingdom, Chichester, John Wiley & Sons, p. 21-64.

- İrkin C. L. E.H. 2014. Chemical composition of *Ulva rigida* C. Agardh from the Çanakkale Strait (Dardanelles), Turkey. *J Black Sea/Mediterranean Environment* 20:114- 121.
- Ito, M., Ban, A., Ishihara, M. (2000). Anti-ulcer Effects of Chitin and Chitosan, Healthy Foods, in Rats. *Jpn. J. Pharmacol.* 82, 218 (2000).
- Ivanova V. SM, Petrova D. . 2013. FATTY ACID COMPOSITION OF BLACK SEA ULVA RIGIDA AND CYSTOSEIRA CRINITA. *Bulgarian Journal of Agricultural Science* 19:42- 47.
- Jacquot, C. (2013), *Vieillessement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study*. These de Doctorat. Université de Lorraine.
- Jaouen, D. (1994). *Chitine, Chitosane et Dérivés*. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France).
- Jarroux, N. (2012). Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Techniques de l'ingénieur, Traité AM 3580.
- John, D.M., 1994. Biodiversity and conservation: an algal perspective. *The Phycologist*. 38, 5-15.
- John, R.P., Anisha, G.S., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., **2011**. Micro and macro algae biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresource Technology*. 102, 186-193.
- Johnson, E. L., Peniston, Q.P., Utilization of shell fish waste for chitin, chitosan, in R.E. Martin, G. J. Flick, C.E. Hebard, D.R. Ward, (Ed.) *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products*, AVI Publishing Co, Westport, CT. USA (1982).
- Joshi, J. R., Patel R. P. (2012). Role of biodegradable polymers in drug delivery, *Int J Curr Pharm Res*, Vol. 4. Issue 4, 74-81.
- Juan, M. R, Paula V. M. (2016). *Biopolymers for medical applications*, France, 1st edition, ISBN: 9781498744973, 372 pages.

- Juzwa, M.; Jedlinski, Z. Novel synthesis of poly(3-hydroxybutyrate). *Macromolecules* 2006, 39, 4627-4630.
- Kadari-Méziane Y. (1994). Contribution à l'étude de l'impact de la pollution sur la distribution - spatio-temporelle des peuplements phytobenthiques dans la Baie de Bou Ismail. Thèse de Magister. ENS Alger 226p.
- Kaimoussi, A., Mouzdahir, A., Saih, A., 2004. Variations saisonnières des teneurs en métaux (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l' algue *Ulva lactuca* prélevée au niveaux de littoral de la ville d' El Jadida (Maroc), biologie et pathologie végétales/plant biology and pathology, C.R.
- Katchalsky A., Cooper R.E., Upadhyay J., Wassermann A, Counter-ion fixation in alginates. *J. Chem. Soc.* (1961) 5198.
- Katoh, K., Shibayama, M., Tanabe, T., Yamauchi, K. (2004), Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films. *Biomaterials* 25(12):2265–2272.
- Kim, M.N.; Lee, A.R.; Yoon, J.S.; Chin, I.J. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), skygreen and mater-Bi by fungi isolated from soils. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 1677.
- Kim M. JDJ, Giraud T.J.,. 1996. Seasonal variations of triacylglycerols and fatty acids in *Fucus serratus*. *Phytochemistry Reviews* 43:49–55.
- Koga, D., in: R. Chen, H. C. Chen (Eds.), Chitin enzymology-chitinase, *Adv. Chitin Sci.* 3, 16 (1998).
- Ktari, L., Ismail-Ben Ali, A., Ben Redjem, Y., Langar, H., El Bour, M., 2010. Antifouling activity and chemical investigation of the brown alga *Dictyota fasciola* (Dictyotales) from Tunisian coast. *Cahiers de Biologie Marine.* 51, 109-115.
- Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma IK., Mattiason B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Ind. Crop Prod.* 16, p. 155–172.

- Kumar, R., Muzzarelli, M.N.V., Muzzarelli, R.A.A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H. Domb, A.J., Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chem. Rev.* 2004, 104, 6017–6084.
- Laguerre, M., Lecomte, J., Villeneuve, P. “Evaluation of the Ability of Antioxidants to Counteract Lipid Oxidation: Existing Methods, New Trends and Challenges. *Progress in Lipid Research*, Vol. 46, No. 5, 2007, pp. 244-282.
- Lahaye M. RB, Baumberg S., Qumener B., Axelos M. 1995. Natural Decoloration, ComDosition and Increase in Dietary Fibre & tent of an Edible Marine Algae, *UZva rigida* (Chlorophyta), Grown under Different Nitrogen Conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 68:99-104.
- Lahaye, M. (1991). Marine algae as source of fibers: determination of soluble and insoluble dietary fibre content in some “sea-vegetables”. *Journal Sciences Food Agricol*, 54, 587-94.
- Lahaye, M., 2001. Developments on gelling algal galactans, their structure and physico-chemistry. *Journal of Applied Phycology*. 13, 173-184.
- Lenz R.W. (1993) Biodegradable polymers. In: Langer R.S., Peppas N.A. (eds) *Biopolymers I. Advances in Polymer Science*, vol. 107. Springer, Berlin, Heidelberg, 1-40.
- Lieder, R., Darai, M., Orlygsson, G., Sigurjonsson, O. (2013), Solution casting of chitosan membranes for in vitro evaluation of bioactivity. *Biol. Proc. Online*, 15(1):11.
- Liu, J.W., Zhao, Q., Wan, C.X. (2001). Research progresses on degradation mechanism in vivo and medical applications of polylactic acid. *Space Med. Eng.* 14 (4), p. 308–312.
- Liu, X., Sun, Q., Wang, H., Zhang, L., Wang, J.Y. (2005). Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. *Biomaterials* 26, p. 109–115.
- Loucif, K. (2018), *Études chimique et biologique de l’alginate de sodium oxydé par l’hypochlorite de sodium ou conjugué à la gélatine à travers la réaction de Maillard*. These de Doctorat. Université Ferhat Abbas –Setif-1.

- Lu Y, Weng L, Zhang L, Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3):1046–1051.
- Mabeau, S. et Fleurence, J. (1993). Seaweed in food products: Biochemical and nutritional aspects. *Trends Food Sci Tech.* 4, 103-107.
- Mac Artain, P., Gill, C.I.R., Brooks, M., Campbell, R., Rowland, I.R., 2007. Nutritional Value of Edible Seaweeds. 535–543.
- Maharana, T.; Mohanty, B.; Negi, Y.S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progr. Polym. Sci.* 2009, 34, 99-124.
- Mao, W., Zang, X., Li, Y., Zhang, H., 2005. Sulfated polysaccharides from marine green algae *Ulva conglobata* and their anticoagulant activity. *Journal of Applied Phycology.* 18, 9-14.
- Marfaing, H., & Lerat, Y., **2007**. Les algues ont-elles une place en nutrition ? *Phytothérapie.* Numéro Hors-Série, HS2-HS5
- Marfaing, H. (2004). Les algues dans notre alimentation : Intérêt nutritionnel et utilisations. *Revue de nutrition pratique.* Dietecom Bretagne, CEVA. 1-9.
- Mauray, S., Sternberg, C., Theveniaux, J., Millet, J., Sinquin, C., Tapon-Bretonnière, J., Fisher, A., 1995. Venous antithrombotic and anticoagulant activities of a fucoidan fraction. *Thrombosis and Haemostasis.* 74, 1280-1285.
- Mazouni, M. (2016), *Dépollution des eaux usées par un support naturel Chitosane-polyaniline*. Mémoire de Master. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- Mc Hugh, D.J., 2003. A guide to the seaweed industry, T441. In: *FAO Fisheries Technical Paper* (Eds.). Italia, Rome, FAO Fisheries Department & FAO Regional Fisheries Officers, 118p.
- Merakchi, A.(2019), *Utilisation des biopolymères modifiés d'origines végétale et animale dans le traitement des eaux*. Thèse de Doctorat. Université Mouloud Maameri Tizi-Ouzou.

- Mercan, N.; Aslim, B.; Yürsekdağ, Z.N.; Beyatlı, Y. Production of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) by some Rhizobium bacteria. *Turk. J. Biol.* 2002, 26, 215.
- Messyasz B. RA. 2010. Abiotic factors affecting the development of *Ulva* sp. (Ulvophyceae, Chlorophyta) in freshwater ecosystems. . *Aquatic Ecology Jobs* 45:75-87.
- Mezghani S. Bourguiba I., Hfaïdh I., Amri, M. 2013. Antioxidant Potential of *Ulva rigida* Extracts: Protection of HeLa Cells Against H₂O₂ Cytotoxicity. *The Biological Bulletin* 225:1-7.
- Middleton, J.C., Tipton, A.J. (1998). Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Med. Plast. Biomater. Mag. March.* 1998, p. 30–39.
- Mirghani A., Idkaidek N.M., Salem M.S., Najib N.M., Formulation and release behavior of diclofenac sodium in Compritol 888 matrix beads encapsulated in alginate, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 26 (7) , (2000) 791–795.
- Miyazaki S., Kubo W., Attwood D, Oral sustained delivery of theophylline using in-situ gelation of sodium alginate. *J. Control Release.* 67 (2–3) (2000) 275–280.
- Mochizuki, M.; Hiramı, M. Structural effects on biodegradation of aliphatic polyesters. *Polym. Adv. Technol.* 1997, 8, 203.
- Mokrani, N. (2013), *Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane*. Mémoire de Magister. Université M'hamed Bougara-Boumerdes.
- Moussaoui, Y., Mnasri, N., Elaloui, E., Ben Salem, R., Lagerge, S., de Menorval, L. C. Préparation of chitosan gel. *The European Physical Journal Conferences* 29, 00034 (2012).
- Muzzarelli, R.A.A. (1977). Chitin, *Pergamon*: Oxford, 1st edition, ISBN: 9780080203676, 326 pages.

- Myklestad S. (1968). Ion-exchange properties of brown algae. I. Determination of rate mechanism for calcium-hydrogen ion exchange for particles from *Laminaria hyperborea* and *Laminaria digitata*. *Journal of Applied Chemistry*, 18, 30-36.
- Nakajima, K., Yokoyama, A., Nakajima, Y., 2009. Anticancer effects of a tertiary sulfonium compound, dimethylsulfoniopropionate, in green sea algae on Ehrlich ascites carcinoma-bearing mice. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*. 55, 434-438.
- Nardella, A., Chaubet, F., Boisson-Vidal, C., Blondin, C., Durand, P., Jozefonvicz, J., **1996**. Anticoagulant low molecular weight fucans produced by radical process and ion exchange chromatography of high molecular weight fucanes extracted from the brown seaweed *Ascophyllum nodosum*. *Carbohydrate Research*. 289, 201-208.
- Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: Applications and Trends*. Amsterdam: *Elsevier*, 1st edition, ISBN : 978-0-323-35399-1, 604 pages.
- Nisperos Carriedo, M. (1994). Edible coatings and films based on polysaccharides (pp. 305-335). Lancaster: *Technomic Publishing Company, Inc.*
- Noziah, M.H. et Ching, C.Y. (2000). Nutritional composition of edible seaweed. *Gracilaria changgi*. *Food Chemistry*. 68, 69-76. 264p.
- Okada M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* 27, p. 87–133.
- Ortiz, J., Romero, N., Robert, P., Araya, J., Lopez-Hernandez, J., Bozzo, C., Navarrete, E., Osorio, A. and Rios, A., 2006. Dietary fiber, amino acid, fatty acid and tocopherol contents of the edible seaweeds *Ulva lactuca* and *Durvillaea Antarctica*. *Food Chem.* 99, 98- 104. *Biologie* 327, 361-369.
- Ould-Ahmed N. (1994). Etude des espèces phytobenthiques, au voisinage de la centrale thermique de Mersa El Hedjadj (Golf d'Arzew) ouest algérien Thèse de magistère ENSSMAL. Alger 181p.

- Padua M. GPS, Mathias L.A. 2004. Chemical composition of *Ulvaria oxysperma* (Kützing) Bliding, *Ulva lactuca* (Linnaeus) and *Ulva fascita* (Delile). *Brazilian Archives of Biology and Technology* 47:49-55.
- Pagliari, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., Della Pina, C. (2007). From Glycerol to Value-Added Products. *Angew. Chem. Int. Ed* 46 (2007) 4434.
- Paillet, M., Dufresne, A, Chitin whisker reinforced thermoplastic nanocomposites, *Macromolecules*, 2001, 34(19):6527–6530.
- Patil, R.S., Ghormade, V., Deshpande, M.V., Chitinolytic enzymes: An exploration. *Enzym. Microb. Technol.*, 2000, 26, 473–483.
- Patil, J.S., & Anil, A.C., 2005. Biofilm diatom community structure: influence of temporal substratum variability. *Biofouling*. 21, 189-206.
- Payri, C. (2006). *Les algues marines*, Institut français de l'éducation, France.
- Percival, E., & McDowel, R., 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. In: Percival, E., & McDowel, R. (Eds.). United Kingdom, London, Academic Press, 219p.
- Pereira, L., Critchley, A.T., Amado, A.M., Ribeiro-Claro, P.J.A. A comparative analysis of phycocolloids produced by underutilized versus industrially utilized carrageenophytes (Gigartinales, Rhodophyta). *J. Appl. Phycol.* (2009) 21: 599–605.
- Person, J. (2010). Livre turquoise- Algues, filières du futur, Turquie : *Adebiotech romainville*, 163 pages.
- Petersen, K., Vaeggemose Nielsen, P., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M.B., Nilsson, N.H., Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Sci. Technol.* 10, p. 52–68.
- Pérez R., R. Kaas, F. Campello, S. Arbault & O. Barbaroux.(1992). *La culture des alguesmarine dans le monde*. Editions *Ifremer*, 637pages.

- Pérez, R., 1997. Ces algues qui nous entourent. In: Arbault, S., Barbaroux, O., Phliponeau, P., Rouxel, C. (Eds.). France, Plouzané, Editions IFREMER, 272 p.
- Poirier, Y. Polyhydroxyalkanoate synthesis in plants as a tool for biotechnology and basic studies of lipid metabolism. *Prog. Lipid Res.* 2002, 41, 131-155.
- Praud, A. (1994). Isolement, caractérisation structurale et analyse de nouveaux métabolites d'algues méditerranéennes appartenant aux genres *Cystoseira* et *Lyngbiya*. Thèse. Doc. Sien.Spectro. physico-Chimie Structurale, Univ.Aix-Marseille 1. France, 186p.
- properties of an exopolysaccharides produced by *Alteromonas infernus*. *Biochimica and Physica Acta: General Subjects.* 1528, 141-151.
- Rahal, S. (2004). Chimie des produits naturels et des êtres vivants, Alger : *Office des Publication Universitaires*, 166 pages.
- Rorrer, G.L. et Cheney, D.P. (2004). Bioprocess engineering of cell and tissue cultures for marine seaweeds. *Aquacultural Engineering*, 32, 11-41.
- Richards, J.T., Kern, E.R., Glasgow, L.A., Overall, J.C. Jr., Deign, E.F, Hatch, M.T., 1978. Antiviral activity of extracts from marine algae. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy.* 14, 24-30.
- Rinaudo, M., Chitin and chitosan: Properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 603– 632.
- Rouxel C. BE, Danieli A., J'Erôme M., Etienne M., Fleureunce J. 2001. Identification by SDS PAGE of green seaweeds (*Ulva* and *Enteromorpha*) used in the food industry. *Journal of Applied Phycology* 13:215–219.
- Rupérez, P., & Saura-Calixto, F., 2001. Dietary fibre and physicochemical properties of edible Spanish seaweeds. *European Food Research and Technology.* 212, 349-354.
- Rutot D., Dubois P. (2004). Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chim.Nouv.* 86, p. 66–75.

- Salehifar. M, Beladi Nejad, M.H., Alizadeh. R, Azizi, M.H. (2013), Effect of LDPE/MWCNT films on the shelf life of Iranian Lavash bread. *Pelagia Res Libr* 3(6):183–18.
- Sanchez-Machado, D.I., López-Cervantes, J., López-Hernandez, J. et Paseiro-Losada, P. (2004). Fatty acids, total lipid, protein and ash contents of processed edible seaweeds. *Food Chem*, 85, 439-444.
- Santos, M.G.M., Lagrota, M.H.C., Miranda, M.M.F.S., Yoneshigue-Valentin, Y., Wiggdoi, M.D., 1999. A screening for the antiviral effect of extracts from Brazilian marine algae against acyclovir resistant Herpes Simplex Virus Type 1. *Botanica marina*. 44, 227-230.
- Satpati G. PR. 2011. Biochemical composition and lipid characterization of marine green alga *Ulva rigida*- a nutritional approach. *Journal of Algal Biomass* 2:10-13.
- Savenkova, L.; Gercberga, Z.; Nikolaeva, V.; Dzene, A.; Bibers, I.; Kahlmin, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB bases films. *Proc. Biochem.* 2000, 35, 573.
- Secconi, M.G. (1967). Procédé de fabrication d'alginate pariant des cystoseires ou algues similaires, et produit industriel obtenu. *Brevet de la République Française* 1.464.840.
- Selvin, J., & Lipton, A.P., 2004. Biopotentials of *Ulva fasciata* and *Hypnea musciformis* collected from the Peninsular Coast of India. *Journal of Marine Science Technology*. 12, 1-6.
- Séridi H. (2007). Etude de la flore algale de l'Algérie. Etude phytosociologique des peuplements algaux photophyles de l'infralittoral supérieur de substrat dur Thèse Doctorat en Sciences Biologiques. USTHB. Alger. 174p.
- Shilpa. A., Agrawal S. S., Ray. A. R. Controlled delivery of drugs from alginate matrix. *Journal of Macromolecular science part CPolymer Reviews*. 43 (2) (2003) 187-221.
- Shuuluka D. B, Anderson J. 2013. Protein content, amino acid composition and nitrogen-to-protein conversion factors of *Ulva rigida* and *Ulva capensis* from natural populations and *Ulva lactuca* from an aquaculture system, in South Africa. *J Apply Phycology* 25:677–685.

- Sikorska, E., Romaniuk, A., Khmelinskii, I. V., Herance, R., Bourdelande, J. L., Sikorski, M., Koziol, J. Characterization of Edible Oils Using Total Luminescence Spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, Vol. 14, No. 1, 2004, pp. 25-35.
- Sirbu R. SC, Ghergic D. L., Passy Mouima N. 2006. CARACTERISATION DE CERTAINS PRINCIPES ACTIFS DE ULVA LACTUCA ET ULVA RIGIDA –ALGUES VERTES DU LITTORAL ROUMAIN DE LA MERE NOIRE. Scientific study and research 2.
- Smayda, T.J., 1997. Bloom dynamics: physiology, behavior, trophic effects. *Limnology and Oceanography*. 42, 1132-1136.
- Smidsrød, O, Whittington, S.G. (1969) Monte Carlo investigation of chemical inhomogeneity in copolymers. *Macromolecules* 2: 42 – 44
- Södergard, A.; Stolt, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progr.Polym. Sci.* 2002, 27, 1123-1163.
- Souhaili, N., Lagzouli, M., Faid, M., Fellat-Zerrouch, K., 2004. Inhibition of growth and mycotoxins formation in moulds by marine algae *Cystoseira tamariscifolia*. *African Journal of Biotechnology*. 3, 71-75.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., 2006. Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 101, 87-96.
- Stevens, E.S. What makes green plastics green? *Biocycle* 2003, 44, 24-27.
- Stokke, B.T., Smidsrød, O., Brant, D.A. (1993) Predicted influence of monomer sequence distribution and acetylation on the extension of naturally occurring alginates. *Carbohydr Polym* 22: 57 – 66.
- Stoodley, P., Sauer, K., Davies, D.G., Costerton, J.W., 2002. Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Reviews in Microbiology*. 56, 187-209.
- Taboada C. MaR, M'iguez I. 2009. Composition, nutritional aspects and effect on serum parameters of marine algae *Ulva lactuca*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90:445-449.

- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A. (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44(26), 7939–7952.
- Trigui M. GL, Zouari I., Tounsi S. 2013. Seasonal variation in phenolic composition, antibacterial and antioxidant activities of *Ulva lactuca* (Chlorophyta) and assessment of antiacetylcholinesterase potential. *Journal of Apply Phycology* 25:319–328.
- Trono, J.R., Gavino, C. 1989. Eucheurna farming. Seaweed Information Center, Marine Science Institute, University of the Philippines, Diliman, Quezon City, Philippines. 57p.
- Valiela, I., McClelland, J., Hauxwell, J., Behr, P.J., Hersh, D., Foreman, K., 1997. Macroalgal blooms in shallow estuaries: Controls and ecophysiological and ecosystem consequences. *Limnology and Oceanography*. 42, 1105-1118.
- Van Dam, J.E.G., de Klerk-Engels, B., Struik, P.C, Rabbinge, R. (2005). Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy. *Ind. Crop Prod.* 21, p. 129–144.
- Van de Velde, K., Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polym. Test.* 21, p. 433–442.
- Vauchel, P. (2007). *Optimisation de procédés innovants pour l'obtention des Phycocolloïdes*, thèse de doctorat, l'université de Nantes, centre IFREMER, Nantes, pp. 32.
- Vert, M. Polymères de fermentation. Les polyacides lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques. *Actual. Chim.* 2002, 11-12, 79-82.
- Vink, E.T.H., Rabago, K.R., Glassner, D.A., Gruber, P.R. (2003). Applications of life cycle assessment to Nature Works polylactide (PLA) production. *Polym. Deg. Stab.*, 80, 403-419.
- Vroman, I., Tighzert, L. Biodegradable polymers. *Materials* 2009, 2, 307-344.

- Warwel, S., Brüse, F., Demes, C., Kunz, M., Klaas, M. R. gen. (2001). Polymers and surfactants on the basis of renewable resources. *Chemosphere*, 43(1), 39–48.
- Whistler, R., & Bemiller, J., 1993. Industrial gums Polysaccharides and their derivatives (3rd edition). Whistler, R., & Bemiller, J., (Eds). United Kingdom, London, Academic Press, 642p.
- Yaich, H., Garna, H., Besbes, S., Paquot, M., Blecker, C. and Attia, H., 2011. Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia. *Food Chem.* 128, 895-901.
- Yamauchi, K., Yamauchi, A., Kusunoki, T., Kohda, A., Konishi, Y. (1996), Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films. *J. Biomed. Mater. Res.* 31(4):439–444.
- Yoon, S.J., Pyun, Y.R., Hwang, J.K., Mourão, P.A.S., 2007. A sulfated fucan from the brown alga *Laminaria cichorioides* has mainly heparin cofactor II-dependent anticoagulant activity. *Carbohydrate Research.* 342, 2326-2330.
- Zhang, L.; Deng, X.; Zhao, S.; Huang, Z. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. *Polym. Int.* 1997, 44, 104.
- Zitouni, H. (2015). *Valorisation nutritionnelle d'algues marines de littoral algérien chez le ruminant via des méthodes chimiques, biologiques et moléculaires*. Thèse de doctorat. Université des frères mentouri constantine .