

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955 Skikda



Faculté De Technologie
Département De Génie Des Procédés

Réf : D012124025D

Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de Recherche des Interactions, Biodiversité,
Ecosystème et Biotechnologie (LRIBEB)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE_LMD

Domaine : Science et technologie

Filière : Science et génie de l'environnement

Spécialité : Génie de l'environnement

Présentée par

BOUZENAD Nawal

Intitulée

**Valorisation des biomasses algales et défis d'élaboration
d'un biopolymère biosourcé biodégradable**

Soutenu le : 31/10/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Mr BOUGDAH Nabil	Professeur	Université de Skikda	Président
Mme AMMOUCHI Nesrine	MCA	Université de Skikda	Promotrice
Mme CHAIB Nadjla	Professeur	Université de Skikda	Co-Promotrice
Mr DAMOUS Maamar	MCA	Université de Skikda	Examineur
Mme BERREDJEM Malika	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
Mr BOUHAYENE Salah	MCA	Université de Skikda	Examineur
Mr BELHOCINE Youghourta	Professeur	Université de Skikda	Invité

Année universitaire : 2024-2025

"La liberté est le cri de l'âme humaine."

- Frederick Douglass

Remerciements

Il est difficile de commencer à écrire cette page tant le nombre et l'importance des personnes ayant contribué, d'une manière ou d'une autre, à l'aboutissement de ce travail est grand. Au terme de cette recherche, je tiens à remercier mes directrices de thèse. Tout d'abord, ***Dr Ammouchi Nesrine***, pour son aide, son soutien, ainsi que pour les conseils avisés et les qualités humaines dont elle a fait preuve. Je lui exprime ma profonde gratitude pour tout ce qu'elle a fait. Ensuite, ***Pr. Chaib Nadjla***, pour m'avoir proposé ce sujet sur la valorisation des macroalgues marines pour l'élaboration de biopolymères, pour m'avoir guidée tout au long de ce travail, pour son esprit scientifique, ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury : ***Pr. Nabil Bougdah*** de l'Université de Skikda, pour avoir accepté de présider le jury. Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les examinateurs de ce travail, le ***Pr. Malika Berredjem*** de l'Université de Annaba et le ***Dr. Bouhayene Salah*** de l'Université de Skikda pour avoir accepté d'évaluer cette thèse et de faire partie de mon jury. Je remercie sincèrement le ***Dr. Damous Maamar*** l'Université de Skikda pour l'attention qu'il a portée à ce projet et pour avoir accepté de l'évaluer.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires pédagogiques du département de génie des procédés et du département de pétrochimie de la faculté de technologie. ***Je tiens à remercier tous les ingénieurs des différents laboratoires*** pour leur soutien technique.

Tout d'abord, je souhaite remercier les PTAPC de Béjaïa, de Biskra et d'Ouargla. Plus particulièrement, ***Mr. Atmane Djermoune, M. Sofiane*** et ***Mme Fatima*** de Béjaïa, ***M. Samir de Biskra***, ainsi que ***Dr. Rahmouni*** et ***Mr. Boussebaa Walid*** d'Ouargla. Grâce à leur aide précieuse, j'ai pu effectuer toutes les caractérisations nécessaires à ma recherche. Je remercie également le CRAPC de Bou Ismaïl, notamment ***Mr. Ayachi Yacine***, et le CRD de Boumerdès, particulièrement ***Mme Benzine Khadija, Mr. Dahdouh Mouloud*** et ***Mr. Ramdane Aziz***, pour leur soutien technique et scientifique, qui ont été essentiels à la réalisation de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude au Laboratoire du Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine (CRBT) sous la direction du ***Dr Bensouici Chawki***, pour leur accueil chaleureux et leur assistance durant mes travaux de recherche. Je suis également très reconnaissante envers l'École Polytechnique de Constantine, et en particulier « ***Imane*** », pour son aide précieuse dans les différentes caractérisations. Je souhaite remercier le Club Blue Planète, notamment « ***Fawzi*** » Grâce à qui, j'ai pu collecter les différentes espèces d'algues nécessaires à mes

recherches. Je remercie l'Établissement Public Hospitalier, en particulier **Mr. Belkamel Nadjib** et **Mr. Zaid**, pour leur aide dans la maîtrise des tests antibactériens, essentiels à la validation de mes travaux. Un grand merci à l'ONEDD, en particulier **Mr. Bouhouche Sami**, **Mme Hafsi Saliha** et **M. Boughaioute Billel**, ainsi qu'à RA1k **Wafa Sahraoui**. Grâce à eux, j'ai pu effectuer certaines synthèses dans leurs laboratoires. Je tiens aussi à remercier **Pr. Zouaoui Emna** directrice du laboratoire de Catalyse, Bioprocédés et Environnement (LCBE) pour son accueil au sein de son laboratoire et pour sa bienveillance.

Un sentiment particulier de gratitude envers **Nada Hamrouche**, **Abdennouri Amjed**, **Dr Wafa Zahnit**, **Boudagha Seif Eddine**, **Dr Djihane Slimane Ben Ali**, **Ahlem Sarra Saadi**, **Asma Boulahsa**, **Hana Bouchetta**, **Imane Feragena** et **Dr Imane Becheker** pour leurs aide inestimable, leurs conseils éclairés, leurs encouragements inébranlables, leur soutien indéfectible, leur véritable amitié et les nombreuses expériences que nous avons partagées.

Je voudrais remercier les différents membres des laboratoires pédagogiques du département de génie des procédés et du hall de technologie ainsi que tous les enseignants du département de génie des procédés et de pétrochimie, avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler, dont **Pr Belhocine Youghourta** et **Dr Belhaoues Abderrahmane**, qui m'ont offert une atmosphère de travail amicale et coopérative, ainsi que des retours d'information utiles et des commentaires perspicaces sur mon travail.

Je tiens à remercier tous mes amis et collègues pour leur soutien et leur gentillesse tout au long de mon travail. Votre hospitalité, votre aide, votre compréhension, vos encouragements et votre sympathie m'ont été d'une valeur inestimable.

Dédicace

A mes chers parents,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mon petit frère Ramzi

A mes tantes Daly, Pathy, Samia, Nacera, Nabila, Nadia

A mes chères cousines Radhia, Meriem, Sousou, Monia

A mon chère cousin Sofiane et sa femme Lynda

A mon Oncle Said

Qui m'ont toujours encouragé et soutenu et cru en moi durant toutes ces années d'études

A la mémoire de mes grands-parents paternels et maternels

A toute ma famille

A tous mes ami (e)s



Résumé

Cette thèse vise à explorer les propriétés bioactives des algues marines et leur utilisation potentielle dans diverses industries, en mettant l'accent sur les films bioplastiques à base d'alginate pour l'emballage alimentaire. Les analyses biochimiques des algues révèlent des variations significatives entre les espèces. L'alginate extrait est caractérisé expérimentalement et se révèle conforme aux normes industrielles, présentant un comportement pseudoplastique bénéfique pour diverses applications. Les films bioplastiques développés montrent des propriétés mécaniques supérieures et une activité antimicrobienne contre *E. coli* et *Bacillus cereus*. Cette étude démontre le potentiel des algues marines pour des produits respectueux de l'environnement dans divers secteurs industriels, grâce à leur composition biochimique et à leurs propriétés structurales.

Mots clés : Algues marines, Alginate, Biopolymères, Emballage alimentaire, Films bioplastiques, Propriétés bioactives.

Abstract

This thesis aims to explore the bioactive properties of marine algae and their potential utilization across various industries, with a focus on alginate-based bioplastic films for food packaging. Biochemical analyses of the algae reveal significant variations among species. The extracted alginate is characterized and complies with industrial standards, exhibiting beneficial pseudoplastic behavior for diverse applications. The developed bioplastic films demonstrate superior mechanical properties and antimicrobial activity against *E. coli* and *Bacillus cereus*. This research underscores the potential of marine algae for environmentally friendly products in various industrial sectors, owing to their biochemical composition and structural properties.

Keywords: Marine algae, Alginate, Bioplastic films ,Biopolymers, Food packaging, Bioactive

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى استكشاف الخصائص الحيوية الفعالة للطحالب البحرية واستخدامها المحتمل في مختلف الصناعات، مع التركيز على الأفلام البلاستيكية الحيوية القائمة على الألبينات لتغليف المواد الغذائية. تكشف التحليلات البيوكيميائية للطحالب عن اختلافات كبيرة بين الأنواع. تم تجريبياً توصيف الألبينات المستخرجة وتبين أنها تتوافق مع المعايير الصناعية، حيث تظهر سلوكاً زائفاً مرئياً مفيداً لمختلف التطبيقات. تظهر الأفلام البلاستيكية الحيوية المطورة خصائص ميكانيكية فائقة ونشاطاً مضاداً للميكروبات ضد *E. coli* و *Bacillus cereus*. تثبت هذه الدراسة إمكانات الطحالب البحرية في إنتاج منتجات صديقة للبيئة في مختلف القطاعات الصناعية، بفضل تكوينها البيوكيميائي وخصائصها الهيكلية .

الكلمات المفتاحية: الطحالب البحرية، الألبينات، البوليمرات الحيوية، تغليف المواد الغذائية، الأفلام البلاستيكية الحيوية، الخصائص الحيوية الفعالة.

Listes des figures

Chapitre I : Généralité sur la composition des macroalgues marines

Figure I.1 : Répartition mondiale de la diversité des genres de macroalgues pour trois classes : (A) Rhodophyta, (B) Chlorophyta, (C) Phaeophyceae	6
Figure I.2 : Capture et transmission de l'énergie lumineuse par les pigments	9
Figure I.3 : Structure chimique des acides gras	14
Figure I.4 : Les variétés de polysaccharides observées chez les algues	16
Figure I.5 : Structure chimique des caroténoïdes.....	18
Figure I.6 : Structure chimique des polyphénols	19
Figure I.7 : Structure chimique des Flavonoides	20
Figure I.8 : Exemple d'utilisation des algues dans le domaine medical et parapharmaceutique	26
Figure I.9 : Processus de fabrication des biocarburants.....	28
Figure I.10 : Bioplastique synthétisé à partir d'algues marines	31

Chapitre II : Exploration de l'Alginate : Processus, Propriétés et Applications

Figure II.1 : Processus de production d'alginate à partir d'algues brunes	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.2 : Structure chimique de l'alginate	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.3 : Effet du calcium sur les unités d'alginate MG, MM et GG	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.4 : Schéma de la micro encapsulation des cellules	Erreur ! Signet non défini.
Figure II.5 : Illustration des différents domaines d'application de l'alginate	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Figure III.1 : Vue d'ensemble des lieux d'échantillonnage.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.2 : Schéma d'extraction des molécules bioactives	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.3 : Schéma d'extraction de l'alginate	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.4 : Schéma d'extraction de l'agar agar	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.5 : Schéma d'extraction du carraghénane	Erreur ! Signet non défini.

Figure III.6 : Schéma d'extraction de l'ulvan..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.7 : Dispositif d'analyse élémentaire à rayons X..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.8 : Dispositif d'analyse chromatographique liquide UPLC-ESI-MS-MS **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.9 : Dispositif Soxtherm pour l'analyse de la teneur en lipides **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.10 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.11 : Appareil de spectroscopie à la résonance magnétique nucléaire **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.12 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.13 : Appareil de diffraction des rayons X **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.14 : Dispositif de mesure rhéologique **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.15 : Schéma simplifier de l'élaboration de film plastique à base d'alginate. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.16 : Appareil micromètre numérique **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.17 : Appareil duromètre shore A..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.18 : Machine d'essai de traction **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III.19 : Microscopie électronique à balayage..... **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV.1 : Spectres FT-IR des cinq algues étudiées collectées sur la côte nord-est de l'Algérie **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.2 : Analyse FTIR de l'alginate de sodium. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.3 : Spectres RMN ¹H pour une solution d'alginate de *S. muticum* dans D₂O. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.4 : Micrographie électronique MEB de l'alginate **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.5 : Analyse thermogravimétrique de l'alginate..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.6 : Diffraction des rayons X de l'alginate de sodium extrait. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.7 : Effet du taux de cisaillement sur la contrainte de cisaillement et la viscosité des solutions d'alginate de *S. muticum*..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.8 : Illustration détaillée des films plastiques **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.9 : Spectres FTIR-ATR des films élaborés. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.10 : Courbes DSC pour les films FA625 et FA627..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.11 : Courbes ATG/DTG pour les films FA625 et FA627 **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.12 : Micrographies électroniques MEB de films de biopolymères. FA625 (A (100µm), B(30 µm)), FA627 (C(100µm), D(30µm)). **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.13 : Spectres EDS des films de biopolymères ; (A) FA625, (B) FA627. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV.14 : Diffusion sur disque d'agar de l'activité antimicrobienne..... **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur la composition des macroalgues marines

Tableau I.1: Caractéristiques importantes des groupes d'algues 8

Tableau I.2 : Caractéristiques générales des principales lignées d'algues 11

Tableau I.3 : Algues autorisées pour l'alimentation humaine 24

Chapitre II : Exploration de l'Alginate : Processus, Propriétés et Applications

Tableau II.1 : Classification des polymères biosourcés 35

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.1 : Identification des principales caractéristiques morphologiques des algues collectées sur la côte nord-est de l'Algérie. 57

Tableau III.2 : Essais de biopolymères à base d'alginate de sodium..... 79

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : Rendement d'extraction des composés bioactifs et des polysaccharides..... 91

Tableau IV.2 : l'analyse élémentaire des cinq algues échantillonnées par XRF. 96

Tableau IV.3 : Profil phénolique de Dictyota dichotoma déterminé par UPLC-ESI-MS-MS 100

Tableau IV.4 : Profil phénolique de Sargassum muticum déterminé par UPLC-ESI-MS-MS 101

Tableau IV.5 : Profil phénolique de <i>Coralina officinalis</i> déterminé par UPLC-ESI-MS-MS	102
Tableau IV.6 : Profil phénolique d' <i>Ulva lactuca</i> déterminé par UPLC-ESI-MS-MS.....	103
Tableau IV.7 : Profil phénolique de <i>Cladophora laetevirens</i> déterminé par UPLC-ESI-MS-MS	104
Tableau IV.8 : Composition primaire des cinq algues marines collectées sur la côte nord-est de l'Algérie.	105
Tableau IV.9 : Teneurs totales en composés phénoliques et en flavonoïdes des différents extraits des cinq algues échantillonnées.	108
Tableau IV.10 : Potentiel antioxydant de différentes fractions des cinq algues collectées ..	111
Tableau IV.11 : Statistiques descriptives des teneurs totales en composés phénoliques et en flavonoïdes	114
Tableau IV.12 : Statistiques descriptives de différents tests antioxydants, notamment DPPH, ABTS, pouvoir réducteur, phénanthroline et SNP.	115
Tableau IV.13 : Statistiques descriptives de l'activité antioxydante, du TFC et du TPC.	116
Tableau IV.14 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les différents tests antioxydants.	117
Tableau IV.15 : Coefficients de corrélation simple de Pearson entre l'activité antioxydante et les composés bioactifs.	118
Tableau IV.16 : Activité antimicrobienne des espèces d'algues marines.	120
Tableau IV.17 : Propriétés chimiques et biochimiques de NaAlg.....	123
Tableau IV.18 : Activité antioxydante de NaAlg	125
Tableau IV.19 : Données sur la composition d'alginate extraits d'espèces de <i>Sargassum</i> ..	130
Tableau IV.20 : Paramètre de loi de puissance dans les solutions à différentes concentrations d'alginate.....	135
Tableau IV.21 : Propriétés mécaniques des biopolymères	142
Tableau IV.22 : Pourcentage de la masse de solubilité dans l'eau distillée, dans l'eau de mer et à différents niveaux de pH et de teneur en humidité des films plastiques.	147
Tableau IV.23 : Activité antimicrobienne des films FA625 et FA627.....	150

Liste d'abréviation

- **A_{0,5}** - Activité à 50%
- **ABTS** - 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate)
- **ACP** - Allophycocyanines
- **ADN** - Acide désoxyribonucléique
- **AOCS** - Société américaine des chimistes pétroliers
- **ARN** - Acide ribonucléique
- **ASTM** - Société américaine d'essais et de matériaux
- **ATCC** - Collection de cultures de type américain
- **BHA** - Butylhydroxyanisole
- **BHT** - Butylhydroxytoluène
- **BSA** - Albumine sérique bovine
- **BSA** - Albumine sérique bovine
- **CI₅₀** - Concentration inhibitrice 50%
- **CV %** - Coefficients de variation en pourcentage
- **Da** - Dalton (unité de masse atomique)
- **DMSO** - Diméthylsulfoxyde
- **DPPH** - 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (radical libre utilisé dans les tests antioxydants)
- **DSC** - Calorimétrie différentielle à balayage
- **E%** - Taux d'allongement
- **EB** - Allongement à la rupture
- **EtOAc** – Extrait d'algue à base d'acétate d'éthyle
- **FCR** - Réactif de Folin-Ciocalteu
- **FTIR-ATR** - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec réflexion totale atténuée
- **GAE** - Équivalents d'acide gallique
- **HDPE** - Polyéthylène haute densité
- **ISO** - Organisation internationale de normalisation (International Organization for Standardization)
- **LDPE** - Polyéthylène basse densité
- **MEB-EDS** - Microscopie électronique à balayage avec spectroscopie de dispersion d'énergie
- **MeOH** - Extrait d'algue à base de méthanol
- **MRM** - Surveillance de réactions multiples
- **NaAlg** - Alginate de sodium
- **n-BuOH** - Extrait d'algue à base de n-butanol
- **OP** – Indice de peroxyde
- **PBS** - Succinate de polybutylène
- **PBS** - Succinate de polybutylène
- **PC** - Phycocyanine
- **PE** - Phycoérythrine
- **PGA** - Acide polyglycolique
- **pH** - Potentiel hydrogène
- **PHA** - Polyhydroxyalcanoates
- **PHA** - Polyhydroxyalcanoates
- **PHB** - Poly(hydroxybutyrate)

- **PHBV** - Poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalérate)
- **PLA** - Acide poly(lactique)
- **PP** - Polypropylène
- **PV** - Indice de peroxyde
- **QE** - Équivalents de quercétine
- **RMN du ¹H** - Résonance magnétique nucléaire du proton
- **SAN** - Styrène acrylonitrile
- **Shore A** - Échelle de dureté Shore A
- **SNP** - Nanoparticules d'argent (Silver nanoparticles)
- **TF** - Teneur en flavonoïdes
- **TGA** - Analyse thermogravimétrique
- **TPC** - Teneur totale en composés phénoliques
- **TS** - Traction (résistance à la traction)
- **UPLC-ESI-MS/MS** - Chromatographie liquide à ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec ionisation par électrospray
- **DRX** - Diffraction des rayons X
- **XRF** - Fluorescence des rayons X

Tables des matières

Résumé	
Listes des figures	I
Liste des tableaux	III
Liste d'abréviation.....	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Généralité sur la composition des macroalgues marines

I.1. Introduction.....	5
I.2. Généralités sur les macroalgues	5
I.3. Classification des principales lignées d'algues	7
I.3.1. Pigmentation.....	8
I.3.1.1. Algues vertes (Chlorophytes)	9
I.3.1.2. Algues brunes (Phéophytes)	9
I.3.1.3. Algues rouges (Rhodophytes).....	9
I.3.1.4. Algue dorée (Chrysophytes).....	9
I.3.1.5. Algues bleu-vert (cyanobactéries)	10
I.3.2. Polysaccharides de réserves	10
I.3.3. Polysaccharides de parietaux	10
I.4. La composition chimique des macroalgues marines.....	11
I.4.1. Eau.....	12
I.4.2. Éléments minéraux et oligo-éléments	12
I.4.3. Fibre	12
I.4.4. Vitamines	13
I.4.5. Métabolites primaires	13
I.4.5.1. Les lipides.....	13
I.4.5.2. Les protéines	14
I.4.5.3. Polysaccharides	15
I.4.5.4. Acide nucléique	16

I.4.5.5. Pigments photosynthétiques	17
I.4.6. Métabolites secondaires	18
I.4.6.1. Les composés phénoliques	19
I.4.6.2. Phénols et acides phénoliques	19
I.4.6.3. Flavonoïdes.....	20
I.4.6.4. Tannins	20
I.4.6.5. Alcaloïdes	22
I.4.6.6. Terpénoïdes	22
I.5. Applications des algues marines	23
I.5.1. Industrie alimentaire.....	23
I.5.1.1. Alimentation humaine	23
I.5.1.2. Alimentation animale.....	24
I.5.2. Industrie pharmaceutique et médicale.....	25
I.5.3. Traitement des eaux usées.....	27
I.5.4. Industrie automobile.....	27
I.5.5. Industrie agricole.....	28
I.5.6. Environnement et durabilité	29
I.5.7. Industrie plastique	30
I.6. Conclusion	31

Chapitre II : Exploration de l'Alginate : Processus, Propriétés et Applications

II.1. Introduction	33
II.2. Définition des biopolymères.....	33
II.3. Classification des biopolymères	33
II.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (Biomasse).....	35
II.3.2. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (Pétrochimie)	36
II.3.3. Polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables	37
II.4. Étude du biopolymère : l'alginate	38

II.4.1. Définition	38
II.4.2. Processus de production d'alginate	38
II.4.2.1. Prétraitement des algues	39
II.4.2.2. Traitement primaire	40
II.4.2.3. Traitement acide/alcalin.....	40
II.4.2.4. Extraction.....	40
II.4.2.5. Séparation et purification de l'alginate.....	41
II.4.3. Structure chimique	41
II.4.4. Propriétés de l'alginate	42
II.4.4.1. Rhéologie et Gélification.....	42
II.4.4.2. Flexibilité et Résistance Mécanique.....	43
II.4.4.3. Absorption d'Eau	44
II.4.4.4. Biodégradabilité	44
II.4.4.5. Biocompatibilité	45
II.4.5. Domaine d'application de l'alginate	47
II.4.5.1. Industrie alimentaire.....	47
II.4.5.2. Dans l'industrie pharmaceutique et médicale	48
II.4.5.3. Dans l'industrie cosmétique	49
II.4.5.4. Dans l'industrie textile	50
II.4.5.5. Industrie chimique.....	51
II.6. Conclusion	52

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Introduction	54
Partie A : Selection des espèces d'algues.....	55
III.A.1. Introduction	55
III.A.2. Algues échantillonnées.....	55
III.A.3. Extraction des composés bioactifs.....	59

III.A.4. Extraction des polysaccharides	60
III.A.4.1. Extraction des alginates	60
III.A.4.2. Extraction de l'agar	60
III.A.4.3. Extraction du carraghénane	61
III.A.4.4. Extraction de l'Ulvan	62
III.A.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	62
III.A.6. Analyse élémentaire	63
III.A.7. Analyse par chromatographie liquide ultra performante, ionisation par électronébulisation et spectrométrie de masse en tandem UPLC-ESI-MS/MS	63
III.A.8. Évaluation des composés chimiques	64
III.A.8.1. Rendement	64
III.A.8.2. Teneur en eau/Teneur en cendre	64
III.A.8.3. Teneur en lipides.....	65
III.A.8.4. Teneur en protéines solubles	65
III.A.8.5. Teneur en sucre	66
III.A.9. Évaluation des composés biochimiques	66
III.A.9.1. Teneur totale des composés phénolique	66
III.A.9.2. Teneur totale en flavonoïdes.....	66
III.A.10. Activité antioxydante	67
III.A.10.1. Mesure l'activité de piégeage des radicaux libres DPPH.....	67
III.A.10.2. Activité de piégeage de l'ABTS.....	67
III.A.10.3. Activité du pouvoir réducteur	68
III.A.10.4. Activité chélatrice de l'O-Phénanthroline.....	68
III.A.10.5. Nanoparticules d'argent	69
III.A.11. Activité antimicrobienne	69
III.A.12. Analyse statistiques	70
Partie B : Caractérisation de l'alginate.....	71

III.B.1. Introduction	71
III.B.2. Caractérisation physico-chimique de l'alginate de sodium.....	71
III.B.2.1. Rendement	71
III.B.2.2. Teneur en humidité et en cendres	71
III.B.2.3. Teneur en sulfate soluble	71
III.B.2.4. Teneur en protéines solubles.....	72
III.B.2.5. Teneur en glucides	72
III.B.3. Évaluation de la teneur en composés phénoliques, flavonoïdes et tanins	72
III.B.4. Activité antioxydante.....	73
III.B.5. Analyse structurale de l'alginate	73
III.B.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	74
III.B.5.2. Spectroscopie RMN du proton.....	74
III.B.5.3. Microscopie électronique à balayage.....	75
III.B.5.4. Analyse thermogravimétrique.....	75
III.B.5.5. Diffraction des rayons X (XRD).....	76
III.B.5.6. Mesures rhéologiques	77
Partie C : Elaboration des films.....	78
III.C.1. Introduction	78
III.C.2. Préparation d'un film d'alginate de sodium	78
III.C.3. Techniques de caractérisation.....	80
III.C.3.1. Aspect visuel.....	80
III.C.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	80
III.C.3.3. Propriétés thermiques (TGA/DSC)	80
III.C.3.4. Propriétés mécaniques	80
III.C.3.4.1. Épaisseur	81
III.C.3.4.2. Dureté	81
III.C.3.4.3. Essai de traction	82

III.C.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
III.C.3.6. Évaluation des propriétés physiques et chimiques des films	84
III.C.3.6.1. Teneur en eau (ω).....	84
III.C.3.6.2. Masse soluble dans l'eau (S).....	84
III.C.3.6.3. Densité.....	85
III.C.3.6.4. Perméabilité à la graisse	85
III.C.3.6.5. Mesure de la propriété de barrière à l'oxygène (OP).....	86
III.C.3.7. Activité antibactérienne des films.....	87
III.2. Conclusion.....	88

Chapitre IV : Résultats et discussion

Partie A : Selection des espèces d'algues.....	90
IV.A.1. Introduction	90
IV.A.2. Efficacité d'extraction des différents composants	90
IV.A.3. Analyse par FT-IR des extraits d'algues marines	94
IV.A.4. Analyse élémentaire des algues par rayons X.....	95
IV.A.5. Analyse du profil phénolique des algues par UPLC-ESI-MS/MS	98
IV.A.6. Évaluation des composés nutritionnels	105
IV.A.6.1. Teneur en lipides	105
IV.A.6.2. Teneur en protéines	106
IV.A.6.3. Teneur totale en sucre.....	107
IV.A.7. Évaluation des composés phénoliques et flavonoïdes totaux	107
IV.A.8.1. Teneur totale en composés phénoliques	108
IV.A.8.2. Teneur totale en flavonoïdes	109
IV.A.9. Activité antioxydante	110
IV.A.9.1. Activité de neutralisation du radical ABTS.....	112
IV.A.9.2. Activité de neutralisation du radical DPPH.....	112
IV.A.9.3. Activité réductrice	112

IV.A.9.4. Activité chélatrice de l'O-Phénanthroline.....	113
IV.A.9.5. Nanoparticules d'argent	113
IV.A.10. Corrélation entre les tests antioxydants	113
IV.A.11. Activité antibactérienne	119
Partie B : Caractérisation de l'alginate.....	122
IV.B.1. Introduction	122
IV.B.2. Caractérisation physico-chimique et biochimique de l'alginate de sodium	122
IV.B.3. Activité antioxydante	124
IV.B.3.1. Activité de piégeage de DPPH	125
IV.B.3.2. Activité de piégeage du radical ABTS	125
IV.B.3.3. Activité du pouvoir réducteur	126
IV.B.3.4. Activité de la O-Phénanthroline	126
IV.B.3.5. Nanoparticules d'argent	126
IV.B.4. Analyse structurale de l'alginate	127
IV.B.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	127
IV.B.4.2. Caractérisation par RMN du proton	128
IV.B.4.3. Microscopie électronique à balayage.....	131
IV.B.4.4. Analyse thermogravimétrique TGA	131
IV.B.4.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	132
IV.B.4.6. Analyse rhéologique	133
Partie C : Elaboration des films.....	136
IV.C.1. Introduction	136
IV.C.2. Évaluation de l'aspect visuel.....	136
IV.C.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR -FTIR).....	137
IV.C.4. Analyse thermique ATG/DSC	138
IV.C.5. Propriétés mécaniques	141
IV.C.6. Microscopie électronique à balayage	144

IV.C.7. Évaluation des propriétés physico-chimiques des films.....	146
IV.C.8. Perméabilité des graisses	148
IV.C.9. Mesure de la propriété de barrière à l'oxygène.....	148
IV.C.10. Activité antimicrobienne	149
IV.2. Conclusion	150
Conclusion générale	153
Perspectives	156
Références bibliographiques	158
Annexe	200

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'exploitation de la biomasse algale en vue de la production de biopolymères biosourcés et biodégradables représente un champ de recherche en pleine expansion. Cette initiative s'inscrit dans un contexte mondial marqué par la quête de solutions durables et respectueuses de l'environnement visant à substituer les matériaux plastiques conventionnels, dont l'impact écologique suscite une inquiétude croissante. Les algues marines, en raison de leur diversité et de leurs propriétés uniques, offrent un potentiel considérable pour l'élaboration de nouveaux matériaux écologiques.

Dans le contexte de la chimie verte, la valorisation des biomasses algales répond aux défis actuels de durabilité en proposant des méthodes écologiques pour exploiter les algues, réduisant ainsi l'impact environnemental des procédés industriels traditionnels [1-3]. Les algues, abondantes et renouvelables, sont valorisées grâce à des techniques d'extraction respectueuses de l'environnement [4]. Cela permet d'exploiter leurs composés bioactifs pour développer des biopolymères biodégradables, comme l'alginate [5], offrant une alternative durable aux polymères dérivés du pétrole et s'inscrivant dans une démarche de développement durable et de réduction de l'empreinte écologique [6].

Les algues, constituant une famille diversifiée comprenant plus de 15 000 espèces, ont été exploitées depuis des millénaires dans de nombreuses civilisations en raison de leurs vertus médicinales et culinaires, principalement en Asie [1-3]. Leur abondance en composés bioactifs tels que les antioxydants [10], les agents anticancéreux, antibactériens et antifongiques [5-7], en fait une ressource marine précieuse pour diverses industries, notamment l'alimentation [14], les cosmétiques [15], les produits pharmaceutiques [16], et les textiles [17]. Les algues sont également renommées pour leurs qualités nutritionnelles, du fait de leur richesse en minéraux [18], vitamines [19], protéines complètes [20] et acides gras polyinsaturés [21].

La diversité algale des côtes algériennes, s'étendant sur 1200 kilomètres de littoral méditerranéen, constitue un exemple remarquable de cette riche biodiversité. Des études récentes ont mis en lumière le potentiel de plusieurs espèces d'algues présentes dans cette région, telles que *Cystoseira compressa*, *Halopteris scoparia* et *Sargassum muticum*, pour n'en citer que quelques-unes. Ces recherches visent à explorer la composition chimique et biochimique de ces algues, ainsi que leurs propriétés bioactives, notamment leurs capacités antioxydantes et antibactériennes. [16-18].

Introduction générale

Parmi les composés d'intérêt, les polysaccharides algaux, tels que l'alginate, se distinguent par leur importance dans les industries alimentaires et pharmaceutiques [19,20]. L'alginate, principalement produit par les algues brunes, est largement utilisé pour ses propriétés d'émulsifiant et de stabilisateur [21,22]. En raison de sa biocompatibilité, de sa biodégradabilité et de son innocuité, l'alginate trouve des applications variées dans l'administration de médicaments, la cicatrisation des plaies et l'ingénierie tissulaire [23,24].

Le développement de films polymères biodégradables à partir de sources renouvelables telles que les algues constitue une avancée significative dans la lutte contre la pollution plastique [31]. Les films d'alginate, en particulier, représentent une alternative prometteuse aux polymères traditionnels dérivés du pétrole, grâce à leurs propriétés mécaniques et leur compatibilité avec diverses applications industrielles [32]. La combinaison de l'alginate avec des plastifiants comme le glycérol permet d'améliorer la flexibilité et la résistance des films, rendant ces matériaux encore plus adaptés à des applications spécifiques telles que l'emballage alimentaire [26,27].

Les résultats escomptés de cette étude visent à atténuer la dépendance aux plastiques industriels tout en promouvant des pratiques industrielles durables et la préservation de l'environnement. Cela est accompli par l'optimisation des propriétés des biopolymères à base d'alginate, ainsi que par l'exploration des combinaisons de matériaux et des conditions de traitement optimales pour produire des films répondant aux normes rigoureuses de qualité et de sécurité alimentaire.

En résumé, cette valorisation de la biomasse algale pour la création de biopolymères biosourcés et biodégradables représente une démarche innovante et prometteuse. Elle aborde les défis contemporains de durabilité et de préservation de l'environnement tout en offrant des solutions tangibles pour les industries alimentaires et pharmaceutiques. Le potentiel des algues en tant que ressource renouvelable et polyvalente ouvre de nouvelles perspectives scientifiques et industrielles, avec des retombées positives sur la société et l'écosystème global.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres pour aborder de manière détaillée les différents aspects de cette recherche.

- ✚ Le Chapitre I présente des généralités sur la composition des macroalgues marines, en mettant en lumière leur diversité et leurs composants bioactifs.
- ✚ Le Chapitre II explore en profondeur l'alginate, en détaillant ses processus d'extraction, ses propriétés et ses applications potentielles.

Introduction générale

- ✚ Le Chapitre III intitulé Matériels et méthodes, est divisé en trois sous-chapitres :
 - Le sous-chapitre 1 est dédié à l'étude de la sélection des algues, l'extraction des composés bioactifs et des polysaccharides, ainsi que l'évaluation de leurs propriétés chimiques, biochimiques, antioxydantes et antimicrobiennes.
 - Le sous-chapitre 2 se focalise sur la caractérisation de l'alginate, en particulier sur son analyse physico-chimique et structurale après son extraction.
 - Le sous-chapitre 3 est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des films à base d'alginate. Ce volet de l'étude se concentre sur la fabrication des films d'alginate ainsi que sur leur analyse en termes de propriétés physiques, thermiques, mécaniques, de barrière, et antibactériennes.
- ✚ Le Chapitre IV, intitulé "Résultats et Discussions", est également structuré en trois sections. Ces parties portent sur une analyse approfondie et comparative des résultats obtenus, ainsi qu'à leur discussion en relation avec les objectifs de la recherche.

Chapitre I

I.1. Introduction

Les océans couvrent plus de 70 % de la surface de la Terre et abritent une variété d'espèces marines constituant approximativement la moitié de la biodiversité mondiale connue [35]. Cette vaste diversité marine est une source potentielle de divers ingrédients fonctionnels tels que les polysaccharides, les peptides bioactifs, les acides gras polyinsaturés, les minéraux, les pigments naturels, les vitamines et les enzymes. Parmi les organismes marins, les algues marines sont encore considérées comme des ressources végétales sous-exploitées bien qu'elles soient utilisées depuis des milliers d'années en Chine, en Corée, au Japon et dans le monde entier pour diverses applications alimentaires et non alimentaires [36]. Le terme "algues marines" fait généralement référence aux macroalgues marines ou algues de mer, qui sont pour la plupart des organismes photosynthétiques présentant une grande différenciation morphologique, taxonomique et phylogénétique [37]. Les macroalgues sont taxonomiquement divisées en algues rouges (Rhodophyceae), vertes (Chlorophyta) et brunes (Phaeophyceae). Ces dernières années, plusieurs études ont montré que les algues marines sont des sources importantes de substances naturelles bioactives directement liées à la modulation des maladies chroniques [38]. De nombreuses bioactivités des composés d'algues ont été décrites à ce jour, allant des activités antioxydantes, anticancéreuses, anti-inflammatoires, antimicrobiennes, antifongiques, antivirales à des activités anti-obésité et antidiabétiques et contre des parasites spécifiques [39]. Par conséquent, cet axe de recherche s'est intensifié, avec pour objectif l'isolement et l'identification des composés bioactifs ainsi que des constituants des algues marines. Le contenu de ce chapitre comprendra une revue de la classification des macroalgues, une exploration de la vaste gamme de compositions chimiques qu'elles renferment, une analyse des différentes classes de métabolites que cet organisme produit en raison de sa richesse biochimique, ainsi qu'un aperçu des divers domaines dans lesquels elle peut être appliquée.

I.2. Généralités sur les macroalgues

La grande majorité des algues prospèrent dans les environnements aquatiques, bien qu'elles puissent également être présentes dans des milieux terrestres tels que le sol, les rochers, les arbres, la terre, voire la neige. Parmi les algues aquatiques, certaines sont flottantes ou se maintiennent en suspension dans l'eau. Elles sont généralement transportées passivement par les courants. Les algues poussent sous de nombreuses formes, certaines sont minuscules et d'autres mesurent plusieurs mètres de long. Ces espèces microscopiques unicellulaires sont

appelées phytoplancton (du grec signifiant « plante » et « errant »). D'autres organismes de plus grande taille, parfois flottants mais le plus souvent ancrés au fond ou à d'autres organismes eux-mêmes, constituent des plantes benthiques [40]. La diversité des macroalgues varie considérablement selon les régions géographiques et les classes d'algues (Figure I.1), ce qui reflète des adaptations écologiques spécifiques et une grande variété d'habitats.

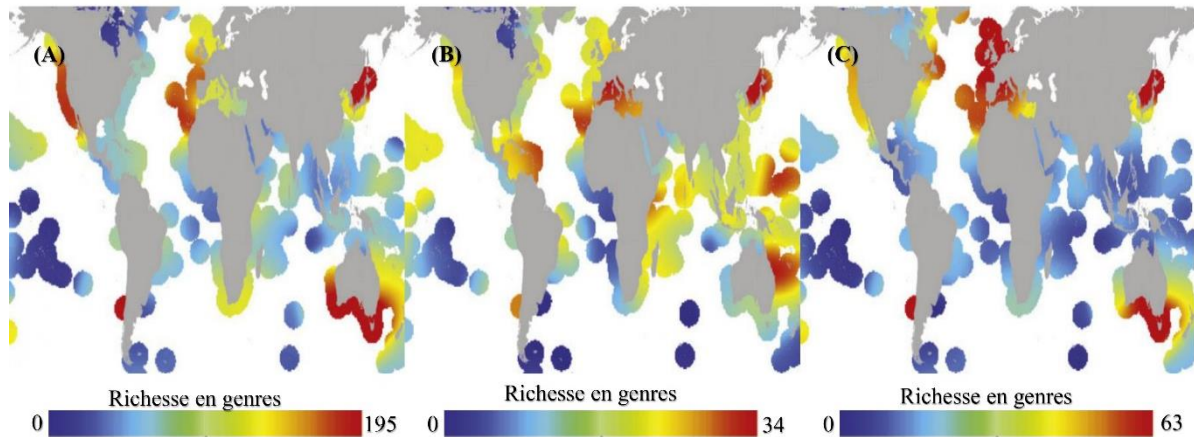


Figure I.1 : Répartition mondiale de la diversité des genres de macroalgues pour trois classes : (A) Rhodophyta, (B) Chlorophyta, (C) Phaeophyceae. Notez que la richesse maximale en genres varie d'un groupe à l'autre. Les zones blanches indiquent l'absence de données [41]

Les algues, comme les autres habitants des milieux marins, sont influencées par une multitude de facteurs environnementaux, comprenant des aspects physiques, chimiques, biologiques et énergétiques. Ces facteurs comprennent notamment les caractéristiques chimiques de leur habitat, tels que la composition de l'eau, la salinité et la présence de polluants, ainsi que des facteurs physiques tels que la luminosité, la température et la dynamique des fluides. En outre, les interactions biotiques avec d'autres organismes marins, tels que les bactéries et le phytoplancton, peuvent également jouer un rôle significatif dans leur écosystème. Il convient également de noter que les algues se reproduisent de deux manières : asexuée (la plus courante) et sexuée [42].

Tout comme les autres organismes vivants, les algues respirent pour produire de l'énergie. Le glucose, présent dans les cellules sous forme de phosphate de glucose, constitue un substrat respiratoire essentiel. La respiration algale fait partie intégrante d'un processus global appelé catabolisme, au cours duquel l'énergie est transférée et libérée. Les algues sont des plantes photosynthétiques qui, en présence de lumière, utilisent des substances inorganiques prélevées dans l'environnement (telles que l'eau, les sels minéraux et le dioxyde de carbone)

pour fabriquer (ou synthétiser) les substances organiques dont elles ont besoin pour vivre [43]. On dit qu'elles sont autotrophes par photosynthèse.

Cytologiquement, les algues se distinguent par la présence d'organes végétatifs appelés thalles, qui peuvent être composés d'une ou plusieurs cellules. Les thalles constituent les organes végétatifs des algues, dépourvus de tissus ou d'organes spécialisés tels que les racines, les tiges, les feuilles ou les vaisseaux. [44]. Les parties dressées et les organes de fixation des algues se présentent sous diverses formes, telles que des structures porteuses (ou seminoeuds chez les macroalgues) [45], des ventouses, des disques, ainsi que des rhizoïdes constitués de cellules allongées. Les macroalgues benthiques développent des frondes multicellulaires aux formes variées. On peut distinguer les algues benthiques prostrées ou incrustées et celles dressées ou érigées [46].

I.3. Classification des principales lignées d'algues

La phylogénie des algues fait intervenir de nombreux critères écologiques, physiologiques ou biochimiques, tels que la structure cellulaire, le mode de nutrition, l'habitat, ou encore la nature et la localisation des pigments et glucanes de réserve [47]. Malgré la grande diversité et la complexité structurale des algues d'un point de vue macroscopique et microscopique, les algues peuvent être divisées en une dizaine de catégories selon des critères basés sur leur composition pigmentaire, leurs polysaccharides de réserve ou leurs caractéristiques structurales [48]. Les caractéristiques spécifiques de chaque groupe d'algues sont résumées dans le Tableau I.1, mettant en évidence les différences dans les pigments et habitats en fonction des embranchements

Tableau I.1: Caractéristiques importantes des groupes d'algues [49]

Embranchement (Règne)	Nom commun	Nombre d'espèces	Pigments	Habitat
Chlorophytes (Protistes)	Algues vertes	7500	Chlorophylle (a,b) Xanthophylles Carotène	Eau douce, saumâtre salée et terrestre
Phéophytes (Plantes)	Algues brunes	1500	Chlorophylle (a,b) Xanthophylles Carotène Fucoxanthine	Eau salée et saumâtre
Rhodophytes (Plante)	Algues rouges	3900	Chlorophylle (a) Xanthophylles Carotène Zeaxanthine Phycocyanine C Phycoérythrine	Eau douce, saumâtre salée
Cyanophytes (Procaryotes)	Cyanobactéries, Algues bleues	15000	Chlorophylle (a) Allophycocyanines Phycocyanine Phycoérythrine Phycoérythrocyanines	Eau riche en minéraux

I.3.1. Pigmentation

Les algues sont classées en différents groupes en fonction de leur pigmentation. Les pigments sont des substances colorées qui permettent aux algues de capter la lumière pour la photosynthèse [50]. Les principaux pigments présents dans les algues sont la chlorophylle (vert), les caroténoïdes (jaune, orange, rouge) et les phycobiliprotéines (bleu, rouge). Ces pigments jouent un rôle crucial dans la capture et la transmission de l'énergie lumineuse pour la photosynthèse, comme illustré en Figure I.2

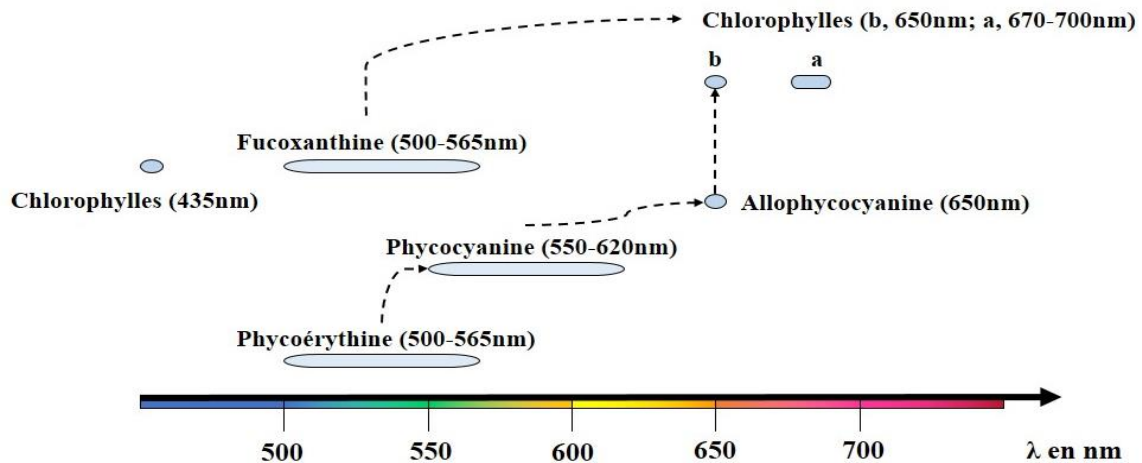


Figure I.2 : Capture et transmission de l'énergie lumineuse par les pigments [51]

Les principales algues classées par pigmentation sont les suivantes :

I.3.1.1. Algues vertes (Chlorophytes)

Ce groupe comprend les algues qui contiennent à la fois de la chlorophylle a et b, ce qui leur confère leur couleur verte caractéristique. Elles peuvent être unicellulaires, telles que les *Chlamydomonas*, ou multicellulaires, comme les plantes aquatiques ou les charophytes, qui sont les ancêtres des plantes terrestres [52].

I.3.1.2. Algues brunes (Phéophytes)

Les algues brunes contiennent de la chlorophylle a et c, ainsi qu'un pigment brun appelé fucoxanthine, ce qui leur confère une teinte allant du brun au vert olive. Ce groupe d'algues comprend des organismes marins plus complexes, tels que les laminaires et les fucus [53].

I.3.1.3. Algues rouges (Rhodophytes)

Les algues rouges contiennent de la chlorophylle a ainsi que des phycobiliprotéines telles que la phycoérythrine et la phycocyanine, qui leur confèrent leur couleur rouge caractéristique. Elles sont principalement présentes dans les environnements marins, souvent dans des zones plus profondes où la pénétration de la lumière bleue est optimale. [54].

I.3.1.4. Algue dorée (Chrysophytes)

Ce groupe comprend diverses algues unicellulaires et multicellulaires qui contiennent de la chlorophylle a et c, et des pigments jaunes ou dorés tels que les caroténoïdes [55].

I.3.1.5. Algues bleu-vert (cyanobactéries)

Les cyanobactéries, souvent désignées sous le terme "algues bleu-vert", sont fréquemment assimilées aux algues, malgré leur classification en tant que bactéries. Cette confusion découle de leurs similitudes physiques. Les cyanobactéries sont pourvues de chlorophylle a et de phycobiliprotéines, telles que la phycocyanine, contribuant ainsi à leur teinte bleu-vert caractéristique [56].

I.3.2. Polysaccharides de réserves

Les algues peuvent stocker de l'énergie sous forme de polysaccharides de réserve. Au cours du processus de photosynthèse, les algues produisent ces polysaccharides dans le but de stocker de l'énergie sous forme de glucose [57]. Les glucanes, qui sont des composés à base de D-glucose, servent de réserves solubles au sein des vacuoles, tandis que les insolubles prennent la forme de grains observables au microscope. Les glucanes de stockage peuvent être classés en deux formes : les amidons liés en (α -1,4) et les laminarines liées en (β -1,3). La composition de ces polysaccharides de réserve peut varier selon les espèces d'algues spécifiques, leur habitat et les conditions environnementales environnantes [47].

I.3.3. Polysaccharides de pariétaux

Le terme "polysaccharides de la paroi des algues" se rapporte aux polysaccharides qui forment la paroi cellulaire des algues. Ces polysaccharides particuliers ont une importance significative dans le maintien de la structure, la sauvegarde et la fonctionnalité des cellules d'algues [58]. De plus, la catégorisation des principales familles d'algues est basée sur les propriétés chimiques des colloïdes qu'elles produisent sur la couche externe de leurs cellules. La structure de ces colloïdes peut généralement être décrite comme comportant deux phases distinctes : une phase fibrillaire rigide et cristalline, ainsi qu'une phase matricielle. La composition de la phase matricielle varie selon les espèces, ce qui engendre certaines des structures les plus complexes que l'on puisse observer dans la nature. [59]. Les caractéristiques générales des principales lignées d'algues, incluant les types de chlorophylles, les phycobiliprotéines et les polysaccharides de réserve, sont présentées dans le Tableau I.2, illustrant les différences biochimiques significatives entre chaque embranchement

Tableau I.2 : Caractéristiques générales des principales lignées d'algues [60]

Embranchements	Types de		Polysaccharides de réserve
	Chlorophylles	Caractéristiques Phycobiliprotéines	
Bacillariophyta	A, C	/	Chrysolaminarane
Chlorophyta	A, B	/	Amidon intraplastidial
Chrysophyta	A, C	/	Chrysolaminarane
Cryptophyta	A, C	PE	Amidon périplastidial
Cyanophyta	A	PE-PC	Glycogène
Dinophyta	A, C	/	Amidon cytoplasmique
Euglenophyta	A, B	/	Paramylon cytoplasmique
Phaeophyta	A, C	/	Laminarane, mannitol
Rhodophyta	A, D	PE-PC-APC	Amidon floridéen
Xantophyta	A, C	/	Chrysolaminaranes

PC : phycocyanine, PE : phycoérythrine ; APC : allophycocyanines.

I.4. La composition chimique des macroalgues marines

Le potentiel nutritionnel des algues est important, comme en témoigne sa composition minérale diversifiée et abondante, fournissant ainsi des apports significatifs en macroéléments et oligoéléments [61]. De plus, les algues contiennent des protéines bien équilibrées en acides aminés et présentes en quantités considérables chez certaines espèces. La teneur en vitamines des algues est également variée, la plupart des vitamines étant représentées. Bien que la fraction lipidique des algues soit faible, certaines espèces sont riches en acides gras polyinsaturés. De plus, les algues contiennent des fibres aux structures uniques et variées, distinctes de celles que l'on trouve dans les plantes terrestres [62].

Plusieurs facteurs, tels que les espèces, le stade de maturité, l'habitat naturel et les conditions environnementales, contribuent à la variation de la composition chimique des macroalgues marines [63]. Ces variations se traduisent par une large gamme de métabolites primaires et secondaires, ainsi que par d'autres substances mentionnées précédemment. Collectivement, ces composants contribuent à la nature complexe et diversifiée de ces organismes marins [64].

I.4.1. Eau

Pour que les algues remplissent leurs fonctions essentielles et facilitent le mouvement des nutriments et des déchets dans leur système, elles ont besoin d'un approvisionnement suffisant en eau [65]. L'eau joue un rôle crucial dans l'existence des algues, tout comme pour tous les organismes vivants. La composition de l'eau présente dans les algues reflète celle de l'eau trouvée dans d'autres formes de vie, principalement constituée de molécules d'eau (H₂O). Cependant, l'eau contenue dans les algues comprend également diverses substances dissoutes qui revêtent une importance significative dans les processus métaboliques et les fonctionnalités cellulaires des algues. Ces substances comprennent les sels minéraux (tels que les ions potassium, sodium et calcium), les nutriments (ions nitrate et phosphate), les gaz dissous (oxygène et dioxyde de carbone) et les substances organiques (telles que les acides aminés et les enzymes) [66].

I.4.2. Éléments minéraux et oligo-éléments

Dans les algues, la capacité unique d'extraire les minéraux de la mer permet une large gamme inégalée d'éléments minéraux. La composition minérale trouvée dans les algues peut fluctuer sporadiquement, allant de 8% à 40%.

En plus d'une variété de macroéléments tels que le sodium, le calcium, le magnésium, le potassium, le chlore, le soufre et le phosphate (PO₄³⁻), le composant minéral de cette substance offre également des oligo-éléments comme l'iode, le fer, le zinc, le cuivre, le sélénium et le molybdène. De plus, plusieurs autres oligo-éléments sont présents, notamment le fluor, le manganèse, le bore, le nickel et le cobalt [61].

En termes de teneur en minéraux, certains affirment que les principaux types d'algues (brunes, vertes et rouges) sont assez similaires. Cependant, il convient de mentionner que les algues brunes et rouges peuvent avoir un petit avantage en ce qui concerne les minéraux. De plus, la composition minérale des algues peut affecter leur valeur nutritionnelle et leur utilité dans les industries alimentaires et pharmaceutiques [67].

I.4.3. Fibre

Le terme «fibre» dans les algues se rapporte aux éléments qui composent la paroi cellulaire et ne sont pas facilement décomposés par les enzymes du système digestif humain [68]. Ces fibres sont principalement constituées de polysaccharides comme la cellulose et les alginates, qui se trouvent dans la paroi cellulaire. Par conséquent, les fibres des algues ne sont

pas décomposées dans l'intestin grêle et traversent généralement le système digestif sans être absorbées [69].

I.4.4. Vitamines

Les algues sont une source alimentaire hautement nutritive qui contient une gamme de vitamines essentielles pour la santé humaine. Cependant, la teneur spécifique en vitamines peut varier en fonction du type d'algues et des conditions environnementales dans lesquelles elles sont cultivées. Par exemple, les algues sont une bonne source de vitamine A, qui est présente sous forme de bêta-carotène et de provitamine A (caroténoïdes) [70]. De plus, certaines algues contiennent de la vitamine C, également connue sous le nom d'acide ascorbique, qui est un antioxydant important. Les algues fournissent également de la vitamine E, un antioxydant puissant qui contribue à préserver l'intégrité des cellules en les protégeant contre les effets néfastes des processus oxydatifs [71]. En termes de vitamines B, différents types d'algues peuvent être une source de vitamine B1 (thiamine), de vitamine B2 (riboflavine), de vitamine B3 (niacine), de vitamine B6 (pyridoxine), de vitamine B9 (acide folique) et de vitamine B12 (cobalamine). Une autre vitamine importante présente dans les algues est la vitamine K, qui joue un rôle crucial dans la coagulation du sang et la santé des os. Il convient de noter que certaines espèces d'algues peuvent également contenir de la vitamine D2, une forme végétale de vitamine D [72].

I.4.5. Métabolites primaires

La croissance et le développement des macroalgues dépendent des métabolites primaires, qui sont des composés chimiques cruciaux. Ces composés jouent un rôle vital dans les processus cellulaires fondamentaux et sont indispensables à la survie des macroalgues. Les principaux métabolites trouvés dans les macroalgues [73] sont principalement :

I.4.5.1. Les lipides

Les lipides, une catégorie importante de métabolites primaires dans les algues, remplissent de multiples fonctions vitales. Ils agissent comme une source d'énergie cruciale, font partie intégrante des membranes cellulaires et stockent les nutriments essentiels. La concentration en lipides dans les algues est relativement faible, allant de 1 à 3 % du poids sec [74]. En termes de qualité, les algues se différencient notablement des plantes terrestres. Elles présentent une concentration plus élevée en acides gras essentiels, notamment des acides gras

insaturés qui prédominent dans leur matrice lipidique. Cette particularité est illustrée par la structure chimique des acides gras en Figure I.3. Parmi les algues vertes, la composition en acides gras ressemble étroitement à celle des plantes supérieures, avec des niveaux notables plus élevés d'acide oléique et d'acide alpha-linolénique [75]. Les algues rouges, quant à elles, possèdent des niveaux élevés d'acides gras polyinsaturés à 20 carbones [76]. Une étude approfondie de la fraction lipidique de l'algue brune *Cystoseira sedoides* des côtes algériennes a mis en évidence une diversité considérable d'acides gras, allant de C₁₂ à C₂₀. Les acides gras saturés et insaturés se distinguent particulièrement dans la composition lipidique de cette algue [77].

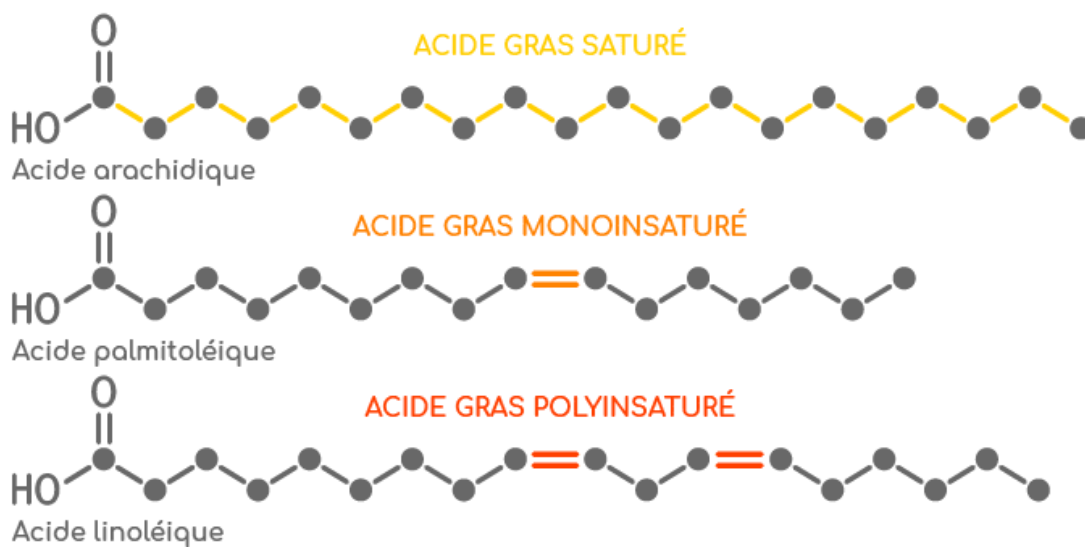


Figure I.3 : Structure chimique des acides gras [68].

I.4.5.2. Les protéines

Les protéines sont constituées de chaînes d'acides aminés qui sont interconnectées, formant de longues structures. Ces composés remplissent des fonctions cruciales dans la régulation, la structure et le fonctionnement de divers processus biologiques au sein des cellules et des tissus des algues. La teneur en protéines des algues n'est pas constante et varie selon les espèces, les saisons et les circonstances environnementales. Alors que les algues brunes contiennent généralement une quantité limitée de protéines (5 à 11 % de matière sèche) [78], les algues rouges, quant à elles, possèdent une fraction protéique importante, certains allant de 30 à 40 % de matière sèche [78]. Les algues vertes, bien que sous-estimées, possèdent également une teneur considérable en protéines, avec des niveaux atteignant jusqu'à 20 % de la

matière sèche [79]. Certaines espèces d'algues sont intentionnellement cultivées en raison de leur haute teneur en protéines, ce qui est particulièrement apprécié dans l'industrie alimentaire pour la fabrication de compléments alimentaires et de produits dérivés d'algues [80].

I.4.5.3. Polysaccharides

L'attrait des macroalgues ne se limite pas à leur richesse en polysaccharides traditionnels, tels que ceux présents dans les plantes supérieures (amidon, cellulose), mais réside surtout dans leur abondance en polysaccharides très spécifiques, connus sous le nom de phycocolloïdes, qui représentent de 18 à 45 % de leur masse sèche dans le cas des algues brunes. [81]. Ces phycocolloïdes comprennent les alginates, les agars, les carraghénanes, les ulvanes et les fucoïdiens, qui trouvent une large application dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et autres [82]. Les polysaccharides sont devenus une source précieuse de composés naturels bioactifs responsables de diverses activités biologiques. Ils présentent des propriétés antitumorales, anticoagulantes, antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et antivirales. La plupart des polysaccharides présents dans les algues sont non digestibles, à l'exception de l'amidon des algues vertes et du floridoside des algues rouges. [83].

La composition chimique des polysaccharides insolubles, à l'exclusion de la cellulose, n'est pas encore entièrement connue. Ce qui est particulièrement intrigant, c'est que la proportion de polysaccharides solubles varie de 51 % à 56 % dans les algues vertes et rouges, et de 67 % à 87 % dans les algues brunes, par rapport aux polysaccharides totaux [84]. Les caractéristiques de ces polysaccharides solubles diffèrent selon le phylum spécifique examiné. Les algues rouges produisent plusieurs types de polysaccharides solubles, notamment des agars, des carraghénanes et des xylanes. Les polysaccharides solubles trouvés dans les algues brunes englobent les laminaranes, les alginates et les fucanes. Les ulvanes sont les polysaccharides solubles présents dans les algues vertes [55]. Les variétés de polysaccharides observées chez les algues sont illustrées en Figure I.4

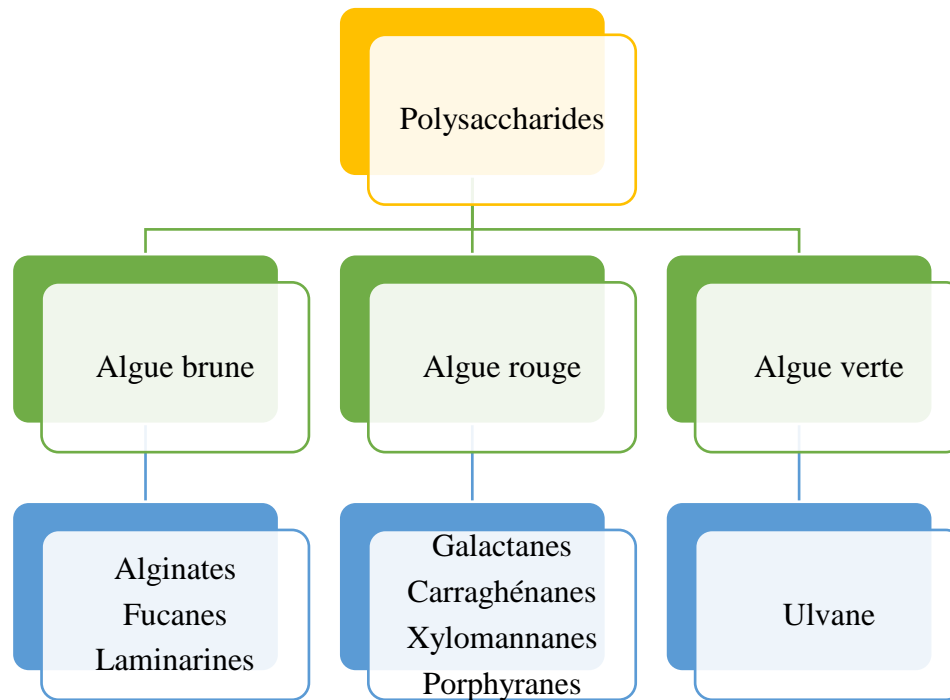


Figure I.4 : Les variétés de polysaccharides observées chez les algues [82].

I.4.5.4. Acide nucléique

Les algues, comme tous les autres organismes vivants, contiennent des acides nucléiques. Ces acides nucléiques jouent un rôle vital dans la croissance, le développement et le fonctionnement des algues marines. Ils sont chargés de superviser les processus cellulaires, de faciliter la synthèse des protéines, de réguler la reproduction et de permettre la réponse aux stimuli environnementaux [85]. Sans ces molécules, la survie et la pérennité des espèces d'algues marines seraient impossibles. Les acides nucléiques sont des molécules cruciales qui contiennent des informations génétiques et ont une fonction importante dans l'hérédité des traits et la production de protéines [86]. Au sein des algues, il existe principalement deux catégories d'acides nucléiques :

- ADN (acide désoxyribonucléique) est le support de l'information génétique dans les cellules des algues. Il est responsable de la transmission des traits génétiques d'une génération à l'autre. L'ADN se présente sous la forme d'une double hélice et est situé dans le noyau des cellules eucaryotes [87].
- ARN (acide ribonucléique) est impliqué dans la synthèse des protéines à partir des informations contenues dans l'ADN [88]. Il existe différents types d'ARN, tels que l'ARN messager (ARNm), l'ARN ribosomal (ARNr) et l'ARN de transfert (ARNt), chacun ayant un rôle spécifique dans la synthèse des protéines. Contrairement à l'ADN,

l'ARN se trouve normalement dans tout le cytoplasme des cellules et peut également être trouvé dans le noyau [89].

I.4.5.5. Pigments photosynthétiques

Les algues sont dotées d'une gamme de pigments photosynthétiques qui leur permettent d'exploiter l'énergie solaire à des fins de photosynthèse. La photosynthèse est un processus métabolique crucial qui permet aux algues de transformer la lumière en énergie chimique, notamment sous forme de glucose, tout en générant simultanément de l'oxygène [90]. Les pigments photosynthétiques fréquemment observés dans les algues sont :

- ✚ Les chlorophylles représentent un ensemble de pigments présents à la fois dans les plantes et certaines algues, et qui jouent un rôle crucial dans le processus de photosynthèse. Les algues et les plantes dépendent fortement des chlorophylles comme pigments primaires pour la photosynthèse. Ces chlorophylles possèdent la capacité d'absorber la lumière, principalement dans les parties rouge et bleue du spectre électromagnétique. En conséquence, ils affichent un aspect vert en raison de leur réflexion de la lumière dans la région verte du spectre [91].
- ✚ Les caroténoïdes, en tant que catégorie de pigments, jouent un rôle supplémentaire dans le processus de photosynthèse. Leur rôle principal est d'absorber la lumière dans les régions bleues et vertes du spectre lumineux [92]. Toutes les macroalgues possèdent des caroténoïdes, qui sont des pigments qui se dissolvent dans les graisses et sont composés d'unités d'isoprène. Ces pigments sont de puissants antioxydants et représentent en moyenne 0,1 % du poids sec de l'algue [93]. Cependant, certaines espèces, dans des conditions environnementales spécifiques, produisent des quantités significativement plus importantes. Parmi les différents caroténoïdes, les algues brunes sont particulièrement abondantes en fucoxanthine, β -carotène et violaxanthine [93]. Les algues rouges contiennent une variété de caroténoïdes, dont le β -carotène, l' α -carotène et leurs dérivés dihydroxy : la zéaxanthine et l'uréine. La composition en caroténoïdes comprend du β -carotène, de la lutéine, de la violaxanthine, de l'anthéroxanthine, de la zéaxanthine et de la néoxanthine [94]. La structure chimique de ces caroténoïdes est illustrée en Figure I.5

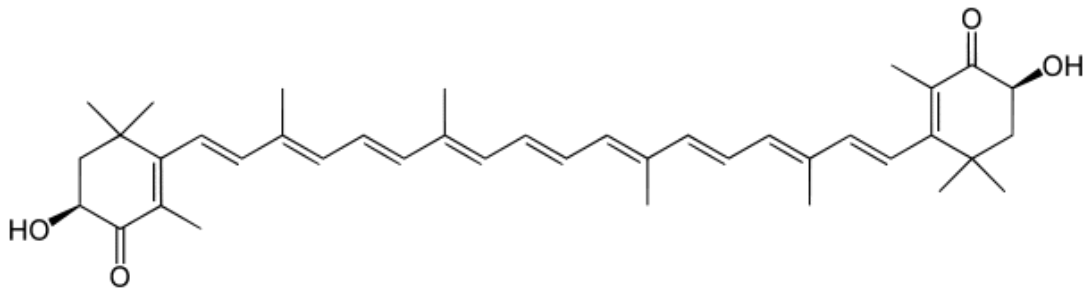


Figure I.5 : Structure chimique des caroténoïdes [92].

- ✚ Les phycobiliprotéines, également appelées phycobilines, sont une classe de protéines pigmentaires présentes dans certains types d'algues et de cyanobactéries. Ces protéines jouent un rôle crucial dans la photosynthèse, car elles captent l'énergie lumineuse et la transfèrent à la chlorophylle pour la convertir en énergie chimique. Les phycobiliprotéines sont composées de chromophores, qui sont responsables de leurs couleurs vibrantes, et de sous-unités protéiques qui assurent la stabilité structurale [95]. La structure unique des phycobiliprotéines leur permet d'absorber la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde, ce qui les rend très efficaces pour capter la lumière du soleil [37]. Cela les rend essentiels pour les organismes photosynthétiques vivant dans des environnements peu éclairés, tels que les eaux profondes ou les zones ombragées. De plus, les phycobiliprotéines ont été utilisées dans diverses applications, y compris le marquage fluorescent dans la recherche biomédicale et comme colorants alimentaires naturels. Les phycobiliprotéines sont des pigments propres aux algues rouges et bleues [96].

I.4.6. Métabolites secondaires

Les macroalgues, souvent désignées sous le nom d'algues, présentent un potentiel pour abriter une gamme variée de métabolites secondaires, comprenant notamment des terpénoïdes, des alcaloïdes, ainsi que des composés phénoliques tels que les polyphénols et les bromophénols [67]. Ces métabolites secondaires possèdent des propriétés bénéfiques, notamment des effets antioxydants, antimicrobiens, antifongiques et anti-inflammatoires. Contrairement aux métabolites primaires, qui sont essentiels à la croissance et à la reproduction, les métabolites secondaires ne participent pas directement à ces processus. Leur rôle principal est plutôt celui de défenses chimiques contre les herbivores, les agents pathogènes, et les

compétiteurs, tout en contribuant à l'adaptation des macroalgues aux variations des conditions environnementales [97].

I.4.6.1. Les composés phénoliques

L'une des catégories les plus importantes de composés présents dans les algues est celle des composés phénoliques. Ces composés sont constitués de cycles aromatiques contenant un ou plusieurs groupes hydroxyle [98]. Les composants phénoliques possèdent une activité biologique et sont largement utilisés dans des applications thérapeutiques, servant de vasoconstricteurs, d'anti-inflammatoires, d'inhibiteurs d'enzymes, d'antioxydants, d'anti-radicaux libres et d'antimicrobiens [38]. Ils jouent un rôle crucial dans la protection contre les stress environnementaux, la protection contre les rayons ultraviolets, la régulation du stress oxydatif et la lutte contre les infections. En réponse aux conditions environnementales changeantes auxquelles sont exposés les organismes marins tels que les algues, une variété de composés phénoliques sont produits pour relever ces défis. Les algues constituent ainsi une source commune de ces composés phénoliques [99]. La structure chimique des polyphénols est illustrée en Figure I.6

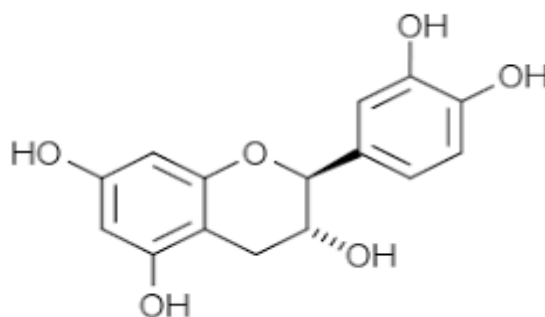


Figure I.6 : Structure chimique des polyphénols [98].

I.4.6.2. Phénols et acides phénoliques

Les phénols et les acides phénoliques représentent un groupe de composés chimiques présents dans les algues, ainsi que dans d'autres organismes végétaux. Ces composés sont définis par la présence d'un ou plusieurs groupes phénoliques dans leur structure, qui consistent en un cycle aromatique avec au moins un groupe hydroxyle (-OH). Ils ont un rôle important dans les fonctions physiologiques des algues et peuvent participer à divers processus biologiques [99]. Les algues peuvent contenir une variété de phénols et d'acides phénoliques, y compris l'acide gallique, l'acide caféique et l'acide cinnamique. Ces composés possèdent des

propriétés antioxydantes et sont potentiellement impliqués dans la protection contre les effets nocifs du rayonnement ultraviolet [100].

I.4.6.3. Flavonoïdes

Les algues contiennent une variété de flavonoïdes, qui sont des composés chimiques essentiels. Servant de métabolites secondaires, ils jouent un rôle crucial dans la protection et l'adaptation des algues à un environnement changeant [101]. Les flavonoïdes remplissent plusieurs fonctions, agissant comme des pigments, des antioxydants et des agents protecteurs contre les contraintes environnementales. Par ailleurs, les flavonoïdes peuvent également participer à l'interaction entre les algues et leur environnement en jouant le rôle de mécanismes de défense contre les herbivores et les pathogènes [102]. Par conséquent, ces composés contribuent à l'adaptation, à la survie et à la compétition des algues dans leur habitat marin. Les flavonoïdes les plus couramment rencontrés dans les algues sont la quercétine, le kaempférol, la myricétine, la fisétine et la naringénine [103]. La structure chimique de ces flavonoïdes est illustrée en Figure I.7.

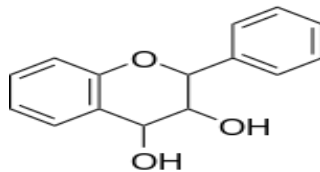


Figure I.7 : Structure chimique des Flavonoïdes [101].

I.4.6.4. Tannins

Les tannins sont un groupe spécifique de composés phénoliques aux propriétés astringentes intenses que l'on trouve dans certaines variétés d'algues. La caractéristique déterminante des tanins est leur capacité à se lier aux protéines et aux enzymes, impactant par conséquent la digestibilité des aliments pour les herbivores et les prédateurs. Cet attribut est crucial dans la défense des algues contre les organismes herbivores car il perturbe leur digestion et sert de dissuasion contre la consommation des algues [104]. Les algues produisent des tannins en réponse à divers facteurs de stress environnementaux, notamment la prédation, l'exposition aux rayons ultraviolets, la sécheresse et d'autres facteurs perturbateurs. Ces tannins peuvent être situés dans différentes sections de l'algue, telles que les tiges, les feuilles et les thalles [105]. De plus, les tanins possèdent des propriétés antioxydantes qui aident à protéger les cellules

d'algues contre les dommages potentiels causés par les radicaux libres [12]. Les tannins peuvent, selon leurs caractéristiques structurales, être divisés en trois classes :

Tannins condensés

Les proanthocyanidines, également appelées tannins condensés, constituent une sous-classe spécifique de tanins présents dans certains types d'algues. Ce qui les distingue est leur capacité à établir des liaisons covalentes entre les molécules de tanin, entraînant la formation de structures polymères plus complexes. Comparativement à d'autres types de tanins, se distinguent par leur astringence plus prononcée, ce qui les rend particulièrement propices à interagir avec les protéines et les enzymes [106]. Il convient de noter que certaines algues, en particulier les algues brunes (Phaeophyta), sont connues pour contenir des tanins condensés dans leurs tissus, ce qui facilite leur adaptation et leur survie dans le milieu marin [107].

Tannins hydrolysables

Dans certains types d'algues, il existe une autre catégorie de tannins appelés tanins hydrolysables [108]. Contrairement aux tannins condensés, qui créent de fortes liaisons chimiques entre les molécules de tanin, les tanins hydrolysables ont la capacité unique de se décomposer en composants plus petits dans des conditions acides ou enzymatiques. Ces tanins sont des composés polyphénoliques complexes qui sont produits par le processus d'estérification, où le glucose ou d'autres sucres se combinent avec des acides phénoliques comme l'acide gallique ou l'acide ellagique. Les tanins hydrolysables peuvent prendre diverses formes, notamment les gallotanins et les ellagitanins [109]. Ils sont également réputés pour leurs propriétés antimicrobiennes, offrant ainsi une protection contre les infections et les micro-organismes nocifs [109].

Phlorotannins

Les phlorotannins, un groupe particulier de polyphénols, se trouvent dans les algues brunes (Phaeophyta) et peuvent représenter jusqu'à 15 % du poids des algues brunes séchées. Ces composés sont considérés comme des métabolites secondaires et sont cruciaux dans les fonctions physiologiques et l'adaptation des algues brunes à leur habitat marin. Ce qui distingue les phlorotannins des autres composés phénoliques est leur structure distincte, composée d'unités de phloroglucinol interconnectées. Ils peuvent prendre diverses formes, allant des dimères aux oligomères et même aux grands polymères. De plus, les phlorotannins ont la capacité de former des complexes avec des ions métalliques, y compris des métaux lourds, contribuant ainsi à leur séquestration et à leur élimination [110].

I.4.6.5. Alcaloïdes

Les algues contiennent des composés azotés connus sous le nom d'alcaloïdes, qui peuvent être classés en trois groupes : les alcaloïdes de phényléthylamine, les alcaloïdes d'indole et les alcaloïdes d'indole halogénés. Alors que les alcaloïdes trouvés dans les algues sont relativement rares par rapport à ceux trouvés dans les plantes terrestres, ils présentent néanmoins des propriétés notables telles que des activités antibactériennes, anti-inflammatoires, antioxydantes et antitumorales [111]. En conséquence, ils sont largement utilisés dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques. Les alcaloïdes spécifiques produits par les algues peuvent varier en fonction du type d'algues et de son environnement [112]. Parmi les exemples d'alcaloïdes découverts dans les algues, citons le malyngamide, un alcaloïde cyanobactérien produit par certaines espèces de cyanobactéries et susceptible de posséder des propriétés neurotoxiques, ainsi que les anatoxines, qui sont des alcaloïdes cyanobactériens produits par des espèces cyanobactériennes spécifiques. Ces anatoxines ont été identifiées comme des substances toxiques qui constituent une menace tant pour les organismes aquatiques que pour les êtres humains. Un autre exemple d'alcaloïde cyanobactérien potentiellement nocif est la lyngbyatoxine. L'aplysiatoxine, quant à elle, est un alcaloïde présent dans certains types d'algues marines de la famille des rhodophytes, communément appelées algues rouges [113]. Ces alcaloïdes sont reconnus pour leurs propriétés cytotoxiques.

I.4.6.6. Terpénoïdes

Les terpénoïdes, également connus sous le nom d'isoprénoïdes, englobent un large éventail de composés chimiques que l'on peut trouver dans divers organismes, y compris les algues. Ces composés sont dérivés du bloc de construction fondamental connu sous le nom d'isoprène (C_5H_8), et ils peuvent se manifester sous diverses formes et structures, allant des terpènes simples aux terpénoïdes plus complexes. Dans le domaine des algues, les terpénoïdes revêtent une importance significative car ils jouent un rôle crucial dans la physiologie et l'adaptabilité de ces organismes dans l'environnement marin. Les phytols sont parmi les terpénoïdes les plus répandus observés dans les algues vertes et brunes, et ils remplissent une fonction essentielle dans la synthèse des chlorophylles, qui sont vitales pour le processus de photosynthèse [67]. De plus, certaines algues rouges contiennent des Farnesols, qui ont le potentiel de présenter des propriétés antibactériennes et antifongiques. Enfin, des espèces d'algues spécifiques ont été identifiées comme sources de diterpènes, qui peuvent posséder des propriétés biologiquement actives [114].

I.5. Applications des algues marines

En raison de leur abondance en composés bioactifs, de leur résilience et de leur adaptabilité à divers environnements, les algues possèdent un large éventail d'applications et d'utilités dans de multiples domaines.

I.5.1. Industrie alimentaire

L'utilisation des algues dans le domaine culinaire est une pratique de longue date dans diverses cultures du monde. Bien que les algues fassent partie de la consommation humaine, leur présence est discrète, principalement appréciée pour ses attributs technologiques depuis les années 1960. L'agar, l'alginate et le carraghénane sont ainsi devenus des composants indispensables dans l'industrie alimentaire [115].

L'agar et l'agarose, largement utilisés dans diverses industries, sont dérivés d'algues rouges. Les principaux producteurs de ces substances sont *Gelidium*, *Gracilaria*, *Acanthoptelis* et *Pterocladia*. Une fois que le mucilage de ces algues est extrait et soumis à des processus tels que la purification, la déshydratation et le broyage, il est transformé en poudre d'agar-agar. Cette poudre est principalement utilisée pour créer des textures de type gel dans une large gamme de produits alimentaires [116].

Les extraits d'algues ont le potentiel de servir d'additifs alimentaires afin d'améliorer la qualité globale de divers produits alimentaires. Ces extraits peuvent améliorer la texture, la couleur, la saveur et le contenu nutritionnel des aliments. En particulier, les carraghénanes et les alginates, qui sont des types spécifiques d'extraits d'algues, sont couramment utilisés dans l'industrie alimentaire comme épaississants, gélifiants et émulsifiants [117]. Leur utilisation contribue à l'attrait général et à la fonctionnalité des produits alimentaires.

Dans certaines régions, les algues remplacent les composants conventionnels. Par exemple, l'agar-agar, dérivé d'algues rouges, se substitue à la gélatine dans de nombreux aliments [83].

I.5.1.1. Alimentation humaine

La consommation d'algues est une tradition de longue date en Asie tout au long de l'histoire humaine. Cependant, sa consommation directe dans le monde occidental est moins répandue et plus récente. Récemment, l'utilisation des algues comme source de nourriture pour l'homme, à la fois comme légumes et comme condiments, a été approuvée, ce qui a ouvert de nouvelles possibilités pour l'industrie alimentaire [83]. Ces macroalgues sont riches en

protéines, lipides, vitamines et minéraux, ce qui les rend très précieuses comme source de nutrition [36]. Environ 75% de la production mondiale d'algues, qui s'élève à 8 millions de tonnes d'algues fraîches, est spécifiquement cultivée pour la consommation directe par l'homme. Actuellement, il existe 14 types de macroalgues et microalgues comestibles dont la vente est autorisée dans certains pays [118]. Les algues autorisées pour l'alimentation humaine sont listées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Algues autorisées pour l'alimentation humaine [119]

Type	Nom
Algues brunes	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Ascophyllum nodosum</i> • <i>Fucus vesiculosus</i> • <i>Fucus serratus</i> • <i>Himanthalia elongata</i> • <i>Undaria pinnatifida</i>
Algues rouges	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Porphyra umbilicalis</i> • <i>Palmaria palmata</i> • <i>Gracilaria verrucosa</i> • <i>Chondrus crispus</i>
Algues vertes	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Ulva spp.</i> • <i>Enteromorpha spp.</i>
Microalgues	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Spirulina sp.</i> • <i>Odontella aurita</i>

1.5.1.2. Alimentation animale

L'incorporation d'algues dans l'alimentation animale a de nombreux objectifs, allant de son rôle de source de nutriments et de protéines à sa contribution en acides gras essentiels et en minéraux. Dans le cas des macroalgues comme *Ascophyllum nodosum* et *Laminaria digitata*, elles sont récoltées, finement broyées, puis séchées pour être utilisées dans des produits alimentaires [81]. Une analyse de ces macroalgues a indiqué qu'elles contenaient des quantités importantes de minéraux, d'oligo-éléments et de vitamines. Notamment, les oligo-éléments tels que le fer, le zinc, le cobalt, le chrome, le molybdène, le nickel, le fluor et l'iode sont cruciaux

pour les mammifères à petites doses [120]. Par conséquent, l'utilisation d'algues dans l'alimentation animale sert à diverses fins, y compris celles susmentionnées.

L'aquaculture, la pratique consistant à élever des poissons, des crevettes et d'autres organismes aquatiques, incorpore fréquemment des algues dans les aliments pour animaux. Les algues, en particulier, offrent une riche source de protéines de haute qualité, d'acides aminés essentiels, ainsi que de vitamines et de minéraux, répondant efficacement aux besoins nutritionnels des poissons d'élevage [121].

L'incorporation d'algues dans les aliments pour animaux de compagnie peut avoir de nombreux avantages pour la santé des chiens et des chats. Les algues constituent une source précieuse de nutriments essentiels qui favorisent le bien-être général des animaux. Il contient des acides gras oméga-3, ainsi qu'une variété de vitamines et de minéraux, qui contribuent tous à une santé optimale [36]. De plus, l'inclusion d'algues dans les aliments pour animaux de compagnie peut aider à maintenir et à soutenir la santé de leur peau et de leur pelage [122].

I.5.2. Industrie pharmaceutique et médicale

Ces dernières années, il y a eu une utilisation croissante des algues dans le domaine des cosmétiques, principalement en raison de leurs attributs avantageux pour la peau et les cheveux. Ces propriétés avantageuses ont incité l'incorporation d'extraits d'algues et de dérivés dans divers articles cosmétiques, y compris, mais sans s'y limiter, des crèmes, des lotions, des masques, des shampooings et des produits de soins personnels [123]. Un exemple d'utilisation des algues dans le domaine médical et parapharmaceutique est illustré en Figure I.8.

L'hydratation de la peau est un aspect crucial des soins de la peau. Les algues, de par leur richesse en polysaccharides et en acides aminés, possèdent des propriétés à la fois hydratantes et apaisantes pour la peau. Les extraits d'algues sont particulièrement efficaces pour retenir l'humidité et prévenir la déshydratation de la peau, c'est pourquoi ils sont des ingrédients très recherchés dans les crèmes hydratantes et les lotions [124].

Le processus de vieillissement peut être combattu en incorporant des algues dans sa routine de soins de la peau. Les algues sont riches en antioxydants, en particulier en caroténoïdes et en flavonoïdes, qui combattent efficacement les radicaux libres qui accélèrent le vieillissement prématuré de la peau. Pour minimiser la visibilité des rides et ridules, les produits de soin de la peau utilisent souvent des extraits d'algues [123].

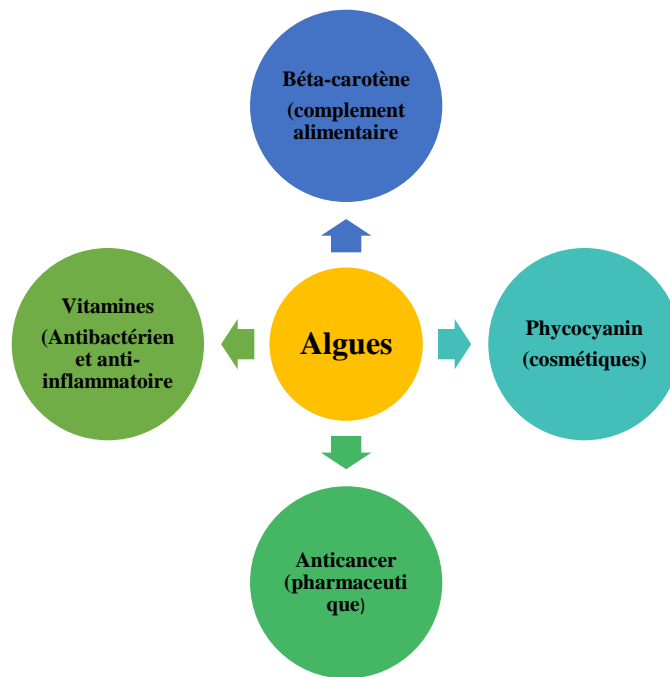


Figure I.8 : Exemple d'utilisation des algues dans le domaine médical et parapharmaceutique

Les algues sont connues pour leurs effets calmants et anti-inflammatoires, en grande partie dus à la présence de composés spécifiques comme les phlorotannins. Ces composés possèdent des propriétés qui peuvent réduire efficacement l'inflammation et apaiser la peau, ce qui les rend très bénéfiques pour les personnes ayant la peau sensible ou irritée [125].

Le processus d'éclaircissement de la peau peut être facilité par l'utilisation d'extraits spécifiques issus de variétés particulières d'algues, notamment celles issues des algues brunes. Ces extraits agissent en empêchant la production de mélanine, le pigment responsable de la formation des taches brunes, favorisant ainsi un teint plus uniforme et plus clair [126].

Le processus de renforcement des cheveux implique l'utilisation d'algues, riches en minéraux essentiels et en vitamines qui procurent de nombreux avantages aux cheveux. Les produits capillaires incorporent souvent des extraits d'algues en raison de leur capacité à fortifier les cheveux, à favoriser leur croissance et à améliorer leur brillance naturelle [127].

Les caroténoïdes des algues possèdent la capacité de protéger naturellement contre les effets néfastes des rayons UV du soleil. En conséquence, ces caroténoïdes sont incorporés dans les formulations de crème solaire pour protéger la peau des dommages causés par le soleil [128].

Le processus de détoxification implique l'utilisation d'algues, en particulier d'algues brunes, dans divers produits de soin de la peau tels que des masques et des nettoyants. Ces produits sont conçus pour éliminer efficacement les toxines et les impuretés de la peau [129].

I.5.3. Traitement des eaux usées

Le processus de purification de l'eau par l'utilisation d'algues, en particulier de microalgues, implique l'utilisation d'algues pour diminuer ou éliminer les polluants présents dans l'eau. Les algues possèdent une capacité particulière à absorber et à recueillir diverses impuretés de l'eau, qui englobent les métaux lourds, les nutriments excédentaires comme l'azote et le phosphore, ainsi que des polluants supplémentaires tels que les pesticides et les composés organiques [130].

Le processus d'absorption des métaux lourds est une tâche dans laquelle les algues excellent. Ces micro-organismes ont la capacité de lier les métaux lourds comme le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure. Ces métaux se retrouvent souvent dans l'eau à la suite d'accidents industriels, de déchets agricoles et de diverses activités humaines.

La présence excessive de nutriments, en particulier d'azote et de phosphore, est cruciale pour la croissance des algues. Cependant, lorsque ces nutriments s'accumulent de manière excessive dans les sources d'eau en raison de facteurs tels que l'agriculture et les eaux usées non traitées, cela peut entraîner la prolifération des algues et un phénomène connu sous le nom d'eutrophisation. Les algues jouent un rôle dans l'atténuation de ce problème en absorbant et en incorporant ces nutriments dans leur propre croissance, limitant ainsi la disponibilité de ces nutriments pour d'autres organismes de l'écosystème [131].

Les algues possèdent la capacité de décomposer des polluants organiques spécifiques, y compris les pesticides et les produits chimiques dangereux, en les utilisant comme sources de carbone pour faciliter leur propre croissance. Ce processus facilite l'élimination et la transformation de ces polluants [132].

I.5.4. Industrie automobile

Le terme « biocarburants » désigne les carburants dérivés de diverses sources renouvelables, y compris les plantes, les déchets agricoles, les micro-organismes et plus particulièrement les algues dans ce cas. Les biocarburants sont considérés comme une alternative plus durable et plus écologique aux carburants fossiles traditionnels comme l'essence et le diesel. Cela est principalement dû à leur réduction des émissions de gaz à effet de serre lors de la combustion, ce qui contribue à l'atténuation des émissions de carbone et à la lutte contre le changement climatique [133].

Les biocarburants issus des algues sont produits en utilisant les lipides et les glucides qui s'accumulent dans leurs cellules au cours de leur cycle de croissance. Les algues ont la

capacité de stocker des quantités significatives de lipides et de glucides dans leurs cellules en réponse à des facteurs environnementaux tels que l'exposition au soleil et la disponibilité des nutriments [134].

Le processus de conversion des lipides extraits des algues en biodiesel implique leur transformation en esters méthyliques ou éthyliques par une réaction chimique avec un alcool. Le biodiesel résultant est un carburant renouvelable qui ressemble beaucoup au diesel fossile, mais qui est dérivé de sources durables. Il peut être utilisé comme substitut du diesel traditionnel dans les moteurs [135]. Le processus de fabrication des biocarburants, y compris ceux dérivés des algues, est illustré en Figure I.9

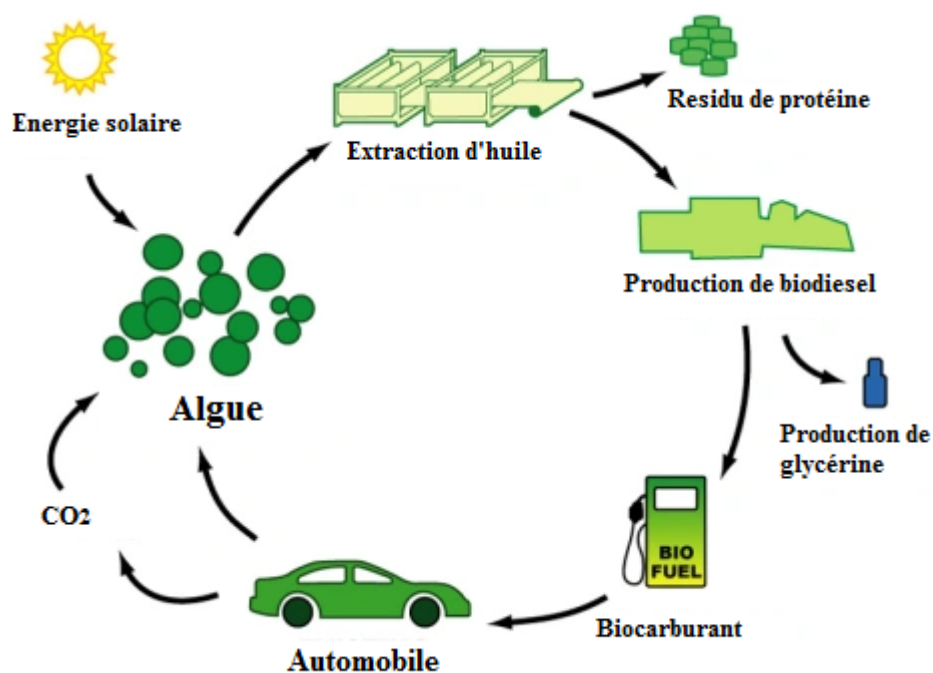


Figure I.9 : Processus de fabrication des biocarburants [133]

Les glucides dérivés d'algues peuvent subir une fermentation pour produire du bioéthanol, un biocarburant généré à partir du processus de fermentation des sucres. Le bioéthanol sert de complément à l'essence, réduisant efficacement les émissions de carbone et améliorant l'efficacité énergétique [136].

I.5.5. Industrie agricole

Les algues ont de multiples applications dans l'agriculture [137], servant à la fois d'engrais organiques et d'amendements du sol. En incorporant des algues dans le sol, cela améliore sa qualité globale et facilite la croissance des cultures. De plus, les algues peuvent

fonctionner comme biostimulants, augmentant la capacité de la plante à résister et à s'adapter à divers facteurs de stress environnementaux.

L'abondance de nutriments vitaux présents dans les algues, notamment l'azote, le phosphore, le potassium, les oligo-éléments, les vitamines et les acides aminés, en fait un excellent choix pour les engrais organiques et les amendements du sol. En utilisant les algues dans les engrais organiques, le sol peut être enrichi de ces nutriments précieux, ce qui améliore la fertilité du sol. Il a été démontré que l'application d'engrais à base d'algues favorise le développement des cultures, augmente les rendements et améliore la qualité globale des cultures [138].

Les composants bioactifs présents dans les algues, notamment les acides aminés, les phytohormones et les polyphénols, ont le potentiel de servir de biostimulants pour les plantes. En stimulant divers processus physiologiques au sein des plantes, les biostimulants améliorent leur capacité à résister aux défis environnementaux tels que la sécheresse, les températures extrêmes, les maladies et les infections. De plus, ils renforcent les mécanismes de défense innés des plantes tout en favorisant leur croissance et leur développement global [139].

Les algues possèdent la capacité d'améliorer la rétention d'eau dans le sol, ce qui s'avère particulièrement avantageux dans les régions sensibles à la sécheresse. En aidant à la préservation de l'humidité du sol pendant de longues périodes, les algues diminuent efficacement le besoin d'irrigation [140].

La mise en œuvre des algues comme engrais organiques et amendements du sol est une stratégie efficace pour une gestion durable des sols. En intégrant les algues, une ressource renouvelable, dans les pratiques agricoles, les sols peuvent être gérés de manière plus durable. Cette approche diminue la dépendance aux engrais chimiques issus des combustibles fossiles et encourage des méthodes agricoles respectueuses de l'environnement [140].

I.5.6. Environnement et durabilité

L'expression « environnement et durabilité » se rapporte à l'influence des algues sur l'écosystème marin et à leur rôle dans la promotion de la durabilité environnementale, en particulier en ce qui concerne le cycle du carbone et la lutte en cours contre le changement climatique [141].

La régulation du cycle du carbone est un processus critique, les algues, en particulier les microalgues présentes dans l'océan, jouant un rôle crucial. Grâce au processus de photosynthèse, les algues absorbent le dioxyde de carbone (CO₂) de l'eau et de l'atmosphère,

qu'elles utilisent pour produire des glucides, tels que le glucose et d'autres sucres, tout en libérant simultanément de l'oxygène (O₂) comme sous-produit. Cette capacité unique à capter le CO₂ et à générer de l'oxygène est indispensable pour maintenir l'équilibre chimique de l'atmosphère et réguler efficacement le climat terrestre [142].

En somme, l'utilisation des algues dans la lutte contre le changement climatique implique leur capacité à capturer le CO₂ atmosphérique par photosynthèse, réduisant ainsi sa concentration dans l'atmosphère. Favoriser la croissance des algues et préserver leurs écosystèmes marins associés permet de limiter les émissions de CO₂ et d'encourager la séquestration du carbone dans les océans, contribuant ainsi à atténuer le réchauffement climatique [143].

I.5.7. Industrie plastique

Les chercheurs se penchent actuellement sur les algues comme une possible source de bioplastiques biodégradables, offrant ainsi une alternative plus durable aux plastiques dérivés du pétrole. Les bioplastiques, contrairement aux plastiques traditionnels à base de pétrole, sont fabriqués à partir de ressources renouvelables comme les plantes, les algues, les déchets agricoles ou les micro-organismes [144].

L'objectif de l'utilisation des bioplastiques est de réduire la dépendance aux plastiques non renouvelables dérivés du pétrole et de résoudre les problèmes environnementaux associés, tels que la pollution marine et la décomposition lente dans les milieux naturels. Les algues sont explorées comme une source prometteuse de bioplastiques biodégradables en raison de leur capacité à croître rapidement et à accumuler des matériaux pouvant être transformés en polymères pour la production de bioplastiques [145]. Un exemple de bioplastique synthétisé à partir d'algues marines est illustré en Figure I.10

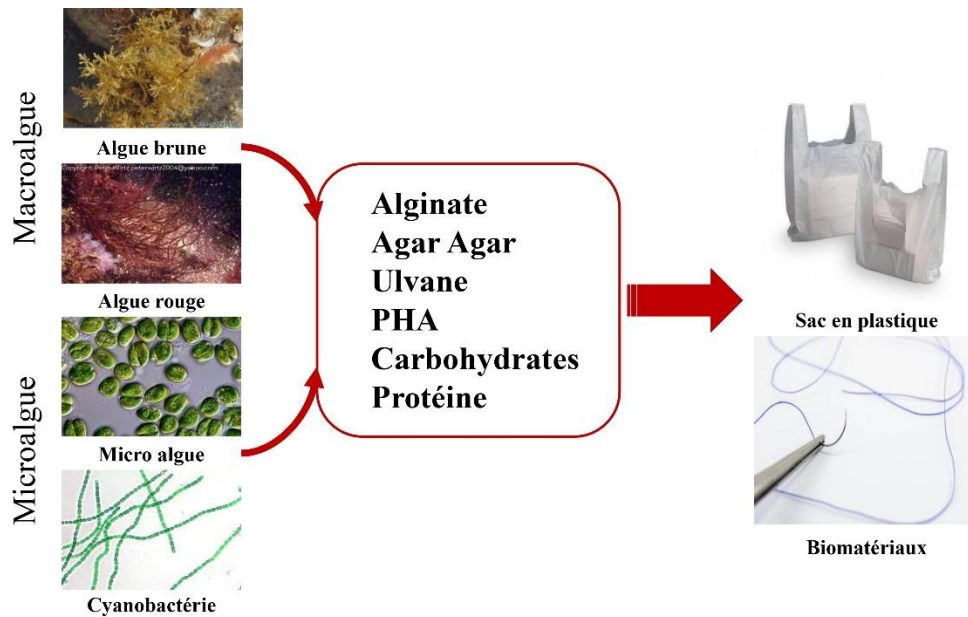


Figure I.10 : Bioplastique synthétisé à partir d'algues marines [144]

La biodégradabilité des bioplastiques dérivés d'algues est extrêmement prometteuse car ils ont la capacité de se décomposer sous l'action de micro-organismes présents dans l'environnement naturel. Ce processus minimise considérablement leurs effets néfastes sur les écosystèmes. Cela contraste fortement avec les plastiques traditionnels qui nécessitent plusieurs siècles pour se décomposer, entraînant d'importants problèmes de pollution [146].

I.6. Conclusion

Ces dernières années, les applications potentielles thérapeutiques des composants chimiques et biologiques des algues ont suscité un regain d'intérêt, en raison de leur capacité à prévenir ou à traiter diverses maladies. De plus, les applications environnementales ont également été mises en avant grâce à la production de bioplastiques à partir d'algues. Ces bioplastiques ont le potentiel de réduire considérablement l'impact environnemental par rapport aux plastiques dérivés du pétrole, en raison de leur capacité à diminuer les émissions de gaz à effet de serre et la consommation d'énergie associée à la production conventionnelle de plastiques.

Chapitre II

II.1. Introduction

Depuis l'avènement du pétrole, la production de plastique a augmenté de façon constante, avec des conséquences néfastes sur l'environnement. Pour remédier à cela, les chercheurs se sont tournés vers des alternatives issues de la biomasse [147], offrant des propriétés uniques telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et des caractéristiques physico-mécaniques modifiables [148]. Ces nouveaux matériaux, connus sous le nom de biopolymères ou polymères biosourcés, trouvent des applications diverses dans des secteurs tels que l'emballage, le textile, l'agriculture, les produits pharmaceutiques, l'électronique et la médecine [149]. Certains de ces polymères, appelés agropolymères, existent naturellement, tandis que d'autres sont produits à partir de matériaux dérivés de la biomasse, appelés biomonomères.

II.2. Définition des biopolymères

Les biopolymères font référence à une classe de polymères qui sont soit naturellement présents dans les organismes vivants, soit produits artificiellement par eux. Cette catégorie englobe une gamme de polymères dérivés de ressources renouvelables et pouvant être utilisés dans la création de bioplastiques [150].

Selon la définition du CEN, les biopolymères englobent les macromolécules biosourcées, biodégradables et biocompatibles. Dans la catégorie des produits biosourcés, les polymères biosourcés sont une composante importante, car ils sont issus en partie ou en totalité de la biomasse. Cela implique qu'ils proviennent de matières premières renouvelables [151].

Un polymère capable d'être décomposé et consommé par des micro-organismes vivants dans l'environnement naturel est classé comme biodégradable. D'autre part, un polymère compostable est un type de polymère qui, au cours de son processus de biodégradation, produira de l'eau, du CO₂, des composés inorganiques et de la biomasse sans laisser de résidus nocifs ou toxiques [152].

II.3. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en fonction de leur source et de leur capacité à se biodégrader. Les polymères biosourcés sont divisés en différents groupes, dont le premier comprend les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables, principalement de la biomasse. Dans cette catégorie, des matériaux tels que les amidons, les celluloses et les

protéines sont inclus. Ces types de polymères sont capables de se décomposer naturellement dans l'environnement, jouant un rôle dans la diminution des déchets plastiques [153].

Outre les biopolymères, il existe également des polymères biodégradables issus de combustibles fossiles, produits par des méthodes pétrochimiques. Bien que ces types de polymères proviennent de ressources non renouvelables, leur biodégradabilité leur permet de se décomposer plus efficacement et plus rapidement que les plastiques conventionnels à base de pétrole [154].

Il existe aussi des polymères issus de ressources renouvelables et non biodégradables. Ces types de polymères, connus sous le nom de bioplastiques non biodégradables, sont créés à partir de matières premières renouvelables comme la cellulose ou l'amidon. Néanmoins, ils ne se décomposent pas naturellement dans l'environnement, ce qui présente des défis potentiels pour la gestion des déchets sur de longues périodes [155].

Pour fournir un aperçu concis, la catégorisation des biopolymères en fonction de leur source et de leur dégradabilité permet une compréhension globale des différentes alternatives pour minimiser l'impact négatif des plastiques sur l'environnement. Cette approche favorise l'utilisation de matériaux biosourcés et de matériaux plus respectueux de l'environnement [156]. La classification des polymères biosourcés, incluant leurs types, groupes chimiques et exemples spécifiques, est présentée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Classification des polymères biosourcés

Types	Groupe chimique	Exemple	Références
Polymères à base de biomasse	Polysaccharides Protéines et lipides	Glucides (blé, pommes de terre, maïs) ; Produits fabriqués à partir de matériaux cellulosiques et ligno-cellulosiques (bois, pailles, etc.) ; Pectines (chitosan/chitine, gommes, etc.) ; Caséine, lactosérum, collagène/gélatine d'origine animale ; Les plantes qui sont un type d'organisme vivant (zéine, soja, gluten).	[153-155]
Polymères dérivés de la fermentation microbienne	Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Poly(hydroxybutyrate) (PHB) Poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalérate) (PHBV)	[156-158]
Les monomères des agro-ressources sont utilisés pour fabriquer chimiquement des polymères.	Poly(hydroxyacide)	Acide poly(lactique) (PLA) Acide polyglycolique (PGA)	[159-161]

II.3.1. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (Biomasse)

Les polymères, dérivés de sources organiques comme les sous-produits agricoles, les micro-organismes ou les plantes, sont classés comme biopolymères. Ces matériaux sont conçus

pour se dégrader naturellement dans l'environnement, réduisant ainsi leur impact sur la problématique des déchets plastiques persistants [156]. Parmi les exemples que l'on peut citer:

- L'acide polylactique, également connu sous le nom de PLA, est un matériau dérivé de l'amidon de maïs ou d'autres plantes à haute teneur en glucose. Cette substance polyvalente se retrouve dans de nombreuses applications, y compris, mais sans s'y limiter, les emballages alimentaires, la vaisselle jetable et les textiles [166].
- Le PHA, une substance générée par des bactéries spécifiques utilisant des ressources renouvelables telles que les huiles végétales ou les déchets agricoles, a un large éventail d'applications qui couvrent tous les secteurs, notamment l'emballage et la médecine, entre autres [167].
- Dérivé de l'amidon végétal, l'amidon thermoplastique est un matériau polyvalent qui peut être moulé en une substance semblable au plastique. Cette substance trouve de nombreuses applications, notamment dans la production d'emballages respectueux de l'environnement et d'autres articles biodégradables [168].
- Des films comestibles et d'autres matières alimentaires peuvent être produits à l'aide de polymères biodégradables comme la caséine, une protéine présente dans le lait, et la zéine, une protéine dérivée du maïs [169].
- Il existe une variété de polysaccharides biodégradables qui sont utilisés dans les pratiques industrielles et médicales, tels que la cellulose, le chitosane (qui est extrait de la chitine) et l'alginate [170].

II.3.2. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (Pétrochimie)

Les polymères sont des matériaux créés à partir de ressources dérivées du pétrole qui ont été modifiées pour avoir des propriétés biodégradables, ce qui les distingue des plastiques non biodégradables conventionnels [171]. Voici quelques exemples de polymères biodégradables issus de ressources fossiles :

- Le Polycaprolactone (PCL), un polymère thermoplastique dérivé de la pétrochimie, est utilisé dans divers domaines. Il est notamment employé dans la fabrication de sutures médicales, d'implants et de matériaux d'emballage biodégradables [172].
- Le succinate de polybutylène (PBS), est un type de polymère biodégradable dérivé de sources pétrochimiques. Le PBS est utilisé dans la fabrication d'une variété de produits, notamment des films, des emballages et des articles jetables [173].

- Certains polymères aliphatiques dérivés de sources pétrochimiques, tels que les polyesters aliphatiques, sont conçus pour une biodégradation accélérée par rapport aux plastiques conventionnels, tout en préservant leurs propriétés mécaniques [174].
- Il est possible de rendre certains polymères traditionnels, comme le polystyrène et le polyéthylène, biodégradables en conservant leurs caractéristiques fondamentales grâce à des modifications chimiques [175].

II.3.3. Polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères produits à partir de sources naturelles et renouvelables deviennent de plus en plus populaires. Cependant, il est important de noter que tous ces polymères ne peuvent pas être facilement décomposés dans l'environnement. En effet, certains de ces polymères ne sont pas biodégradables [176]. Voici quelques exemples de polymères non biodégradables produits à partir de ressources renouvelables.

- L'acide polylactique (PLA), connu pour ses propriétés biodégradables, possède une variante non biodégradable qui a été modifiée chimiquement pour prévenir une dégradation rapide. Ce PLA modifié est idéal pour les produits qui nécessitent une durabilité à long terme, en particulier dans le domaine des composants électroniques [156].
- Le styrène acrylonitrile (SAN) est un type de polymère qui provient généralement de la pétrochimie, bien qu'il puisse également être obtenu à partir de matériaux d'origine végétale. Néanmoins, la version du SAN dérivée de ressources renouvelables est toujours considérée comme non biodégradable [177].
- Le polyéthylène, un matériau non biodégradable, peut être dérivé de la canne à sucre, une source renouvelable. Il trouve une utilisation dans une variété d'applications plastiques [178].
- Il est possible de modifier certains polymères fabriqués à partir de matériaux renouvelables pour obtenir des caractéristiques particulières tout en conservant leur non-biodégradabilité. Ceci est illustré par l'amidon, qui peut être modifié chimiquement pour améliorer sa résistance sans compromettre sa nature non biodégradable [179].

II.4. Étude du biopolymère : l'alginate

II.4.1. Définition

L'alginate est un polymère biodégradable issu de ressources renouvelables. C'est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue l'élément structural de l'algue brune marine (Phaeophyceae) qui constitue plus de 40% de sa masse sèche [180]. Ces algues se trouvent le long des côtes du monde entier. Bien que l'alginate puisse être produit par fermentation microbiologique et fasse partie des polysaccharides qui composent la capsule entourant certaines bactéries, les alginates commerciaux utilisés à des fins industrielles sont principalement issus d'algues brunes [180]. L'alginate est couramment utilisé dans les applications industrielles en raison de ses propriétés de rétention d'eau et de sa capacité à viscosifier, gélifier ou stabiliser [181].

II.4.2. Processus de production d'alginate

L'extraction de l'alginate à partir d'algues marines est un processus complexe comprenant plusieurs étapes. Tout d'abord, les algues fraîches sont lavées, séchées et transformées en poudre. Ensuite, cette poudre est réhydratée dans l'eau, et des produits chimiques sont ajoutés pour éliminer les composés indésirables. Après cela, un prétraitement acide ou alcalin est utilisé pour dégrader la paroi cellulaire des algues, suivi d'une extraction au carbonate de sodium afin d'obtenir de l'alginate soluble. Trois méthodes de précipitation sont couramment utilisées pour récupérer l'alginate de la solution : la précipitation sous forme de sel de sodium, de sel de calcium ou d'acide alginique. Le produit final est généralement isolé sous forme d'alginate de sodium. Le processus de production d'alginate à partir d'algues brunes est illustré en Figure II.1.

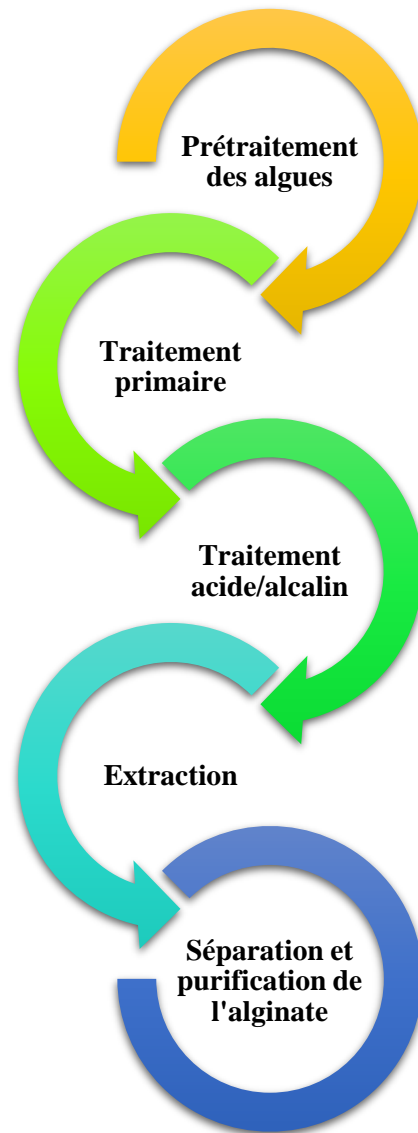


Figure II.1 : Processus de production d'alginate à partir d'algues brunes

II.4.2.1. Prétraitement des algues

Le prétraitement des algues est une étape essentielle dans le processus d'extraction de l'alginate. Après la récolte, les algues séchées sont réduites en petits morceaux pour faciliter le traitement ultérieur [182]. En général, ces algues séchées sont broyées ou moulues en poudre pour obtenir des particules d'environ 0,5 mm. Les particules plus fines offrent une surface accrue, favorisant ainsi un meilleur contact avec les solvants et les produits chimiques utilisés lors des étapes de prétraitement et d'extraction, ce qui améliore l'efficacité globale de l'extraction [38,39].

II.4.2.2. Traitement primaire

Le trempage de la poudre d'algue broyée dans une solution de formaldéhyde à 2 % est largement utilisé dans près de la moitié des procédés d'extraction d'alginate décrits dans la littérature. Une température modérée de 20 à 40 °C est maintenue pendant 24 heures afin de ramollir les parois cellulaires des tissus d'algues et d'éliminer les pigments ainsi que les composés phénoliques [39,40]. L'effet de différentes concentrations de formaldéhyde et de durées de trempage à 28 °C sur la viscosité intrinsèque de l'alginate dérivé de l'algue *Sargassum polycystum* a été étudié par Wedlock et al. [186]. Il a été conclu que l'augmentation de la concentration de formaldéhyde et de la durée de trempage entraînait une augmentation de la viscosité intrinsèque. Cependant, il est généralement observé que le trempage dans le formaldéhyde ne dépasse pas 24 heures. Le trempage avec d'autres produits chimiques tels que l'éthanol [184], l'acétone [187], l'hypophosphite de sodium [188], le chloroforme et l'éther de pétrole [189], ainsi que le trempage avec de l'eau uniquement, sont également rapportés.

II.4.2.3. Traitement acide/alcalin

Le prétraitement acide est l'une des premières méthodes employées dans l'extraction de l'alginate. Les acides dilués, principalement l'acide chlorhydrique (HCl), sont utilisés pour éliminer les composés indésirables des algues, tels que les polyphénols et les polysaccharides facilement dégradables, comme les fucoïdanes [190]. De plus, l'acide dilué élimine également les cations polyvalents, tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} , de la matrice d'alginate en convertissant l'alginate de sa forme saline en acide alginique [191]. Une autre alternative récente est l'utilisation d'acides organiques tels que l'acide citrique. Le prétraitement alcalin, bien que moins répandu que le prétraitement acide, vise à dégrader la paroi cellulaire des algues pour faciliter l'extraction ultérieure de l'alginate [192].

II.4.2.4. Extraction

Après le prétraitement, la biomasse d'algues est lavée à l'eau pour neutraliser le pH. Le résidu solide est ensuite séparé par filtration ou centrifugation pour le processus d'extraction suivant. L'extraction à l'aide de carbonate de sodium est prédominante, où l'acide d'alginate insoluble et/ou les sels d'alginate sont convertis en alginate de sodium soluble. Les paramètres d'extraction tels que la température, la durée, le pH et la concentration alcaline ont un impact significatif sur l'efficacité de l'extraction et les propriétés de l'alginate [193].

La température, le temps et le produit chimique d'extraction sont des variables critiques qui affectent le rendement et les propriétés de l'alginate. Une température d'extraction plus élevée augmente généralement le rendement, mais peut entraîner une dégradation de la chaîne polysaccharidique de l'alginate, conduisant à un produit de viscosité réduite [37,42,49]. Le temps d'extraction optimal varie en fonction de l'espèce d'algue et d'autres paramètres. Le pH de la solution d'extraction joue également un rôle crucial, et le carbonate de sodium est principalement utilisé pour atteindre le pH souhaité. D'autres sels de sodium/alcalins tels que le NaOH et le Na₂CO₃ ont également été utilisés pour l'extraction de l'alginate [50-52].

II.4.2.5. Séparation et purification de l'alginate

Après l'extraction, l'alginate de sodium est dissous dans une solution alcaline, formant une boue visqueuse. La séparation de l'alginate des résidus solides d'algues peut être effectuée par filtration ou centrifugation [53,54]. La purification de l'alginate peut être réalisée par précipitation sous forme d'alginate de sodium, d'alginate de calcium ou d'acide alginique, suivie de séchage et de broyage pour obtenir le produit final pur [200].

II.4.3. Structure chimique

La structure chimique de l'alginate est basée sur une série d'unités répétitives de résidus d'acide uronique, dont les plus répandus sont l'acide α -L-guluronique (G) et l'acide β -D-mannuronique (M). Au moyen de liaisons glycosidiques (1-4), ces résidus sont réunis en une chaîne linéaire. L'acide α -L-guluronique (G) est un composant crucial de l'alginate et possède une configuration α -L. Sa structure linéaire consiste en une unité répétitive composée d'un résidu G et d'un résidu M. L'acide β -D-mannuronique (M), l'autre composant majeur de l'alginate, a une configuration β -D et se trouve en alternance avec l'acide guluronique dans la chaîne. Les liaisons glycosidiques (1-4) relient les résidus G et M ensemble, ce qui signifie que le carbone 1 de l'acide uronique est lié au carbone 4 de l'acide uronique suivant, ce qui donne une structure linéaire [201]. Les caractéristiques distinctives de l'alginate sont attribuées aux unités récurrentes G et M de sa chaîne. Ces unités, lorsqu'elles sont disposées selon des motifs spécifiques, donnent à l'alginate la capacité de se solidifier en un gel lorsqu'il est exposé à des ions calcium. Les groupes carboxyle de l'alginate, présents sur les résidus d'acide uronique, contribuent à son potentiel de création de liaisons ioniques avec les ions calcium, un composant fondamental de son processus de gélification [202]. La structure chimique de l'alginate est illustrée en Figure II.2.

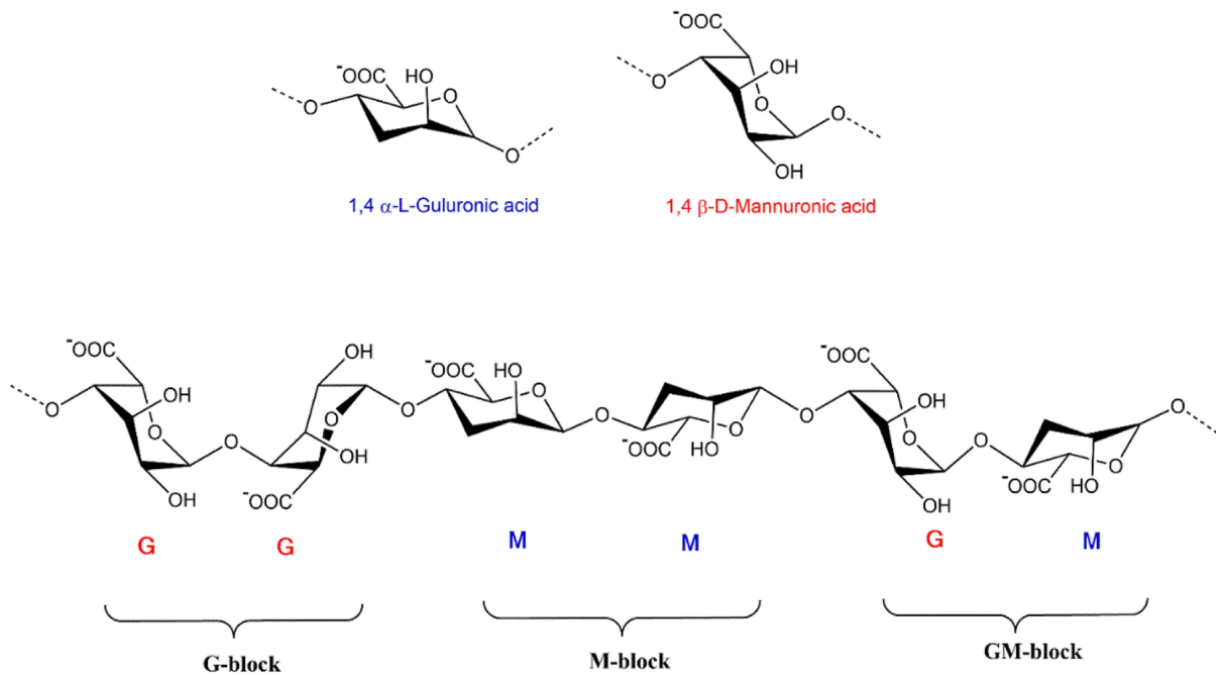


Figure II.2 : Structure chimique de l'alginate [203]

II.4.4. Propriétés de l'alginate

Les nombreuses propriétés de l'alginate en font un composant attrayant pour une variété d'applications dans les secteurs industriel, médical et alimentaire.

II.4.4.1. Rhéologie et Gélification

Les propriétés rhéologiques et de gélification de l'alginate sont intrigantes en raison de sa capacité à passer d'un état fluide à un état gélifié en réponse à des facteurs tels que le pH, la concentration et la présence d'ions calcium. Le processus de gélification est facilité par la création de liaisons ioniques entre les ions calcium et les groupes carboxyle présents dans les résidus d'acide guluronique. À la suite de cette interaction, une structure de gel tridimensionnelle est formée [204]. L'effet du calcium sur les unités d'alginate MG, MM et GG est illustré en Figure II.3.

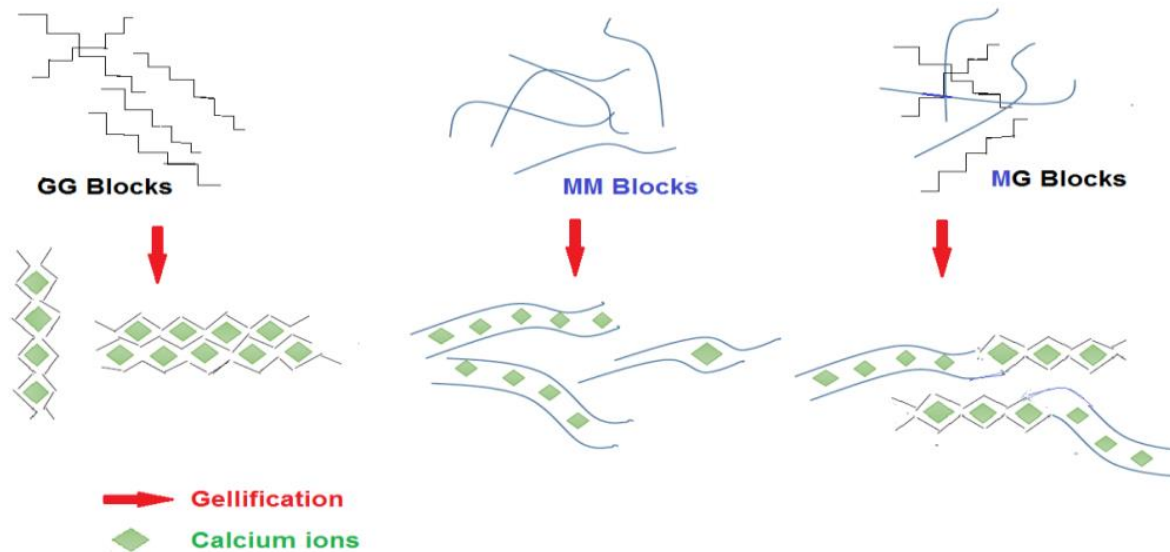


Figure II.3 : Effet du calcium sur les unités d'alginate MG, MM et GG [205].

- La rhéologie est un domaine scientifique dédié à l'examen de la façon dont les matériaux se déforment et s'écoulent. L'alginate, en particulier, est connu pour ses caractéristiques rhéologiques intrigantes, ce qui signifie que son comportement d'écoulement et sa viscosité peuvent être modifiés par des stimuli externes tels que la concentration, le pH, la présence d'ions et l'application d'une pression ou d'une force de cisaillement [206].
- La transformation d'un état liquide ou fluide à un état de gel solide est appelée gellification ou gélification. L'alginate, en particulier, subit ce processus principalement en raison de l'introduction d'ions calcium (Ca^{2+}). Les ions calcium se lient aux groupes carboxyle situés sur les résidus d'acide guluronique dans la chaîne d'alginate, initiant le processus de gélification [207].

II.4.4.2. Flexibilité et Résistance Mécanique

La flexibilité et la résistance mécanique de l'alginate sont des caractéristiques cruciales qui dictent son application dans divers domaines. L'introduction d'ions calcium dans l'alginate peut conduire à la formation de structures de gel rigides. Cependant, le rapport des composants de l'alginate, l'acide mannuronique et l'acide guluronique, peut être modifié pour modifier ses propriétés mécaniques. Cela permet la production de matériaux souples ou plus denses pour répondre à des exigences spécifiques [208].

La présence d'ions calcium (Ca^{2+}) dans une solution d'alginate entraîne la formation de liaisons ioniques avec les groupes carboxyle des résidus d'acide guluronique le long de la chaîne d'alginate. Ces liaisons servent de ponts entre les chaînes, créant ainsi une structure de gel

tridimensionnelle. Cette structure de gel est beaucoup plus ferme et a une plus grande résilience mécanique par rapport à l'état liquide de la solution d'alginate [209].

La proportion de ses composants peut modifier les caractéristiques mécaniques de l'alginate, qui est constitué d'acide α -L-guluronique (G) et d'acide β -D-mannuronique (M). L'arrangement de G et M dans la chaîne d'alginate joue un rôle critique dans la détermination de ses propriétés. Les chaînes d'alginate avec des concentrations plus élevées de G ont tendance à produire des gels plus rigides, tandis que celles avec des concentrations plus élevées de M ont la capacité de donner au gel une plus grande flexibilité [210].

La création de matériaux aux propriétés mécaniques variées, allant de la souplesse à la rigidité, peut être réalisée en ajustant la proportion de G et de M dans la chaîne d'alginate. Les matériaux riches en G ont tendance à former des gels rigides, tandis que ceux riches en M sont plus enclins à produire des gels flexibles [211].

II.4.4.3. Absorption d'Eau

Grâce à sa capacité exceptionnelle d'absorption d'eau, l'alginate s'est révélée être une substance précieuse dans la fabrication de revêtements et de films offrant des propriétés hydratantes. Sa capacité unique le rend particulièrement approprié pour diverses applications qui nécessitent la rétention et la distribution d'eau [212].

En raison de sa structure chimique, l'alginate a la capacité innée d'absorber une quantité importante d'eau par rapport à son propre poids. Cet attribut est lié à la présence de groupes hydrophiles (attirant l'eau), tels que les groupes carboxyle, au sein de l'alginate. Ces groupements hydrophiles ont tendance à interagir avec les molécules d'eau, facilitant l'absorption et la rétention d'eau par l'alginate [213].

II.4.4.4. Biodégradabilité

L'une des propriétés les plus prometteuses de l'alginate est sa capacité à se biodégrader naturellement. Cela signifie qu'il peut être décomposé par des micro-organismes et des enzymes dans l'environnement, contribuant ainsi à la réduction des déchets plastiques. La biodégradabilité de l'alginate revêt une importance cruciale compte tenu de la préoccupation croissante suscitée par la pollution plastique et les déchets non biodégradables [214].

Le processus de biodégradation est la transformation de diverses substances en composants plus élémentaires par des organismes vivants, des enzymes et des micro-organismes présents dans l'environnement. L'alginate, en particulier, subit une forme

particulière de biodégradation où les liaisons entre les résidus d'acide uronique dans la chaîne d'alginate sont décomposées par des enzymes bactériennes uniques appelées lyases d'alginate. Ces enzymes ont la capacité de rompre les liaisons glycosidiques, entraînant la décomposition de l'alginate en fragments plus petits [215].

La dégradation de l'alginate peut être influencée par divers facteurs. Ces facteurs comprennent la composition chimique unique de l'alginate, ainsi que les conditions environnementales présentes telles que l'humidité, la température et les niveaux de pH. De plus, l'existence d'enzymes bactériennes capables de décomposer l'alginate peut également avoir un impact sur le taux de biodégradation [216].

L'importance de la biodégradabilité de l'alginate ne peut être surestimée. Cette caractéristique est particulièrement importante pour diverses raisons. Les produits en plastique traditionnels fabriqués à partir de polymères non biodégradables dérivés du pétrole contribuent à l'accumulation de déchets plastiques dans l'environnement. L'alginate biodégradable offre une option plus respectueuse de l'environnement qui peut naturellement se décomposer et réduire la pollution [157]. De plus, l'alginate biodégradable se décompose en éléments naturels plus simples comme les acides organiques et les sucres, qui sont moins nocifs pour l'environnement que les plastiques persistants [217]. En outre, son utilisation dans des secteurs sensibles à la pollution plastique, comme les emballages alimentaires, est très importante. Les enveloppes d'alginate peuvent être décomposées après usage, contribuant ainsi à éviter l'accumulation de déchets. [12,72].

II.4.4.5. Biocompatibilité

La biocompatibilité de l'alginate est un trait crucial qui élargit considérablement sa gamme d'applications potentielles, en particulier dans les secteurs médical et biomédical. L'alginate est réputé biocompatible, ce qui indique qu'il peut interagir en toute sécurité avec les tissus biologiques sans aucune réponse négative. En conséquence, il est devenu un matériau prometteur pour diverses applications médicales, telles que les hydrogels conçus pour l'encapsulation cellulaire et les supports pour l'administration de médicaments [218].

Le concept de biocompatibilité se rapporte à la capacité d'une substance à être acceptée par les tissus vivants sans entraîner de réactions immunitaires indésirables ou d'autres effets défavorables. Les matériaux biocompatibles peuvent être utilisés en contact direct avec des tissus biologiques sans aucun potentiel de toxicité ou de rejet [219].

La biocompatibilité de l'alginate se prête à un large éventail d'utilisations médicales et biomédicales, telles que :

- L'encapsulation cellulaire à l'aide d'hydrogels est une pratique courante dans la recherche biomédicale. L'alginate est un matériau fréquemment utilisé dans la création d'hydrogels tridimensionnels capables d'encapsuler des cellules. Ces hydrogels sont très efficaces pour reproduire l'environnement de culture cellulaire du corps humain, ce qui en fait un outil idéal pour la régénération tissulaire, les thérapies cellulaires et d'autres applications connexes [220]. Un schéma de la micro-encapsulation des cellules est illustré en Figure II.4.
- L'alginate a la capacité de servir de substance pour les transporteurs qui libèrent des médicaments. Les médicaments sont enfermés dans des gels d'alginate, qui se dissolvent progressivement pour libérer les médicaments de manière régulée dans le corps. Cette application est particulièrement bénéfique pour les thérapies qui nécessitent une libération constante sur une période prolongée [221].
- L'alginate est devenu un élément essentiel dans le développement de dispositifs d'ingénierie tissulaire, en particulier dans la création de structures tridimensionnelles qui facilitent la régénération tissulaire. Cette application est particulièrement importante dans les domaines de la médecine régénérative et de la bio-impression [215].
- Pour protéger les cellules thérapeutiques des réactions du système immunitaire tout en leur offrant un environnement idéal pour leur survie et leur fonctionnement, elles sont encapsulées dans des gels d'alginate dans les thérapies de remplacement cellulaire [222].

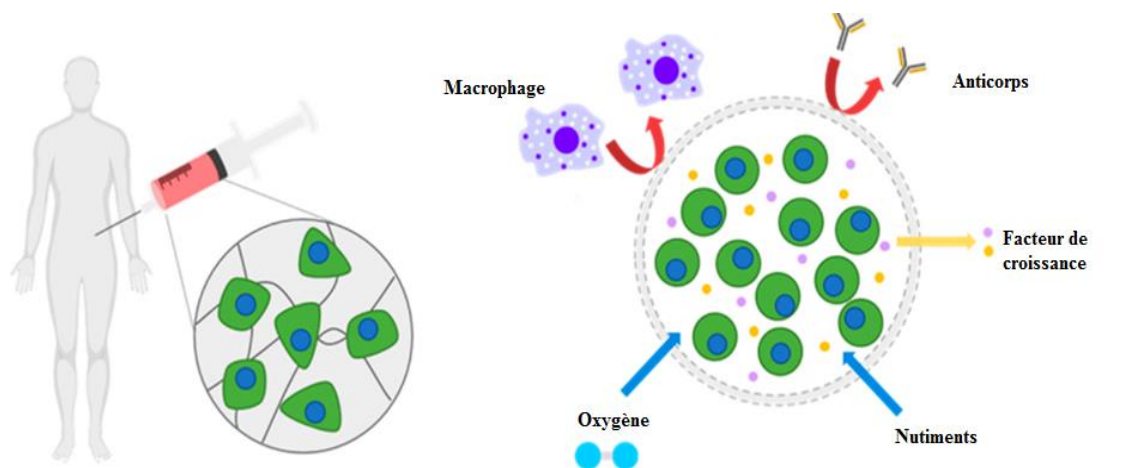


Figure II.4 : Schéma de la micro encapsulation des cellules [223]

II.4.5. Domaine d'application de l'alginate

L'alginate, en tant que biopolymère aux propriétés remarquables, présente un large éventail d'applications dans divers domaines industriels. Cette section se penche sur les domaines d'application de l'alginate, mettant en évidence sa polyvalence dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et médicale, cosmétique, textile et chimique. L'exploration de ces applications permet de mieux comprendre l'importance de l'alginate en tant que matériau fonctionnel et durable dans différents secteurs industriels. Une illustration des différents domaines d'application de l'alginate est présentée en Figure II.5

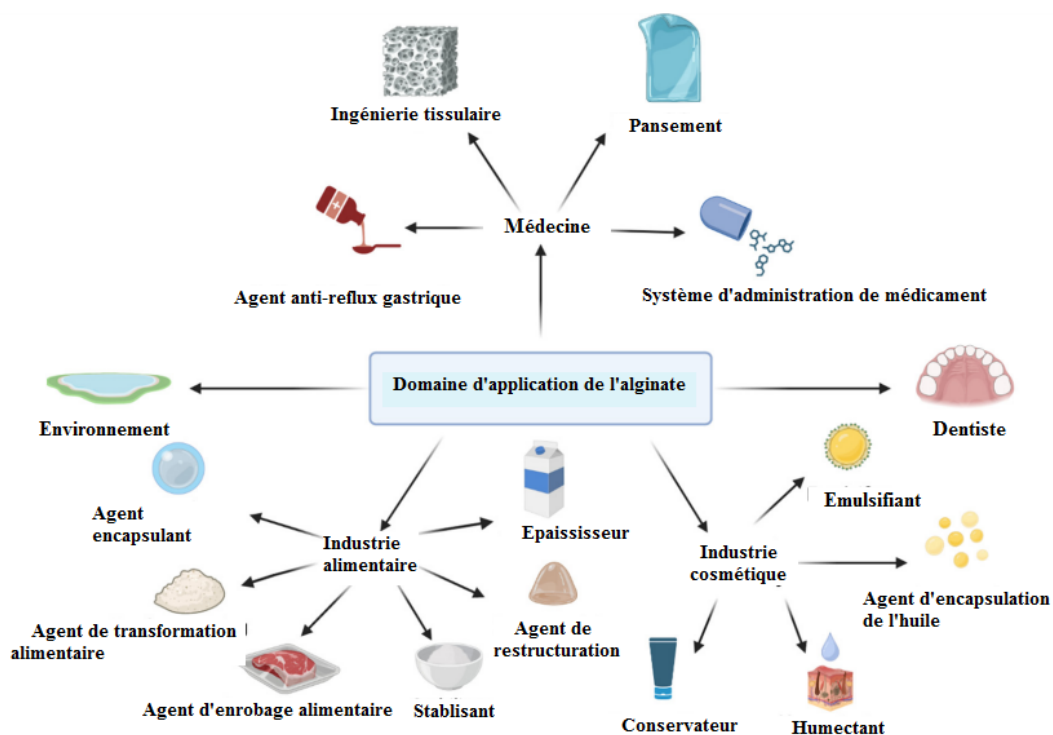


Figure II.5 : Illustration des différents domaines d'application de l'alginate [224]

II.4.5.1. Industrie alimentaire

L'alginate, lorsqu'il est intégré à l'industrie alimentaire, présente une diversité d'applications qui rehaussent les caractéristiques des produits alimentaires, notamment leur texture, leur stabilité et leur attrait visuel. Voici quelques développements supplémentaires sur les différentes manières dont l'alginate est utilisé dans ce secteur : [212].

- Les films comestibles sont un type de film mince créé à partir d'alginate qui peut être consommé avec de la nourriture. Ces films sont généralement utilisés pour emballer ou recouvrir des aliments individuels, tels que des fruits, des légumes et de la viande. En

utilisant des films comestibles à base d'alginate, la durée de conservation des aliments est prolongée grâce à la prévention de la perte d'humidité et à la préservation de la fraîcheur [212].

- Le processus d'encapsulation des arômes implique l'utilisation d'alginate pour encapsuler à la fois les arômes et les parfums, piégeant efficacement les composés aromatiques dans les gels d'alginate. Ces gels peuvent ensuite être incorporés dans des produits alimentaires pour libérer progressivement les arômes au fur et à mesure de leur consommation. Cette méthodologie est employée pour améliorer le goût et l'arôme général des aliments [225].
- La capacité de l'alginate à créer des gels lorsque des ions calcium sont présents en fait un composant essentiel des gels alimentaires. L'industrie alimentaire utilise les propriétés gélifiantes de l'alginate pour améliorer la texture, épaissir et stabiliser divers aliments. Les sauces, les crèmes et les desserts ne sont que quelques exemples d'aliments qui peuvent bénéficier de l'utilisation de gels d'alginate pour améliorer leur texture [226].
- L'ajout d'alginate dans les produits alimentaires peut améliorer leur texture et les rendre plus agréables à consommer. L'alginate peut y parvenir en empêchant la cristallisation des glaces et des sorbets, ce qui donne une texture plus lisse. De plus, l'alginate peut également augmenter la stabilité du produit en arrêtant la ségrégation des phases liquide et solide dans les émulsions [226].
- L'alginate est fréquemment utilisé dans la création d'aliments inventifs. Un exemple innovant est la formation de perles d'alginate. En versant des gouttes de solution d'alginate dans une solution de calcium, de petites sphères ressemblant à du caviar se forment. Lorsqu'elles sont consommées, ces perles éclatent, libérant leurs saveurs uniques [227].

II.4.5.2. Dans l'industrie pharmaceutique et médicale

L'alginate a le potentiel de révolutionner les industries médicales et pharmaceutiques en offrant de nouvelles possibilités pour le développement de thérapies innovantes et de systèmes d'administration de médicaments plus rationalisés [228]. Voici un aperçu détaillé des différentes façons dont l'alginate peut être appliqué dans ces domaines spécifiques :

- L'un des choix les plus populaires pour l'encapsulation cellulaire est l'utilisation d'hydrogels d'alginate. Ces hydrogels sont capables d'encapsuler une variété de cellules,

y compris celles d'origine humaine, animale et bactérienne. En mélangeant l'alginate avec les cellules dans une solution liquide, un gel tridimensionnel mou peut être formé une fois qu'il s'est solidifié. Grâce à leurs propriétés uniques, ces hydrogels créent un environnement qui imite étroitement celui du corps, fournissant les nutriments nécessaires et protégeant les cellules encapsulées de toute réponse immunitaire négative [208].

- Les hydrogels d'alginate sont utilisés pour encapsuler les cellules thérapeutiques afin de les protéger des attaques immunitaires et de fournir un environnement optimal pour leur bon fonctionnement. Ceci est particulièrement crucial dans les thérapies de remplacement cellulaire, où l'introduction de cellules saines dans le corps est nécessaire pour remplacer les cellules endommagées ou absentes [229].
- Dans le domaine de l'ingénierie tissulaire, l'alginate joue un rôle crucial. Il est utilisé dans la création d'échafaudages tridimensionnels qui guident le processus de régénération des tissus. Les échafaudages fournissent la structure nécessaire pour que les cellules s'épanouissent, se différencient et finalement forment de nouveaux tissus. Cette fonction est particulièrement importante dans le cadre de la reconstruction de tissus endommagés ou malades [230].
- Dans le domaine de la médecine et de la pharmacie, l'alginate joue un rôle important dans la création de vecteurs de libération de médicaments. Cette application est considérée comme l'une des utilisations les plus cruciales de l'alginate. Le processus implique l'encapsulation de médicaments dans des gels d'alginate qui se détériorent progressivement sur une longue période. Cette dégradation contrôlée permet une libération constante et progressive du médicament dans l'organisme, ce qui est de la plus haute importance dans des thérapies spécifiques, en particulier celles nécessitant des traitements à libération prolongée [231].

II.4.5.3. Dans l'industrie cosmétique

L'alginate a gagné en popularité dans l'industrie cosmétique en raison de ses propriétés remarquables avantageuses pour la peau. Des données complémentaires sur l'application de l'alginate dans les produits cosmétiques sont présentées ci-dessous.

- Les masques faciaux et les produits de soin de la peau contiennent généralement de l'alginate, en raison de sa remarquable capacité à préserver l'humidité. Les masques à l'alginate sont particulièrement efficaces pour hydrater la peau en profondeur en gardant

l'eau près de la surface. Cette expérience procure une sensation de rajeunissement et de fraîcheur, tout en contribuant au lissage et à l'adoucissement de la peau [232].

- Les masques d'alginate possèdent une texture unique qui rend leur application sur la peau sans effort. Dès leur application, ils se solidifient, créant ainsi une couche élastique qui épouse les courbes du visage. Cet attribut d'élasticité permet aux masques de raffermir légèrement la peau, ce qui se traduit par un aspect revitalisé et un effet lifting [233].
- L'alginate est un composé très apprécié pour ses effets calmants et apaisants. Les masques d'alginate sont connus pour être efficaces pour réduire l'inflammation et soulager les peaux sensibles ou irritées. Par conséquent, il est devenu une solution populaire pour les personnes à la recherche de remèdes pour les soins de la peau afin de réduire les coups de soleil ou de minimiser les rougeurs [234].
- L'alginate est plus qu'un simple hydratant- il peut également être associé à d'autres composés actifs pour optimiser les avantages de la peau. Les masques d'alginate peuvent être personnalisés avec des extraits botaniques, des vitamines, des antioxydants et d'autres composés pour traiter spécifiquement les problèmes de peau comme l'acné, les taches de vieillesse et les signes de vieillissement [235].

II.4.5.4. Dans l'industrie textile

Les possibilités offertes par l'intégration de l'alginate dans l'industrie textile suscitent un intérêt croissant en raison de ses implications pour l'amélioration des propriétés et des performances des textiles. Des détails supplémentaires sur l'application de l'alginate dans ce domaine sont exposés ci-dessous :

- L'alginate joue un rôle crucial dans le processus d'impression textile en permettant la création de motifs et de motifs complexes sur les tissus. Pour ce faire, on utilise la méthode d'impression par immersion, qui nécessite que le tissu soit trempé dans une solution contenant de l'alginate, suivi de l'application de colorants ou de pigments. L'alginate fonctionne comme un liant en maintenant les colorants en place, ce qui donne des motifs précis et clairs sur le tissu [236].
- L'alginate est une substance polyvalente qui peut améliorer la résistance à l'eau des textiles. Lorsque l'alginate est appliqué sur le tissu, il crée une couche hydrophobe qui repousse l'eau. Cette propriété peut être particulièrement bénéfique pour la production de vêtements de sport, de vêtements de pluie et d'autres articles qui nécessitent une

protection contre l'humidité, tout en maintenant le confort et la sécheresse dans des conditions humides [237].

- L'ajout d'alginate aux textiles peut avoir un impact significatif sur leur texture et leur toucher. Un effet notable de l'alginate est sa capacité à créer une sensation douce et lisse dans les tissus, ce qui peut améliorer le confort des vêtements pour les porteurs. Cette caractéristique est particulièrement bénéfique pour les vêtements de nuit, les sous-vêtements et les vêtements pour bébés, où le confort est une priorité absolue [238].
- Dans l'industrie textile, l'incorporation d'alginate peut être une étape importante vers la durabilité. L'alginate est un matériau naturel qui se décompose sans nuire à l'environnement. En traitant les textiles avec de l'alginate, les fabricants peuvent offrir une alternative plus respectueuse de l'environnement aux produits chimiques synthétiques généralement utilisés dans le traitement des tissus. Cette approche peut grandement contribuer à l'initiative verte [239].

II.4.5.5. Industrie chimique

L'alginate joue un rôle crucial dans le domaine de la chimie, en particulier en ce qui concerne la stabilisation des émulsions, ce qui en fait un ingrédient indispensable dans divers secteurs, notamment l'industrie pétrolière et d'autres industries connexes [240]. Les informations supplémentaires sur l'application de l'alginate dans ce contexte sont présentées ci-dessous :

- Le processus de stabilisation des émulsions consiste à mélanger deux liquides qui sont généralement non miscibles, comme l'huile et l'eau, à l'aide d'un agent stabilisant. L'alginate est l'un de ces stabilisants qui agit en enveloppant les gouttelettes d'huile d'une couche protectrice, qui à son tour les empêche de se réunir et de se séparer de la phase aqueuse [241].
- Dans l'industrie pétrolière, l'eau et le pétrole sont utilisés dans plusieurs opérations, y compris le forage et la production. Ces procédés conduisent souvent à la formation d'émulsions eau-huile. Malheureusement, ces émulsions peuvent entraîner des complications, telles que des blocages de pipelines et une diminution de l'efficacité de l'équipement. Cependant, en ajoutant de l'alginate, ces émulsions peuvent être stabilisées, réduisant les problèmes de séparation de phase et augmentant l'efficacité des opérations pétrolières [242].

II.6. Conclusion

Face à l'accroissement des préoccupations environnementales liées à l'utilisation excessive de plastiques dérivés de ressources fossiles, la recherche se tourne vers des alternatives durables pour atténuer l'impact sur notre écosystème. Les biopolymères à base d'alginate émergent comme des matériaux prometteurs dans cette quête. Dérivés de sources renouvelables, ces biopolymères présentent des caractéristiques uniques qui en font des solutions attrayantes pour l'industrie plastique. Leur biodégradabilité, leur biocompatibilité, leur perméabilité sélective et leurs propriétés physico-mécaniques ajustables en font des candidats idéaux pour une variété d'applications industrielles. Des secteurs allant de l'emballage au textile, en passant par l'agriculture, les produits pharmaceutiques, l'électronique et la médecine bénéficient déjà de ces biopolymères novateurs. En intégrant les ressources naturelles et la durabilité, les biopolymères à base d'alginate offrent une voie prometteuse pour une production de plastiques plus respectueuse de l'environnement, contribuant ainsi à atténuer les défis environnementaux actuels.

Chapitre III

III.1. Introduction

Ce chapitre explore la valorisation des algues pour la production de composés bioactifs et de films à base d'alginate. Il est divisé en trois parties, chacune abordant un aspect spécifique de cette valorisation.

- Partie A : Sélection des espèces d'algues et caractérisation des composés bioactifs

Cette première partie présente la sélection d'espèces d'algues, l'extraction des composés bioactifs et polysaccharides, l'évaluation des propriétés chimiques et biochimiques, ainsi que l'analyse de l'activité antioxydante et antimicrobienne des extraits.

- Partie B : Caractérisation de l'alginate

La deuxième partie se concentre sur la caractérisation physico-chimique et structurale de l'alginate extrait d'une espèce d'algue sélectionnée.

- Partie C : Élaboration et caractérisation des films à base d'alginate

Enfin, la troisième partie explore l'élaboration et la caractérisation de films à base d'alginate. Les propriétés physiques et chimiques des films, telles que l'aspect visuel, les propriétés thermiques, mécaniques et de barrière, ainsi que l'activité antibactérienne, sont évaluées en détail

Partie A : Selection des espèces d'algues

III.A.1. Introduction

La sélection appropriée des espèces d'algues constitue une étape cruciale dans le développement de bioplastiques durables et écologiques. Dans cette première partie, nous explorons les critères et les méthodes utilisés pour identifier les espèces d'algues les mieux adaptées à la production de biopolymères. Nous abordons également les considérations environnementales, économiques et techniques qui guident ce processus de sélection. La diversité des algues offre un vaste réservoir de ressources biologiques potentielles pour la production de bioplastiques. Cependant, toutes les espèces d'algues ne sont pas égales en termes de rendement en biopolymères, de compatibilité environnementale et de viabilité économique. Par conséquent, un processus rigoureux de sélection est nécessaire pour identifier les espèces les plus prometteuses. Au cours de cette partie, nous examinerons les différentes méthodes de sélection, telles que l'évaluation de la composition chimique des algues, leur croissance et leur rendement en biopolymères. De plus, nous analyserons les facteurs environnementaux et les considérations liées à la durabilité pour garantir que les espèces choisies contribuent à la réduction de l'empreinte environnementale. En comprenant les principes et les pratiques de la sélection des espèces d'algues, nous jetons les bases d'un processus de développement de bioplastiques efficace, respectueux de l'environnement et économiquement viable. Cette première étape est essentielle pour orienter les étapes suivantes de la production de biopolymères à partir d'algues, en assurant un impact positif sur les écosystèmes et les industries associées

III.A.2. Algues échantillonnées



Cinq espèces d'algues ont été collectées à la surface de substrats rocheux dans les eaux au large de la côte de Skikda, dans le nord-est de l'Algérie, afin d'évaluer leur abondance algale. *Dictyota dichotoma* var. *elongata* (Kützinger) Grunow et *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt ont été collectées sur le site de Stora 1 (latitude : 36°53'54,9" N, longitude : 6°52'48,1" E) en janvier 2022. *Corallina officinalis* Linnaeus a été collectée en mars 2022 sur le site 2 de la plage du Ravin des Lions (latitude : 36,91185° ou 36° 54' 43" N, longitude : 6,88418° ou 6° 53' 3" E). *Ulva lactuca* Linnaeus et *Cladophora laetevirens* (Dillwyn) Kützinger ont été collectées en mai et juin, respectivement, à Ain Lakssabe dans la commune de Collo site 3 (latitude : 36.99044° ou 36° 59' 26" N, longitude : 6.56438° ou 6° 33' 52" E) (Figure III.1). Les espèces




d'algues ont été identifiées à l'aide de clés taxonomiques des algues communément trouvées dans les eaux méditerranéennes sur la base de leurs caractéristiques physiques [1-7]. L'eau de mer a permis d'éliminer les épiphytes, les moules d'animaux, le sable et d'autres débris des échantillons d'algues collectés [250]. La biomasse fraîche a été soigneusement rincée à l'eau douce pour éliminer les résidus de sel. Pour arrêter la photolyse et la détérioration thermique, la biomasse d'algues nettoyée a été séchée à l'air libre à l'abri des rayons du soleil [251]. Le matériau sec a été broyé à l'aide d'un broyeur mécanique avant d'être conservé dans l'obscurité dans des bouteilles hermétiquement fermées, à l'abri de l'humidité.



Figure III.1 : Vue d'ensemble des lieux d'échantillonnage.

Tableau III.1 : Identification des principales caractéristiques morphologiques des algues collectées sur la côte nord-est de l'Algérie.

Algues	Couleur	Taille (cm)	Morphologie des thalles	Classification	
	<i>Dictyota dichotoma</i> var. <i>elongata</i> (Kützinger) Grunow	Marron foncé et vert olive	10 et 20	Thalle en forme de tiges aplaties et ramifiées, avec des branches orientées dans différentes directions. Les frondes sont divisées en lobes ou en segments, ce qui leur donne un aspect plumeux.	Règne: <i>Chromista</i> Division: <i>Ochrophyta</i> Classe: <i>Phaeophyceae</i> Ordre: <i>Dictyotales</i> Famille: <i>Dictyotaceae</i> Genre: <i>Dictyota</i> Espèce: <i>Dictyota dichotoma</i>
	<i>Sargassum muticum</i> (Yendo) Fensholt	Brun doré et légèrement jaune	45 et 60	Tiges ramifiées Les feuilles sont dentées et lancéolées.	Règne: <i>Chromista</i> Division: <i>Ochrophyta</i> Classe: <i>Phaeophyceae</i> Ordre: <i>Fucales</i> Famille: <i>Sargassaceae</i> Genre: <i>Sargassum</i> Espèce: <i>Sargassum muticum</i>

	<p><i>Corallina officinalis</i> Linnaeus</p>	<p>Rouge clair, légèrement brun avec des zones rose foncé</p>	<p>10 et 25</p>	<p>Le thalle est composé de structures ramifiées et calcifiées ressemblant à de petites branches formant des touffes denses.</p>	<p>Règne: <i>Chromista</i> Division: <i>Rhodophyta</i> Classe: <i>Florideophyceae</i> Ordre: <i>Corallinales</i> Famille: <i>Corallinaceae</i> Genre: <i>Corallina</i> Espèce: <i>Corallina officinalis</i></p>
	<p><i>Ulva lactuca</i> Linnaeus</p>	<p>Vert vif</p>	<p>3 et 5</p>	<p>Le thalle est constitué de feuilles vertes fines, petites, plates, lisses et relativement translucides, en forme de ruban.</p>	<p>Règne: <i>Plantae</i> Division: <i>Chlorophyta</i> Classe: <i>Ulvophyceae</i> Ordre: <i>Ulvales</i> Famille: <i>Ulvaceae</i> Genre: <i>Ulva</i> Espèce: <i>Ulva lactuca</i></p>
	<p><i>Cladophora laetevirens</i> (Dillwyn) Kützing</p>	<p>Vert légèrement foncé</p>	<p>20 et 40</p>	<p>Le thalle est constitué de filaments cylindriques ramifiés qui forment des touffes denses.</p>	<p>Règne : <i>Plantae</i> Division : <i>Chlorophyta</i> Classe : <i>Ulvophyceae</i> Ordre : <i>Cladophorales</i> Famille : <i>Cladophoraceae</i> Genre : <i>Cladophora</i> Espèce : <i>Cladophora laetevirens</i></p>

III.A.3. Extraction des composés bioactifs

Les poudres d'algues obtenues ont été macérées dans une solution hydro-méthanolique (1:10) (poudre (g)/solution (ml)) et (4:1) (méthanol/eau) (v/v) à température ambiante pendant 24 heures sous agitation continue [252]. Ce processus d'extraction a été répété trois fois. Pour obtenir une extraction maximale des composés bioactifs des algues marines, le solvant a été renouvelé à chaque essai pour garantir des conditions d'extraction cohérentes. Les suspensions obtenues ont été filtrées sur des filtres à pores de 22 μm (filtres sans cendres Whatman[®] Grade 541, Whatman, London, UK). Le filtrat a été évaporé à 40°C à l'aide d'un évaporateur rotatif (Laborota 4000, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Allemagne). Après évaporation du filtrat, le résidu obtenu a été dissous dans l'eau et soumis à un processus d'extraction en plusieurs étapes à l'aide de solvants de polarité croissante [253]. Une partie de l'extrait obtenu a ensuite été diluée dans 100 ml d'eau distillée et soumise à une extraction liquide-liquide. Le résidu dissous a d'abord été extrait avec de l'hexane, puis avec de l'acétate d'éthyle et enfin avec du n-butanol. Chaque extraction a été effectuée pour garantir une extraction complète des différents composés présents dans la poudre d'algue. Cette étape a permis d'affiner l'extrait et de séparer les composés en fonction de leur solubilité dans les solvants respectifs. Les solvants ont été évaporés sous pression dans un évaporateur rotatif réglé à 50°C. Deux fractions ont été obtenues après évaporation : une fraction à l'acétate d'éthyle (EtOAc) et une fraction au n-butanol (n-BuOH). Le schéma du processus d'extraction des molécules bioactives est présenté en Figure III.2.

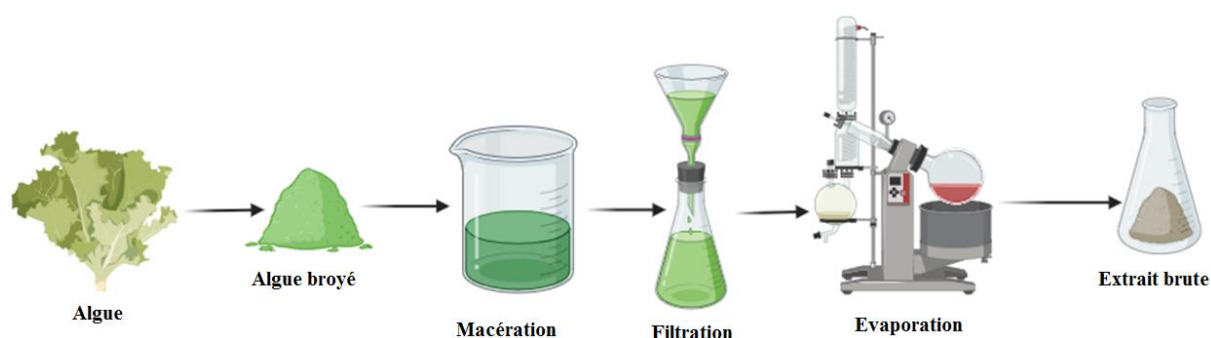


Figure III.2 : Schéma d'extraction des molécules bioactives

III.A.4. Extraction des polysaccharides

L'extraction de ces composants constitue une étape cruciale dans la fabrication de bioplastiques à base d'algues. Cette section explore une variété de techniques employées pour isoler les polysaccharides, en mettant en évidence les conditions d'extraction et les paramètres de traitement cruciaux.

III.A.4.1. Extraction des alginates

Les alginates ont été extraits des algues *D. dichotoma* et *S. muticum* en suivant la méthode de Torres et al. [254] avec quelques ajustements. Les algues ont été traitées par trempage dans une solution de formaldéhyde à 2% pendant 24 heures, suivi d'un lavage répété à l'eau distillée et d'une filtration. Le résidu a été incubé dans de l'acide sulfurique 0,02 N à 60°C pendant 2 heures avec une agitation constante, suivi d'un lavage complet à l'eau distillée et d'une filtration. Les particules récupérées ont ensuite été carbonisées dans une solution de carbonate de sodium à 4 % à 60 °C pendant 2 heures, puis filtrées. Le filtrat contenant les polysaccharides a été dialysé pendant 48 heures à l'aide d'une membrane de dialyse avec un seuil de coupure de 3500 Da. Les polysaccharides ont ainsi été purifiés avant d'être séchés. Enfin, l'échantillon a été séché pour obtenir de l'alginate. Le schéma du processus d'extraction de l'alginate est présenté en Figure III.3.

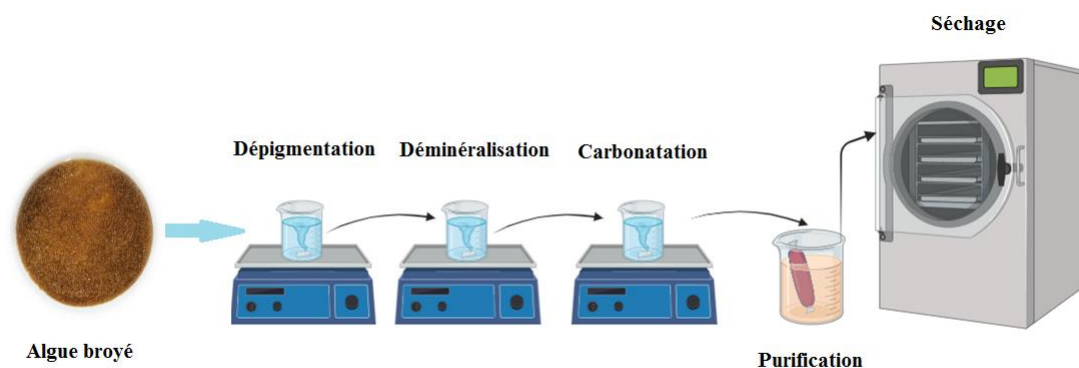


Figure III.3 : Schéma d'extraction de l'alginate

III.A.4.2. Extraction de l'agar

L'extraction de l'agar a été réalisée selon la méthode de Marinho-Soriano [255] avec quelques modifications apportées. Avant d'être chauffées pendant 2 heures à 120 °C dans un réacteur sous agitation mécanique, des algues séchées et préalablement broyées ont été ajoutées à de l'eau distillée à pH 6,5 et chauffées pendant 2 heures à 130 °C dans un réacteur sous

agitation mécanique. L'extrait a été pré-filtré à travers un tissu de coton et ensuite filtré sous pression. Le résidu a été réextrait dans les mêmes conditions et ajouté au filtre. Le filtrat a été laissé à geler à température ambiante pendant 12 heures, puis congelé pendant une nuit avant d'être décongelé naturellement. Il a ensuite été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les impuretés et a été dialysé à l'aide d'un tube Spectra/Por (Spectrum Laboratories Inc., USA) avec un seuil de poids moléculaire de 3500 Da. L'agar obtenu a été séché pendant 24 heures à 60°C. Le schéma du processus d'extraction de l'agar est présenté en Figure III.4.

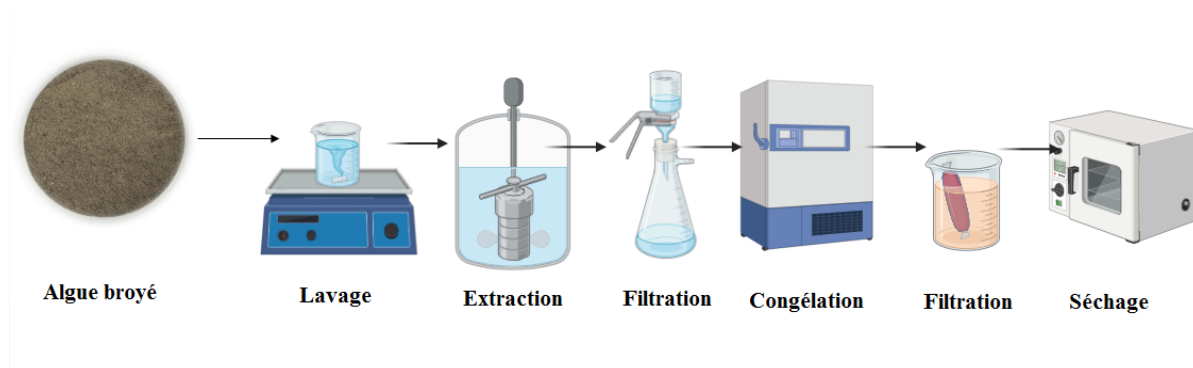


Figure III.4 : Schéma d'extraction de l'agar agar

III.A.4.3. Extraction du carraghénane

Les algues rouges, après avoir été nettoyées et broyées, ont été mélangées avec de l'eau distillée selon des protocoles établis précédemment [256]. Ce mélange a été introduit dans un autoclave chauffé pendant 2 h à 130 °C. Le réacteur a été refroidi à température ambiante une fois cette température atteinte. La filtration sous vide produit deux phases : une phase liquide et une phase solide.

La phase liquide récupérée contient des carraghénanes liquides, qui sont obtenus par précipitation à partir de cette dernière, cette étape consistant à ajouter de l'éthanol (99%), en utilisant le ratio (1:1,5). Aucun traitement alcalin n'a été utilisé au cours du processus d'extraction afin de ne pas altérer les propriétés rhéologiques naturelles des biopolymères extraits. Les précipités ont été séparés par filtration sous vide et les résidus solides ont été lavés deux fois avec de l'éthanol. Les échantillons ont ensuite été séchés à 40 °C pendant environ 24 heures. Le schéma du processus d'extraction du carraghénane est présenté en Figure III.5.

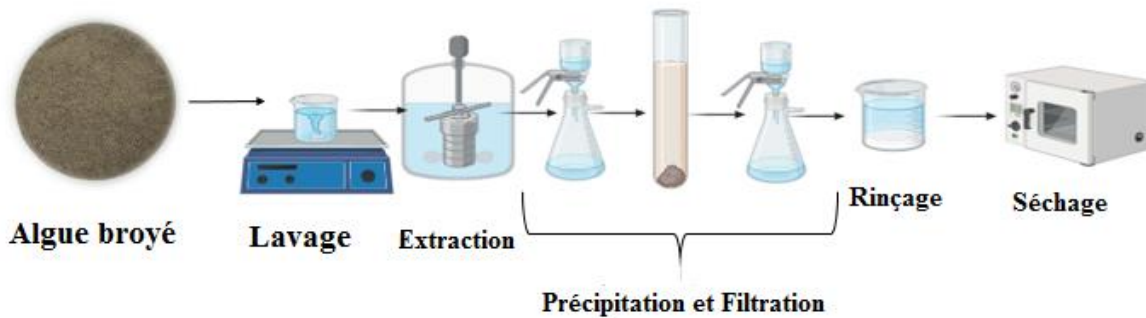


Figure III.5 : Schéma d'extraction du carraghénane

III.A.4.4. Extraction de l'Ulvan

Après lavage, séchage et broyage, l'algue verte a été utilisée pour extraire l'ulvan. La procédure d'extraction des polysaccharides a été suivie avec quelques ajustements [257]. Dans un autoclave, 100g d'algues ont été exposés à 1L de solution d'oxalate de sodium pendant 3 heures à 130°C. La boue a été séparée par filtration. Le filtrat a été dialysé dans de l'eau distillée pendant 48 heures à l'aide de tubes Spectra/Por (Spectrum Laboratories Inc., USA), puis précipité avec de l'éthanol à 99 %. Le mélange a été laissé à température ambiante pendant une nuit. Le précipité a été recueilli et lavé deux fois avec de l'éthanol absolu avant d'être séché à 50°C. Le schéma du processus d'extraction de l'ulvan est présenté en Figure III.6.

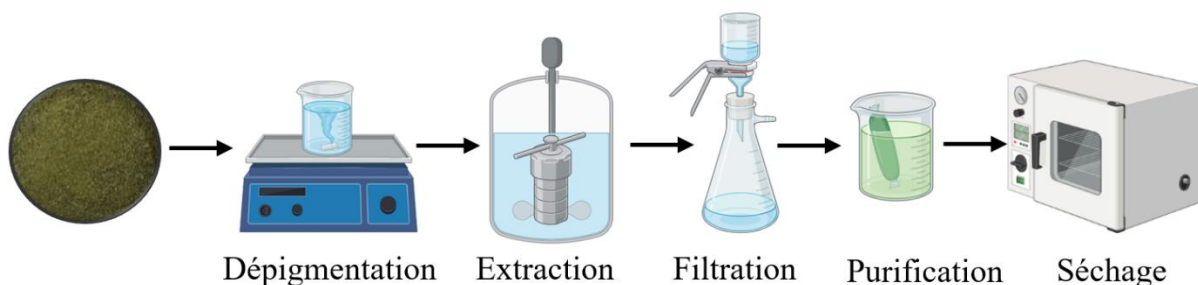


Figure III.6 : Schéma d'extraction de l'ulvan

III.A.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FTIR dans la gamme 4000-600 cm^{-1} a été effectuée sur les extraits bruts d'algues en mode transmission. Le spectromètre FTIR Thermo Scientific™ Nicolet™ IS50 (USA) a été utilisé pour collecter les spectres.

III.A.6. Analyse élémentaire

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une méthode analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon. La spectroscopie XRF est principalement utilisée pour l'analyse des éléments inorganiques et est basée sur le principe de l'émission caractéristique de rayons X par des atomes excités. Pour cette étude, environ 2 g de poudre d'algues brutes ont été comprimés en pastilles avant d'être introduits dans le spectromètre de fluorescence X (SciAps, USA). Le dispositif d'analyse élémentaire à rayons X est illustré en Figure III.7.



Figure III.7 : Dispositif d'analyse élémentaire à rayons X

III.A.7. Analyse par chromatographie liquide ultra performante, ionisation par électronébulisation et spectrométrie de masse en tandem UPLC-ESI-MS/MS

L'analyse phytochimique a été réalisée par chromatographie liquide ultra performante - ionisation par électronébulisation - spectrométrie de masse en tandem (UPLC-ESI-MS/MS), en utilisant un UPLC-ESI-MS-MS Shimadzu 8040 UltraHigh sensitivity with UFMS technology équipé d'une bombe binaire Nexera XR LC-20AD, la quantification de divers composés phytochimiques dans les extraits MeOH d'algues ainsi que dans les fractions n-BuOH et EtOAc des algues examinées a été réalisée. La séparation a été réalisée à l'aide d'une colonne Ultraforce C18 (I.D, 150 mm 4,6 mm, 3 m de granulométrie ; Restek). La séparation chromatographique a été effectuée en utilisant de l'eau et de l'acide formique à 0,1 % comme phase A et du méthanol comme phase B. Le programme d'élution en gradient suivant a été utilisé : 80% A (0,1min à 1 minute), 20% A (1 minute à 30 minutes), 0% A (30 minutes à 40 minutes), 0% A (40 minutes à 45 minutes), et 80% A (45 minutes à 60 minutes). Le taux de prélèvement de l'échantillon était de $0,03 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, le volume d'injection était de $5 \mu\text{L}$ à travers un filtre Millex-LCR (PTFE) avec une taille de pore de 0,22 μm , et la température de la colonne était fixée à 30°C . Les conditions ESI utilisées dans la LC-MS-MS sont les suivantes : 230 KPs de gaz CID ; - 6,00

Kv dynode de conversion ; 350 °C température d'interface ; 250 °C température DL ; 3,00 L.min⁻¹ débit de gaz, 400 °C bloc thermique ; et 15,00 L.min⁻¹ débit de gaz. Un spectromètre de masse détecte les ions négatifs et positifs en mode MRM (multiple reaction monitoring). Le dispositif d'analyse chromatographique liquide UPLC-ESI-MS/MS est illustré en Figure III.8.



Figure III.8 : Dispositif d'analyse chromatographique liquide UPLC-ESI-MS-MS

III.A.8. Évaluation des composés chimiques

Dans cette section, nous aborderons l'évaluation des composés chimiques issus des algues sélectionnées, offrant ainsi un aperçu détaillé de leur composition et de leurs propriétés.

III.A.8.1. Rendement

Le rendement est calculé en mesurant le poids sec des algues avant extraction et le poids des extraits bioactifs et des polysaccharides obtenus après extraction. La relation suivante donne le taux d'extraction ou rendement :

$$\text{Rendement d'extraction (\%)} = \frac{\text{quantité de l'extrait bioactifs/polysaccharides extrait}}{\text{quantité de l'algues sèches}} * 100 \dots \dots \text{(Eq.1)}$$

III.A.8.2. Teneur en eau/Teneur en cendre

La teneur en eau a été déterminée après 2 heures de séchage à 105 °C dans une étuve, et la teneur en cendres a été déterminée après 4 heures de calcination à 550 °C dans un moufle. Les teneurs en eau et en cendres ont été analysées par gravimétrie.

III.A.8.3. Teneur en lipides

1 g d'échantillon brut est placé dans une cartouche en cellulose d'un système d'extraction "Soxhlet" ; 25 ml d'hexane sont versés dans des creusets en aluminium ; l'extraction est complétée par l'ébullition du solvant et la condensation de ses vapeurs à l'aide d'un réfrigérateur ; l'extraction dure 55 minutes. Les creusets sont ensuite placés dans un four réglé à 105°C pendant 24 heures pour éliminer entièrement le solvant restant [258]. Les creusets sont ensuite pesés à nouveau après refroidissement dans un dessiccateur. La teneur en matière grasse est déterminée par :

$$(\%) \text{ Teneur en lipide} = \frac{(P_f - P_i) * 100}{P_0} \dots\dots (\text{Eq.2})$$

P_0 : Poids de l'échantillon ;

P_i : Poids du creuset vide ;

P_f : Poids du creuset contenant l'extrait gras.

Le dispositif Soxtherm utilisé pour l'analyse de la teneur en lipides est illustré en Figure III.9.



Figure III.9 : Dispositif Soxtherm pour l'analyse de la teneur en lipides

III.A.8.4. Teneur en protéines solubles

La méthode Bradford a été utilisée pour déterminer la teneur en protéines solubles d'une gamme standard d'albumine sérique bovine (BSA) [259]. Un volume de 200 µl de solution de l'extrait à doser, 200 µl de réactif de Bradford et 1600 µl d'eau ultra-pure ont été ajoutés dans les puits d'une microplaque 96 puits. Le mélange est homogénéisé au vortex pendant 30 secondes. L'absorbance est mesurée à 595 nm après 10 minutes.

III.A.8.5. Teneur en sucre

Nous avons employé la méthode de quantification des oses, soit la méthode phénol/acide sulfurique de DuBois et al. [260], pour déterminer la concentration totale en oses dans les extraits bruts après 3 heures à 105°C avec 1 N H₂SO₄ hydrolysés. Sur la base d'un étalon de glucose, les résultats sont calculés. Après 5 minutes, l'absorbance est mesurée à 490 nm.

III.A.9. Évaluation des composés biochimiques

Cette section se consacre à l'analyse des composés biochimiques présents dans les échantillons, en mettant particulièrement l'accent sur les composés phénoliques, les tanins et les flavonoïdes. Ces composés jouent un rôle crucial en raison de leurs propriétés antioxydantes et leur potentiel bénéfique pour la santé. Nous utiliserons diverses méthodes analytiques pour identifier et quantifier ces composants, fournissant ainsi une évaluation détaillée de leur présence et de leur concentration dans les échantillons étudiés

III.A.9.1. Teneur totale des composés phénolique

En utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu [261], la quantité de polyphénols totaux est calculée en utilisant une méthode de dosage sur microplaque décrite par Müller et al. [262]. 20 µL d'extrait d'algues ont été combinés avec 100 µL de FCR dilué (1:10) et 75 µL de carbonate de sodium (7,5%). Ce mélange a ensuite été laissé dans l'obscurité pendant 2 heures à température ambiante. A l'aide d'un lecteur de microplaques 96 puits (Perkin Elmer EnSpire, Singapour), l'absorbance a été mesurée à 765 nm. De la même manière, un blanc est réalisé en substituant le solvant utilisé (méthanol) au liquide extrait. A l'aide d'une courbe d'étalonnage de l'acide gallique, les teneurs en phénols totaux ont été définies en µg GAE.mg⁻¹ d'extrait.

III.A.9.2. Teneur totale en flavonoïdes

Le dosage des flavonoïdes dans les extraits est basé sur le complexe qui se forme entre Al³⁺ et les flavonoïdes. Avec quelques modifications, la méthode Topçu et al. [263] est utilisée pour effectuer une détermination sur une microplaque à 96 puits. 50 µl de l'échantillon extrait sont dosés et mélangés à 130 µl de méthanol, 10 µl d'acétate de potassium (CH₃COOK), et 10 µl de nitrate d'aluminium (Al(NO₃)₂, 9H₂O) avant d'être incubés pendant 40 minutes à température ambiante. L'absorbance à 415 nm a été mesurée à l'aide d'un lecteur microplaque (Perkin Elmer EnSpire, Singapour). La réalisation d'un échantillon blanc nécessite le mélange de 50 µL d'extrait avec 150 µL de méthanol. Conformément à la courbe d'étalonnage de la

quercétine, les données ont été exprimées en μg d'équivalent quercétine par mg d'extrait ($\mu\text{g QE.mg}^{-1}$).

III.A.10. Activité antioxydante

Cette section se concentre sur l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits. L'analyse de cette activité est cruciale pour déterminer la capacité des extraits à neutraliser les radicaux libres et à prévenir les dommages cellulaires. Diverses méthodes seront utilisées pour mesurer l'efficacité des extraits, notamment les tests de piégeage des radicaux libres. Les résultats obtenus permettront de quantifier le potentiel antioxydant des extraits d'algue étudiés.

III.A.10.1. Mesure l'activité de piégeage des radicaux libres DPPH

En utilisant la procédure développée par Blois et al. [264], une solution de $40 \mu\text{l}$ de l'extrait de l'échantillon à différentes concentrations a été mélangée à $160 \mu\text{l}$ de solution méthanolique de DPPH ($0,1 \text{ mM}$). Des blancs ont été créés en combinant le solvant avec le réactif DPPH. Après 30 minutes à température ambiante, l'absorbance de chaque solution a été mesurée à 517 nm à l'aide d'un lecteur de microplaques. Le butylhydroxytoluène (BHT), le butylhydroxyanisole (BHA) et l' α -tocophérol ont été utilisés comme étalons d'activité. L'activité de piégeage des radicaux libres de chaque solution a été calculée en pourcentage d'inhibition à l'aide de l'équation suivante :

$$CI_{50}\% = \frac{[A_{\text{Blanc}} - A_{\text{Echantillon}}]}{A_{\text{Blanc}}} * 100\% \dots (\text{Eq.3})$$

L'absorbance des concentrations initiales et restantes de DPPH en présence des échantillons et des étalons, respectivement, est désignée par A_{blanc} et $A_{\text{échantillon}}$. La courbe du pourcentage d'inhibition à différentes concentrations a été utilisée pour déterminer la valeur de la CI_{50} , qui est égale à la concentration de l'extrait et est exprimée en ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

III.A.10.2. Activité de piégeage de l'ABTS

L'essai de décoloration ABTS a été déterminé en utilisant la méthode développée par Re et al. [265]. Une solution d'ABTS⁺ a été préparée en combinant 7 mM d'ABTS⁺ dans de l'eau avec $2,45 \text{ mM}$ de persulfate de potassium. Avant utilisation, le mélange a été placé dans l'obscurité à température ambiante pendant 16 heures. La solution obtenue a été diluée pour atteindre une absorbance de $0,70 \pm 0,02$ à 734 nm . Ensuite, $160 \mu\text{l}$ de solution d'ABTS⁺ ont été ajoutés à $40 \mu\text{l}$ de la solution d'échantillon dans le méthanol à différentes concentrations. Après

10 minutes à température ambiante, l'absorbance à 734 nm a été mesurée à l'aide d'un lecteur de microplaques à 96 puits. Pour chaque concentration, les pourcentages d'inhibition ont été calculés par rapport à l'absorbance d'un blanc à base de méthanol. L'équation suivante a été utilisée pour déterminer la capacité de piégeage de l'ABTS⁺ :

$$\text{Scavenging effect\%} = \frac{[A_{\text{Blanc}} - A_{\text{Echantillon}}]}{A_{\text{Blanc}}} * 100\% \dots (\text{Eq.4})$$

Où A_{blanc} est la concentration initiale d'ABTS⁺ et $A_{\text{échantillon}}$ est l'absorbance de la concentration restante d'ABTS⁺ en présence de l'échantillon. La concentration de l'extrait fournissant une activité de piégeage des radicaux de 50 % (CI₅₀) a été calculée à l'aide d'un graphique du pourcentage d'effet de piégeage de l'ABTS⁺ en fonction des concentrations de l'échantillon. Le BHT et le BHA ont été utilisés comme normes antioxydantes.

III.A.10.3. Activité du pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur a été mesuré selon la méthode élaborée par Oyaizu [266], avec quelques modifications apportées. Une solution (10 µl) de l'échantillon a été mélangée avec 40 µl de tampon phosphate (pH 6,6) et 50 µl de ferricyanure de potassium (1%). La solution obtenue a été incubée à 50°C pendant 20 minutes. La solution a ensuite été mélangée avec 50 µl de solution d'acide trichloracétique à 10 %, 10 µl de solution de chlorure ferrique et 40 µl d'eau distillée. Un lecteur de microplaques à 96 puits a été utilisé pour mesurer l'absorbance à 700 nm. L'acide ascorbique, l'α-tocophérol, le BHA, et le BHT ont été utilisés comme étalons. Les résultats ont été exprimés en $A_{0,5}$ (µg.ml⁻¹), représentant la concentration correspondant à une absorbance de 50 %. L'équation suivante a été utilisée pour calculer l'augmentation du pouvoir réducteur causée par l'extrait et l'étalon :

$$\text{Reducing power \%} = [(A_{\text{Echantillon}} - A_{\text{Blanc}}) - 1] * 100\% \dots (\text{Eq.5})$$

Dans cette équation, $A_{\text{Echantillon}}$ et A_{Blanc} représentent l'absorbance des solutions d'échantillon et de blanc, respectivement.

III.A.10.4. Activité chélatrice de l'O-Phénanthroline

La méthode décrite par Szydłowski et al. [267] a été utilisée pour mesurer l'activité réductrice des extraits en relation avec la formation du complexe Fe⁺²-phénanthroline. 10 µL de solution d'extraits ont été ajoutés à 50 µL de FeCl₃ (0,2 %), 30 µL de phénanthroline (0,5 %) et 110 µL de méthanol. Le mélange a été agité vigoureusement et incubé pendant 20 minutes à 30 °C dans l'étuve. À l'aide d'un lecteur de microplaques à 96 puits, l'absorbance a

été mesurée à 510 nm. Le BHT et le BHA ont été utilisés comme étalons et les résultats ont été calculés et exprimés en $A_{0,5}$ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

III.A.10.5. Nanoparticules d'argent

La méthode de Ozyurek et al. [268] est utilisée pour déterminer l'activité du chlorate métallique. Elle consiste en la conversion des ions argent (Ag^+) en particules d'argent atomiquement petites (Ag^0). Un volume de 20 μL de l'extrait est ajouté à 130 μL de la solution SNP (50 mL d' AgNO_3 (1,0 mM) chauffé pendant 10 minutes, puis 5 mL de citrate trisodique (1%) ont été ajoutés goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur devienne jaune pâle, et 50 μl de H_2O suivi d'une incubation de 30 minutes à 25 °C et d'une lecture à 423 nm. Le résultat est indiqué en $A_{0,5}$ ($\mu\text{g.mL}^{-1}$). Le Trolox et l'acide ascorbique sont utilisés comme étalons.

III.A.11. Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des cinq algues sélectionnées a été étudiée sur deux souches bactériennes ATCC "American Type Culture Collection", l'une étant *Staphylococcus aureus* ATCC® 6538, une bactérie Gram-positive, et l'autre étant *Escherichia coli* ATCC®25922, une bactérie Gram-négative, toutes deux fournies par l'Institut Pasteur d'Algérie. Un test de diffusion sur gélose a été utilisé pour examiner comment les extraits d'algues bioactives inhibent la croissance des bactéries. Chaque souche bactérienne a été incubée dans un bouillon nutritif pendant 18 heures à 37 °C. Les solutions d'inoculum bactérien ont été préparées pour avoir une densité optique comprise entre 0,08 et 0,1 à 620 nm. Les suspensions de micro-organismes transférées ont été réparties uniformément sur la surface de la gélose Muller Hinton de la plaque. La solution d'extrait d'algues a été préparée à l'aide de diméthylsulfoxyde (DMSO) avec une pureté de $\geq 99,9\%$ ($1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$, $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$, $250 \mu\text{g.mL}^{-1}$ et $125 \mu\text{g.mL}^{-1}$), et 30 μL de chaque solution ont été utilisés pour imprégner les disques avec différentes concentrations de solution d'extrait d'algues. Des disques vierges ainsi que des disques de dilution en série, ainsi qu'un contrôle négatif, ont été disposés à la surface de la gélose. Les disques de contrôle négatif ne contenaient que le solvant, à savoir le DMSO. Les boîtes de Petri ont été incubées à 37°C pendant 24 heures. Après incubation, les zones d'inhibition formées autour des disques ont été mesurées.

III.A.12. Analyse statistiques

L'analyse statistique des résultats obtenus a été réalisée sur la base d'une analyse de variance à un ou deux facteurs avec répétitions (ANOVA) et de tests multiples de la plus petite différence significative (LSD) de Tukey [269]. Les analyses se sont concentrées sur la comparaison des effets des espèces d'algues sur les variables étudiées. Les tests LSD de Tukey ont permis des analyses comparatives détaillées des moyennes en identifiant des groupes statistiquement homogènes (groupes homogènes) et en déterminant ce que l'on appelle les différences les moins significatives (LSD). Les tableaux d'ANOVA contiennent les éléments les plus importants des analyses de variance, se terminant par la présentation des probabilités calculées (valeurs p) associées aux fonctions de test F appliquées (dans les tableaux, $p = \text{Pr.} > F$) (F de Snedecor ou F de Fisher-Snedecor). Les valeurs p calculées déterminent la signification et l'ampleur de l'effet du facteur examiné sur la différenciation des résultats de la variable analysée en les comparant aux niveaux de signification les plus communément acceptés (0,05). Pour les analyses détaillées basées sur les tests de comparaison multiple de Tukey, un niveau de signification de $p = 0,05$ a été adopté. Les lettres indicatrices situées à côté des moyennes déterminent les groupes dits homogènes (statistiquement homogènes). La présence de la même lettre indicatrice à côté des moyennes (au moins une) indique qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative entre elles. Les indicateurs alphabétiques suivants a, b... spécifient des groupes de moyennes par ordre décroissant. Les valeurs LSD servent de mesures auxiliaires, permettant une estimation quantitative des différences entre les moyennes. En outre, les coefficients de variation (CV %) ont été calculés pour chaque variable. Il s'agit de mesures de la variabilité aléatoire de l'expérience réalisée [270].

Partie B : Caractérisation de l'alginate

III.B.1. Introduction

Dans cette seconde partie, nous nous concentrerons sur la caractérisation de l'alginate extrait de l'algue *Sargassum muticum*. L'alginate est un polysaccharide d'importance significative en raison de ses nombreuses applications industrielles et biomédicales. Nous examinerons ses propriétés physico-chimiques, structurales et fonctionnelles à travers diverses méthodes analytiques. Cette étude vise à fournir une compréhension approfondie des caractéristiques de l'alginate pour optimiser son utilisation dans différentes applications.

III.B.2. Caractérisation physico-chimique de l'alginate de sodium

Cette section vise à caractériser l'alginate de sodium extrait de *Sargassum muticum* en se concentrant sur plusieurs aspects clés. Les paramètres évalués comprennent le rendement d'extraction, la teneur en humidité et en cendres, la teneur en sulfate soluble, la teneur en protéines solubles, et la teneur en glucides. Ces analyses sont essentielles pour comprendre la composition et les propriétés physico-chimiques de l'alginate de sodium, ce qui est crucial pour son utilisation potentielle dans diverses applications.

III.B.2.1. Rendement

Le rendement est calculé en mesurant le poids sec des algues avant l'extraction. Si le poids sec des algues extraites est MA et l'extrait sec (alginate de sodium) est MAlg, la relation suivante donnera le taux d'extraction ou le rendement :

$$(\%)Rendement = \frac{MA}{MAlg} * 100 \dots (Eq.6)$$

III.B.2.2. Teneur en humidité et en cendres

La teneur en humidité a été déterminée après 2 heures de séchage à 105°C dans une étuve de laboratoire, et la teneur en cendres a été déterminée après 4 heures de calcination à 550°C dans un four à moufle. Les teneurs en humidité et en cendres ont été analysées gravimétriquement.

III.B.2.3. Teneur en sulfate soluble

La méthode turbidimétrique (BaCl₂/gélatine) décrite par Craigie et Wen [271] a été utilisée pour déterminer la teneur en sulfate. 10 mg de polysaccharides ont été traités avec 0,5

ml de l'acide chlorhydrique HCl (2 N) et chauffés pendant 2 heures à 100°C avant d'être centrifugés à 5000 g pendant 10 minutes. Un millilitre du surnageant récupéré a été mélangé avec 1 mL de HCl (0,5 M) et 500 µL du réactif BaCl₂/gélatine préparé auparavant. Après 30 minutes d'incubation à température ambiante, l'absorbance a été mesurée à 550 nm.

III.B.2.4. Teneur en protéines solubles

La méthode de Bradford [259], telle que décrite précédemment dans la première partie, a été utilisée pour évaluer la concentration en protéines solubles dans l'alginate. Après l'incubation du mélange réactionnel, l'absorbance a été mesurée à 595 nm pour déterminer la concentration protéique.

III.B.2.5. Teneur en glucides

La méthode phénol/acide sulfurique de DuBois et al. [260], déjà mentionnée précédemment, a été utilisée pour quantifier les oses dans l'alginate. Après hydrolyse à 105°C pendant 3 heures avec H₂SO₄ 1 N, l'absorbance a été mesurée à 595 nm après 5 minutes.

III.B.3. Évaluation de la teneur en composés phénoliques, flavonoïdes et tanins

Cette section présente les méthodes utilisées pour évaluer la teneur totale en composés phénoliques, flavonoïdes et tanins dans l'extrait d'alginate de sodium.

La teneur totale en composés phénoliques est déterminée à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu selon la méthode de Müller et al. [262], qui repose sur une méthode de dosage sur microplaque. Les échantillons sont combinés avec le réactif de Folin-Ciocalteu dilué et du carbonate de sodium, puis incubés dans l'obscurité avant de mesurer l'absorbance à 765 nm. Les niveaux totaux de phénols sont exprimés en µg GAE.mg⁻¹ d'extrait.

La teneur totale en flavonoïdes est mesurée en utilisant une méthode basée sur le complexe formé entre Al⁺³ et les flavonoïdes, adaptée de Topçu et al. [263]. Les échantillons sont dosés et mélangés avec des réactifs spécifiques avant d'être incubés et l'absorbance est mesurée à 415 nm. Les résultats sont exprimés en équivalents quercétine par mg d'extrait (µg QE.mg⁻¹).

La teneur totale en tanins est évaluée selon la méthode de Hartzfeld et al. [272], avec quelques modifications. 20 µL de l'échantillon (préparé dans du méthanol) à 100 µL du réactif d'analyse (2,5 mL de solution de vanilline à 1% mélangée à 2,5 mL de solution de HCl à 8% (8

mL de HCl complétés à 100 mL avec du méthanol)) sont mélangé vigoureusement. Après une minute, 100 μ L de solution de HCl à 4% sont ajoutés. Le mélange est ensuite placé dans un bain à 30°C et laissé pendant 20 minutes. Les absorbances ont été lues à 500 nm. Une courbe d'étalonnage établie par la catéchine est utilisée pour quantifier les tanins condensés. La concentration en tanins condensés est exprimée en équivalents catéchine par mg d'extrait (μ g EqC.mg⁻¹).

III.B.4. Activité antioxydante

L'analyse de l'activité antioxydante est essentielle pour évaluer la capacité des extraits d'alginate de sodium à neutraliser les radicaux libres. Cette évaluation fournit des informations cruciales sur leur potentiel thérapeutique et leur capacité à protéger les cellules contre les dommages oxydatifs, notamment dans le contexte de la prévention des maladies liées au stress oxydatif telles que le cancer et les maladies cardiovasculaires. L'analyse de l'activité antioxydante comprend plusieurs tests, chacun évaluant différents aspects de cette activité.

Le test DPPH, basé sur la méthode de Blois [264], mesure la capacité des extraits à piéger les radicaux libres en utilisant une solution méthanolique de DPPH. Le test de piégeage de l'ABTS, quant à lui, détermine la capacité des extraits à neutraliser le radical cation ABTS⁺ en utilisant la méthode développée par Re et al. [265]. Le pouvoir réducteur est évalué selon la méthode d'Oyaizu [266], où la réduction du complexe de ferricyanure de potassium est mesurée à 700 nm. L'activité de chélation O-phénanthroline est mesurée selon la méthode de Szydłowska-Czerniak et al. [267], qui évalue la capacité des extraits à former un complexe avec le fer. Enfin, l'activité des nanoparticules d'argent est évaluée selon la méthode de Ozyurek et al. [268], qui mesure la réduction des ions argentiques en nanoparticules d'argent. Chacun de ces tests fournit des informations précieuses sur l'efficacité antioxydante des extraits d'alginate de sodium, permettant ainsi une évaluation complète de leur potentiel thérapeutique.

III.B.5. Analyse structurale de l'alginate

L'analyse structurale de l'alginate est essentielle pour comprendre les propriétés physico-chimiques et les potentialités applicatives de ce polysaccharide. Cette section présente diverses techniques utilisées pour caractériser l'alginate, allant de la spectroscopie infrarouge et RMN à l'analyse thermogravimétrique, en passant par la microscopie électronique et la diffraction des rayons X. Chacune de ces méthodes offre des informations spécifiques sur la

composition, la structure et les propriétés de l'alginate, permettant ainsi une évaluation complète et détaillée de ce matériau.

III.B.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie FT-IR a été réalisée en mode transmission sur l'alginate polysaccharidique extrait dans la gamme $4000-600\text{ cm}^{-1}$. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IRTF de la série INVENIO-R de Bruker Technologies. Le dispositif de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est illustré en Figure III.10.

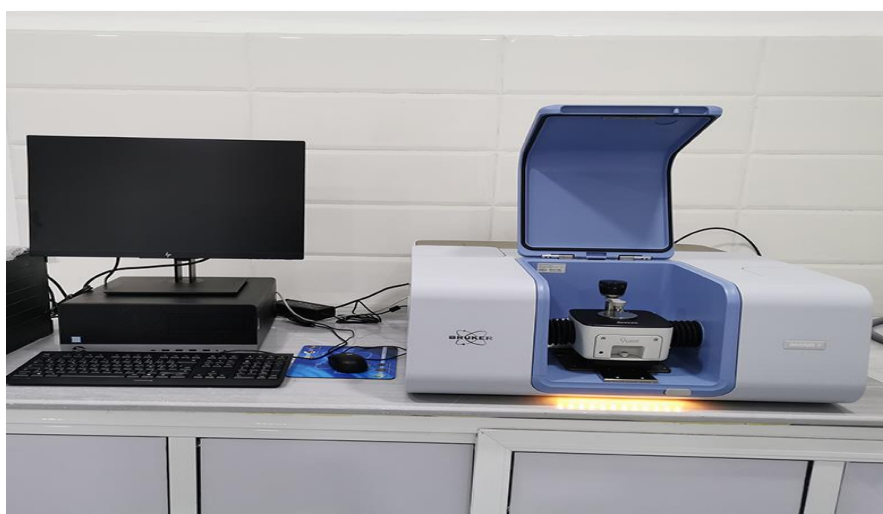


Figure III.10 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

III.B.5.2. Spectroscopie RMN du proton

L'analyse par spectroscopie RMN a été réalisée en se basant sur les études de Llanes et al. [273], Fertah et al. [182] et Jensen et al. [274].

Un spectromètre Bruker Ascend 600 MHz a été utilisé pour la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. 10 mg de NaAlg ont été dilués dans 0,5 ml de D_2O (eau deutérée) avant l'analyse. L'appareil de spectroscopie à la résonance magnétique nucléaire utilisé pour cette analyse est illustré en Figure III.11. L'étude par RMN du 1H a été effectuée avec un nombre de scans de 128 et à 60 degrés Celsius. La fréquence des blocs hétérogènes (FMG ou FGM) et homogènes (FM ou FGM), ainsi que la distribution des fractions mannuronique (FM) et guluronique (FG) (FGG et FMM), ont été calculées en utilisant les signaux des spectres RMN du 1H . La formule de Belattmania [275] a été utilisée pour calculer le ratio M/G et les fractions molaires des séquences monadiques (FG et FM) et dyadiques (FGG, FMM, FMG et FGM) :

$$F_G = A_{(G1)} / A_{(G-M)} + A_{(G-G)} \dots (\text{Eq.7})$$

$A_{(G1)}$; $A_{(G-M)}$; $A_{(G-G)}$: surface relative.

La fraction M peut être déduite de G:

$$F_M = 1 - F_G \dots (\text{Eq.8})$$

Le rapport M/G est calculé en utilisant:

$$M/G = (1 - F_G) / F_G \dots (\text{Eq.9})$$

Les fractions F_{GG} et F_{MM} peuvent être calculées comme suit:

$$F_{GG} = A_{(G-G)} / A_{(G-M)} + A_{(G-G)} \dots (\text{Eq.10})$$

$$F_{MM} = F_M - F_{MG} \dots (\text{Eq.11})$$

$$\text{Avec: } F_{GM} = F_{MG} \quad ; F_{GM} = F_G - F_{GG} \dots (\text{Eq.12})$$



Figure III.11 : Appareil de spectroscopie à la résonance magnétique nucléaire

III.B.5.3. Microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface et la composition élémentaire des échantillons de polysaccharides NaAlg ont été étudiées et mesurées en utilisant le microscope électronique à balayage FEI Quanta 650 FEG (SEM), utilisé pour l'imagerie haute résolution et la microanalyse X semi-quantitative.

III.B.5.4. Analyse thermogravimétrique

Le système d'analyse thermogravimétrique TGA/DSC³⁺ Stare de Mettler Toledo a été utilisé pour déterminer l'analyse thermogravimétrique des échantillons d'alginate. Sous un flux d'azote de 20 ml.min⁻¹, la vitesse de chauffage a été réglée à 10°C.min⁻¹ sur une plage de

température de 25 à 600°C. L'appareil d'analyse thermogravimétrique utilisé pour cette étude est illustré en Figure III.12.



Figure III.12 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique

III.B.5.5. Diffraction des rayons X (XRD)

Le motif de diffraction des rayons X à grand angle de l'échantillons de polysaccharides a été étudié à température ambiante avec un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance fonctionnant à 45 kV utilisant un matériau d'anode Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction 2θ ont été déterminés entre 10 et 80 à une vitesse de balayage de 0,04 s. L'appareil de diffraction des rayons X utilisé pour cette analyse est illustré en Figure III.15.



Figure III.15 : Appareil de diffraction des rayons X

III.B.5.6. Mesures rhéologiques

Des solutions d'alginate solubles dans l'eau de différentes concentrations (2, 4, 6, 8 et 10% p/v) ont été préparées en dissolvant de la poudre de polysaccharide séchée dans de l'eau distillée tout en agitant à température ambiante. Toutes les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif Anton Paar MCR 502. Ce rhéomètre est relié à un ordinateur équipé d'un logiciel de gestion des données, permettant une analyse plus détaillée qui fournit la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse de cisaillement (rhéogrammes). Le dispositif de mesure rhéologique utilisé pour cette analyse est illustré en Figure III.14. La technique utilisée est celle avec un taux de cisaillement continu allant de 5 à 600 s^{-1} à température ambiante. La contrainte de cisaillement et la viscosité apparente ont été mesurées en relation avec le taux de cisaillement.

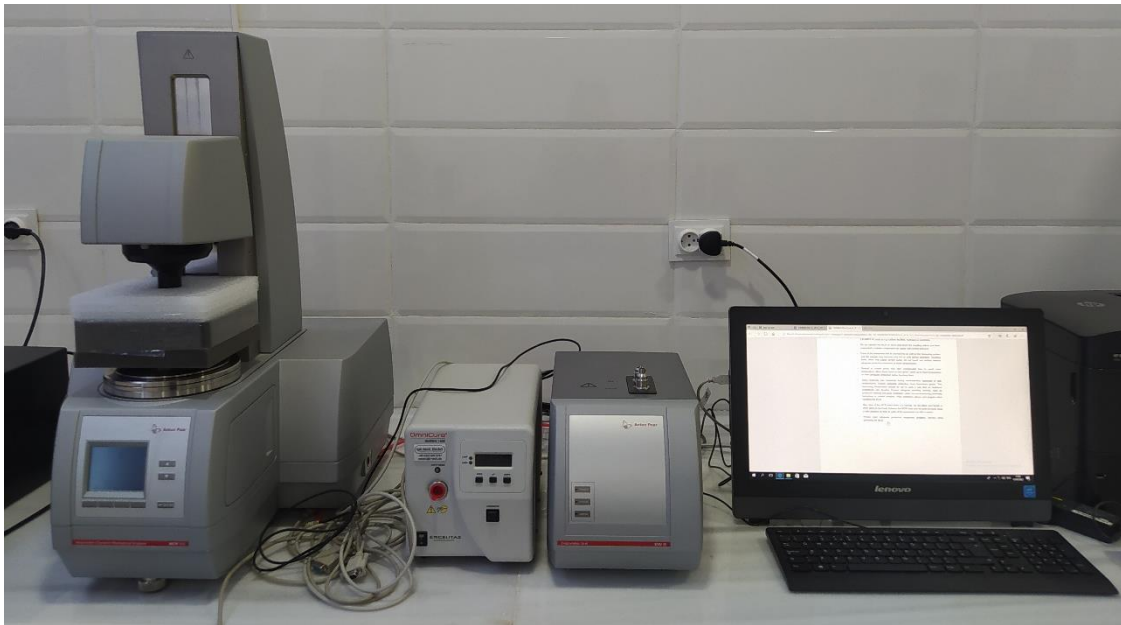


Figure III.14 : Dispositif de mesure rhéologique

Partie C : Elaboration des films**III.C.1. Introduction**

L'élaboration de films biopolymères est un domaine de recherche en plein essor, visant à développer des matériaux durables et écologiques pour diverses applications industrielles. Les biopolymères, comme l'alginate de sodium, offrent une alternative renouvelable aux polymères synthétiques, tout en présentant des propriétés fonctionnelles intéressantes. Cette section décrit en détail la préparation des films à base d'alginate de sodium, les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer leurs propriétés physiques et chimiques, et les tests visant à mesurer leur performance mécanique et leur activité antibactérienne. L'objectif est de produire des films homogènes, résistants et stables, adaptés à des usages variés, tout en utilisant des méthodes de fabrication et des conditions optimisées.

III.C.2. Préparation d'un film d'alginate de sodium

Les films ont été préparés en utilisant la technique de faible réticulation. En faisant varier le rapport de masse de l'alginate de sodium, le volume de la solution de réticulation et la température pendant la combinaison, différents films ont été produits. Les procédures décrites dans le tableau III.2 ont été suivies lors des tests. La quantité de glycérol, un plastifiant interne non migratoire et le volume d'eau distillée utilisés dans chaque essai ont été maintenus constants à 3g. Après solubilisation complète, l'alginate a été dissous dans l'eau distillée. Pour assurer l'homogénéité, la quantité de glycérol ajoutée à la solution a été agitée pendant 30 minutes à une température ambiante de 22 ± 3 °C. La procédure a été répétée dans les mêmes conditions pour étudier l'effet de la température sur la qualité des films de biopolymères produits, comme indiqué dans le tableau 1. Ensuite, une solution de réticulation à 1% de CaCl_2 est ajoutée à la solution de biopolymère à un débit de $0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Un faible débit et une forte agitation étaient nécessaires pour éviter une gélification localisée, assurer une distribution uniforme des ions calcium dans la solution et arrêter une gélification rapide et incontrôlable. Ce débit régulier a permis de minimiser la précipitation précoce, qui pourrait conduire à une formation inégale du gel, et de favoriser un mélange efficace des solutions. Pour empêcher les ions calcium de précipiter et de réagir avec le biopolymère, le liquide a été agité vigoureusement mais avec précaution pour continuer à se déplacer. Pour garantir une réticulation complète et uniforme et obtenir des propriétés optimales en termes de résistance, de stabilité et d'homogénéité, le mélange obtenu a été maintenu à 70 °C pendant une heure. Cela permet également de contrôler

méticuleusement la procédure de réticulation et de maintenir la cohérence des propriétés du bioplastique. Des aliquotes (50 g) de la solution ont été placées dans des boîtes de Petri en verre d'un diamètre de 10 cm et séchées à 40 °C pendant 48 heures, ce processus s'est déroulé dans une étuve à recirculation d'air (Memmert 911606 Oven, UF55, 53 L, Allemagne) avec un flux de 1,1 m.s⁻¹. Ensuite, elles ont été stockées à température ambiante dans un dessiccateur. Le schéma simplifié de l'élaboration de film plastique à base d'alginate est présenté en Figure III.15.

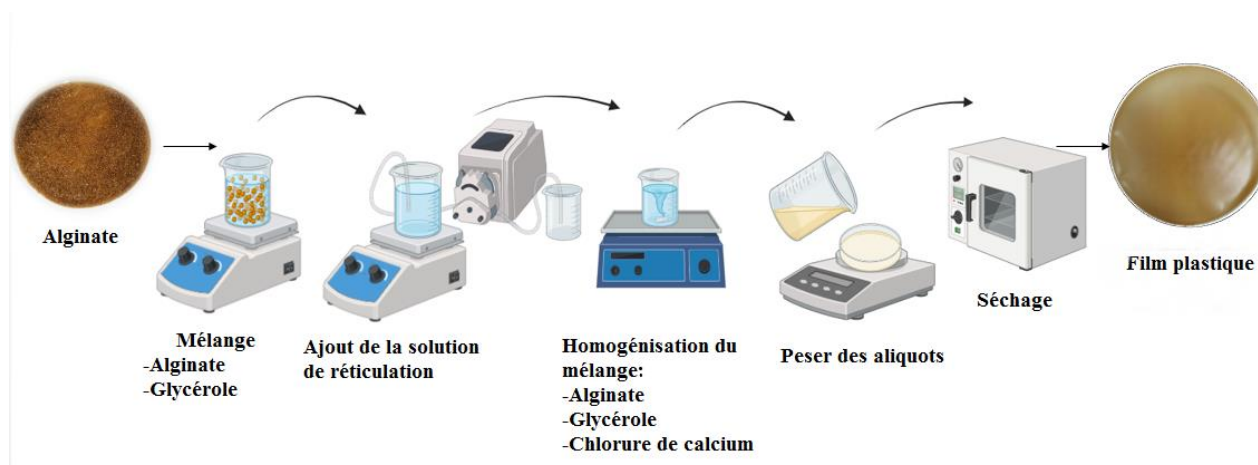


Figure III.15 : Schéma simplifié de l'élaboration de film plastique à base d'alginate

Tableau III.2 : Essais de biopolymères à base d'alginate de sodium

N°	Identification	Alginate de sodium (g)	CaCl ₂ (1%) (ml)	Température de réticulation (°C)
1	FA215	2	15	50
2	FA225	2	30	
3	FA415	4	15	
4	FA425	4	30	
5	FA615	6	15	
6	FA625	6	30	
7	FA217	2	15	70
8	FA227	2	30	
9	FA417	4	15	
10	FA427	4	30	
11	FA617	6	15	
12	FA627	6	30	

III.C.3. Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation des films d'alginate sont essentielles pour évaluer leurs propriétés et performances dans diverses applications. Cette section détaille les méthodes utilisées pour analyser les aspects visuels, les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques des films, ainsi que leur activité antibactérienne.

III.C.3.1. Aspect visuel

Sur la base d'observations visuelles et perceptibles, seuls les films homogènes présentant des particules solubles, une couleur uniforme, une continuité (sans rupture ni zone de fragilité), une surface lisse facilitant la manipulation (retrait aisé du support) et une flexibilité satisfaisante ont été retenus. Les films ne répondant pas à ces critères n'ont pas été retenus.

III.C.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le spectromètre FTIR Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 (USA) a été utilisé pour enregistrer les spectres FTIR des films de biopolymères en mode de réflectance totale (ATR). Les spectres ont été acquis à partir de 16 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} dans la gamme de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

III.C.3.3. Propriétés thermiques (TGA/DSC)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) d'échantillons de films avec des creusets d'alumine ouverts a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrique Mettler Toledo, modèle TGA/DSC ³⁺ STAR^e system (Schwerzenbach, Suisse). Les expériences TGA ont utilisé une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, un débit d'azote de $20\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, une plage de température de $25\text{-}500\text{ °C}$, et un poids d'échantillon variant approximativement entre 10 et 15 mg.

III.C.3.4. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films d'alginate sont essentielles pour évaluer leur potentiel d'utilisation dans diverses applications industrielles et biomédicales. Cette section détaille les méthodes utilisées pour mesurer l'épaisseur, la dureté et la résistance à la traction des films. Ces propriétés fournissent des informations cruciales sur la robustesse, la flexibilité et la durabilité des films, influençant ainsi leur performance finale et leur adaptabilité aux exigences spécifiques des applications.

III.C.3.4.1. Épaisseur

L'épaisseur du film a été déterminée à l'aide d'un micromètre numérique (MITUTOYO Absolute model 543-252B DIGIMATIC, Japon) avec une résolution de 0,001 mm. L'épaisseur finale a été calculée comme la moyenne arithmétique de six mesures prises en différents points symétriques sur une surface de 30 cm². L'appareil micromètre numérique utilisé pour cette mesure est illustré en Figure III.16.



Figure III.16 : Appareil micromètre numérique

III.C.3.4.2. Dureté

La méthode d'analyse de la dureté est basée sur la pénétration d'un indentateur spécifique, en fonction de la résistance du biopolymère dans des conditions spécifiques. La dureté d'indentation est inversement liée à la pénétration et dépend du module d'élasticité et du comportement viscoélastique du matériau [276]. Cette propriété est mesurée à l'aide d'un duromètre (SAC-J, Chine). L'appareil duromètre Shore A utilisé pour mesurer la dureté est illustré en Figure III.17. L'échelle de Shore est utilisée pour mesurer la dureté des matériaux souples et semi-durs tels que les caoutchoucs, les élastomères et les plastiques en raison de son utilisation répandue et de son adéquation à ces matériaux.



Figure III.17 : Appareil duromètre shore A

III.C.3.4.3. Essai de traction

Les essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essai de traction. La résistance à la traction (TS) et l'allongement à la rupture (EB) ont été déterminés selon la méthode ASTM D882-02. Les films ont été découpés en morceaux de 5 mm x 40 mm et montés dans l'équipement à une vitesse d'étirement de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Les courbes de force (N) en fonction de la déformation (mm) ont été enregistrées à l'aide du logiciel Texture Expert Exceed. La résistance à la traction a été calculée en divisant la force de rupture du film par la surface de la section transversale et l'allongement à la rupture a été calculé à partir du rapport entre l'augmentation de la longueur et la longueur initiale, conformément à la norme ASTM D 638-14. La machine d'essai de traction utilisée pour ces mesures est illustrée en Figure III.18.



Figure III.18 : Machine d'essai de traction

III.C.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microstructure des biofilms a été évaluée par microscopie MEB-EDS avec un microscope optique (FEI Quanta 650 FEG, Thermo Fisher Scientific, USA) pour l'imagerie à haute résolution et la microanalyse semi-quantitative aux rayons X. Les observations ont été faites sur les surfaces des biofilms et sur les surfaces de l'eau et de l'air. Les observations ont été effectuées sur les surfaces de films de 2 x 2 cm². Ils ont été montés sur une bande adhésive double face en carbone reliée à un stub et alimentée par un appareil de 10 kV. Le microscope électronique à balayage utilisé pour ces analyses est illustré en Figure III.19.



Figure III.19 : Microscopie électronique à balayage

III.C.3.6. Évaluation des propriétés physiques et chimiques des films

L'évaluation des propriétés physiques et chimiques des films d'alginate est cruciale pour déterminer leur adéquation à diverses applications. Ces propriétés, telles que la teneur en eau, la solubilité dans l'eau, la densité, la perméabilité à la graisse et la barrière à l'oxygène, fournissent des informations essentielles sur la performance et la stabilité des films dans des conditions d'utilisation réelles.

III.C.3.6.1. Teneur en eau (ω)

La teneur en eau a été mesurée par gravimétrie pendant 24 heures dans une étuve à vide (Digitheat-TFT, JP Selecta, Barcelone, Espagne). La teneur en eau de chaque formulation de film a été évaluée en trois exemplaires et représentée sous forme de fraction de masse (ω) ou de pourcentage de la masse totale ($\omega 100$).

III.C.3.6.2. Masse soluble dans l'eau (S)

La solubilité dans l'eau des échantillons de film a été déterminée en utilisant la technique Irissin-Mangata [277]. Les échantillons de film, coupés en carrés de 2 cm de diamètre, ont été pesés trois fois pour obtenir les poids secs initiaux après séchage à 105°C pendant 24 heures. Ils ont ensuite été placés séparément dans des béchers contenant 50 ml d'eau distillée et 50 ml d'eau de mer stérile, et agités pendant 24 heures à 25 ± 2 °C à l'aide d'un agitateur mécanique (Ika Schuttler mts 2, Berlin, Allemagne). Enfin, les échantillons ont été séchés jusqu'à un poids

constant (poids sec final) à 105 °C (Digitheat-TFT, JP Selecta, Barcelone, Espagne). La proportion de matières solubles totales utilisée pour calculer la solubilité du film (%) a été estimée à l'aide de l'équation 1 :

$$S = \left(\frac{m_i(1-\omega) - m_f}{m_i(1-\omega)} \right) * 100 \dots(\text{Eq.13})$$

- S : Masse soluble dans l'eau (%)
- ω : Teneur en eau
- m_i : le poids initial du film
- m_f : poids final du film après séchage

III.C.3.6.3. Densité

Pour déterminer la densité du film, des mesures du poids et des dimensions du film, y compris le volume, ont été effectuées. Ce processus a impliqué l'établissement d'une moyenne de trois déterminations distinctes. La quantification de la densité est conforme aux normes NF EN 1183 (NA7706).

III.C.3.6.4. Perméabilité à la graisse

Pour évaluer la perméabilité à la graisse, des échantillons d'huile de tournesol ont été contenus dans des flacons Erlenmeyer de 20 ml scellés avec les films fabriqués. Ces flacons ont ensuite été renversés sur du papier filtre pré-pesé. Les assemblages ont été placés dans un dessiccateur pendant une durée de 5 jours afin de permettre un éventuel déplacement des substances grasses. Après cette période, les assemblages ont été pesés pour évaluer l'étendue de la perméabilité à la graisse facilitée par le film développé. La perméabilité à la graisse est déterminée à l'aide de la formule spécifiée Eq.14. :

$$G(\%) = \frac{\Delta m}{A * \Delta t} \dots(\text{Eq.14})$$

- P : est la perméabilité de la graisse ($\text{kg.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ou $\text{g.m}^{-2}\text{s}^{-1}$) ;
- Δm : est la variation de la masse du filtre après le passage de la graisse à travers le film (kg ou g) ;
- A : est la surface du film (m^2) ;
- Δt : est la durée de l'expérience (en secondes) ;

III.C.3.6.5. Mesure de la propriété de barrière à l'oxygène (OP)

Les échantillons ont été découpés en cercles de 3 cm et scellés dans des flacons contenant 3 g d'huile de tournesol. Pendant cinq jours, ces flacons ont été placés dans une étuve à circulation d'air réglé à 50 °C [278]. L'évaluation de la propriété de barrière à l'oxygène a été réalisée en évaluant l'indice de peroxyde de l'huile, conformément aux directives de l'AOCS Cd 8-53. La détermination de la perméabilité à l'oxygène repose sur la réaction entre l'oxygène et l'huile dans des fioles scellées avec les films développés. Un indice de peroxyde plus faible signifie que la barrière à l'oxygène du film est améliorée. Le traitement des échantillons d'huile de tournesol a consisté en un mélange (2:1 v/v) d'acide acétique glacial et de chloroforme, ainsi qu'en l'ajout de 1 ml de solution saturée d'iodure de potassium. Après une période d'incubation de 3 minutes dans l'obscurité, 20 ml d'eau distillée ont été introduits et l'iode libéré a été titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium 0,01 M. La titration s'est déroulée jusqu'à ce que l'échantillon prenne une couleur jaune. Le titrage s'est poursuivi jusqu'à ce que l'échantillon devienne jaune pâle, à ce stade, 1 ml de solution d'amidon a été ajouté à chaque flacon. Le titrage s'est poursuivi jusqu'à ce que la teinte bleue disparaisse. Un blanc sans film a été utilisé comme témoin, constitué des mêmes réactifs sans ajout d'huile. L'indice de peroxyde est déterminé à l'aide de la formule spécifiée Eq. 15 :

$$PV = \frac{(V-V_0)*C*0.1269}{M} * 100 \dots(\text{Eq.15})$$

où

- V est le volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage de l'échantillon d'huile (ml) ;
- V_0 représente le volume de thiosulfate de sodium utilisé pour le titrage de l'échantillon de contrôle (ml) ;
- M est la masse d'huile utilisée dans les déterminations (g) ;
- C est la concentration de la solution standard de thiosulfate de sodium (mol.l^{-1}) ;
- et la valeur 0,1269 est la masse d'iode (g) correspondant à 1 ml de 0,01 m de thiosulfate de sodium .

III.C.3.7. Activité antibactérienne des films

L'activité antimicrobienne des films a été étudiée à l'aide de la méthode de diffusion sur agar. La méthode de diffusion sur gélose a été réalisée à l'aide du milieu Mueller Hinton's solid agar (MHA). Quatre souches bactériennes ATCC "American Type Culture Collection" (*Staphylococcus aureus* gram-positif ATCC[®] 6538, *Bacillus cereus* ATCC[®] 10876, *Pseudomonas* gram-négatif ATCC[®] 27853, et *Escherichia coli* ATCC[®] 25922). L'expérience a commencé par l'introduction du MHA dans des boîtes de Pétri stérilisées afin de permettre sa solidification. Des solutions de culture bactérienne de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} (CFU.ml⁻¹) ont été préparées et étalées sur la surface de la gélose afin d'obtenir une croissance homogène. Les films ont été découpés en disques de 0,5 cm de diamètre et stérilisés sous lumière UV (254 nm) pendant 2 minutes. Après gélification de la gélose, les disques y ont été déposés. Les boîtes de pétri préparées sont incubées à 37°C pendant 24 heures. Les zones inhibitrices ont été mesurées en millimètres après incubation. Les valeurs indiquées sont la moyenne de trois expériences indépendantes pour chaque souche.

III.2. Conclusion

Ce chapitre présente le cadre méthodologique et les techniques d'investigation employées pour la valorisation des algues en tant que source de composés bioactifs et de films à base d'alginate.

Les résultats obtenus dans ce chapitre seront analysés et discutés en détail dans le chapitre suivant, afin d'évaluer le potentiel des algues sélectionnées pour la production de composés bioactifs et de films à base d'alginate. Les propriétés fonctionnelles des composés bioactifs et des films seront évaluées pour identifier leurs applications potentielles dans divers domaines, tels que l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

Chapitre IV

Partie A : Selection des espèces d'algues

IV.A.1. Introduction

L'Algérie, avec ses 1200 kilomètres de côtes méditerranéennes au sud, offre un habitat riche en diversité algale. Des études antérieures ont largement documenté cette richesse, répertoriant des espèces telles que *Cystoseira compressa*, *Cystoseira mediterranea*, *Halopteris scoparia*, *Dictyota fasciola*, *Padina pavonica*, *Corallina elongata*, et *Cladophora sp.* à Ténès, au nord-ouest de l'Algérie [279], *Corallina officinalis* dans le golfe d'Arzew (côte ouest de l'Algérie) [280], *Asparagopsis taxiformis* et *Hypnea musciformis* sur les côtes d'Oran [24], *Dictyopteris membranacea* à Tipaza, dans l'ouest de l'Algérie [281], et *Sargassum muticum* à Sidi Fredj, sur la côte centrale algérienne [22]. À l'est de l'Algérie, *Cystoseira mediterranea* a été échantillonnée sur la côte de la wilaya de Bejaia [23].

Ces études, constituant une base solide, sont utilisées comme référence pour notre propre recherche. Nous nous appuyons sur ces travaux antérieurs pour explorer la composition bioactive et polysaccharidique, ainsi que les potentiels antioxydant et antibactérien de cinq espèces d'algues collectées sur la côte nord-est de l'Algérie. En analysant les résultats à la lumière de cette base de connaissances établie, nous espérons apporter de nouvelles contributions à ce domaine de recherche en constante évolution.

IV.A.2. Efficacité d'extraction des différents composants

Les rendements de l'extraction des composés bioactifs et des polysaccharides à partir des cinq échantillons d'algues collectés sont présentés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Rendement d'extraction des composés bioactifs et des polysaccharides.

Algues	Rendements (%)		
		Extraits de polysaccharides	Extraits bioactifs
<i>Dictyota dichotoma</i>	Alginate	14,15 ^{b*} ±0,19**	27,07 ^a ±1,19
<i>Sargassum muticum</i>	Alginate	17,40 ^a ±0,95	5,29 ^e ±0,44
<i>Corallina officinalis</i>	Agar agar	8,85 ^c ±0,29	6,11 ^d ±0,12
	Carraghénane	8,19 ^d ±0,18	
<i>Ulva lactuca</i>	Ulvane	2,47 ^d ±0,10	9,55 ^c ±0,12
<i>Cladophora laetevirens</i>	Ulvane	2,78 ^e ±0,07	12,07 ^b ±0,44
Moyenne		8,97	12,02
LSD _{p0.05}		0,46	0,61

* L'existence d'indices de lettres identiques dans les moyennes (au moins) indique qu'il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre elles. Les indices de lettres suivants (a, b, c, d, e) définissent des groupes dans l'ordre décroissant ; **Les valeurs sont présentées comme Moyenne ± SD (n = 3).

Les rendements d'extraction des composés bioactifs des algues de cette étude montrent des variations significatives et sont classés comme suit, par ordre décroissant : *D. dichotoma* (27,07 ± 1,19%), *C. laetevirens* (12,07 ± 0,44%), *U. lactuca* (9,55 ± 0,12%), *C. officinalis* (6,11 ± 0,12%), et *S. muticum* (5,29 ± 0,44%).

Le rendement d'extraction des composés bioactifs de *D. dichotoma* était de 27,07 %. En revanche, le rendement de la même espèce, récoltée sur la côte ouest de la Turquie [282], ne s'élevait qu'à 3,6 % pour un extrait brut méthanolique. A l'inverse, *D. dichotoma* collecté à la main en décembre le long de la côte de Kachchh dans le Gujarat, Inde [283], a montré un rendement nettement plus élevé de 37,97% en utilisant le même solvant, soulignant la variabilité substantielle du rendement au sein de cette espèce. Une autre récolte méditerranéenne de *D. dichotoma*, avec un rendement de 14,22% pour un extrait méthanolique, a été réalisée en mai 2015 lors d'une plongée sous-marine dans la baie de Bou Ismail (côte centrale de l'Algérie) [284].

Notre étude a révélé que *S. muticum* contenait 5,29% des composés bioactifs extraits. À l'inverse, diverses espèces de *Sargassum* récoltées dans différentes régions ont présenté des rendements significativement variables. Par exemple, l'extraction à l'éthanol absolue de *S.*

aquifolium, récoltée le long de la côte koweïtienne, a donné un rendement plus élevé de 11,9 % [285]. En revanche, l'extraction méthanolique de *S. oligocystum* a donné un rendement de 7,11 % en Malaisie [286], tandis que l'extraction au méthanol (1:10 w/v) à Manado (Indonésie) a donné un rendement de 4,95 % [287], soulignant la diversité des rendements d'extraction au sein de ce genre.

L'algue rouge *C. officinalis*, récoltée sur la côte nord-est de l'Algérie, a présenté un rendement d'extraction de composés bioactifs de 6,11 %, dépassant légèrement celui de l'extrait méthanolique de *C. officinalis* (4,3 %) récolté en Égypte (baie d'Abu Qir) [288].

L'extraction des composés bioactifs d'*U. lactuca* (9,55%) (Tableau IV.1) diverge des résultats obtenus pour le même genre récolté dans des eaux méditerranéennes similaires, comme l'extrait méthanolique d'*U. fasciata* (15,0%) dans la baie d'Abu Qir (Egypte) [288], alors que l'extrait méthanolique d'*U. intestinalis* récolté sur la côte centrale algérienne (baie de Bou Ismail) présente un rendement comparable (10,55%) [284].

12,07% des composés bioactifs de *C. laetevirens* ont été extraits de la côte nord-est algérienne. Ce rendement contraste avec d'autres résultats obtenus à partir de collections de *Cladophora*, révélant des variations significatives dans les rendements d'extraction. *Cladophora sp.* collectée sur la côte koweïtienne a présenté le rendement d'extraction le plus élevé de composés bioactifs (26,5 %) pour l'extrait éthanolique à 50 % [285], tandis que *C. glomerata* de Thaïlande a présenté le rendement le plus faible (3,82 %) pour l'extrait méthanolique [289].

En termes de rendements d'extraction des polysaccharides (tableau IV.1), *D. dichotoma* produit de l'alginate à un taux de $14,15 \pm 0,19$ %. Cependant, ce chiffre varie significativement en fonction du lieu de collecte, avec un rendement nettement plus élevé de 18,73% observé sur la côte indienne du Gujarat [290], contrastant fortement avec un rendement plus faible de $(8,8 \pm 2,12)$ % lors de la collecte sur la côte soudanaise de la mer Rouge [291]. Dans cette étude, *S. muticum* a donné une teneur en alginate de $17,40 \pm 0,95$ %, ce qui est notablement supérieur à celle de *S. muticum* (10,23%) échantillonnée en Espagne [292].

En revanche, nos résultats indiquent que *C. officinalis* produit de l'agar-agar à un taux de $8,85 \pm 0,29$ %, ce qui contraste avec le rendement significativement plus élevé de $36,57 \pm 1,06$ % de *C. officinalis* collecté sur la côte méditerranéenne égyptienne [293].

Dans notre étude, *C. officinalis* a donné environ $8,19 \pm 0,18\%$ de carraghénane. Ce taux est relativement faible par rapport à *C. elongata* (14,2%) collectée lors de la marée basse en mars 2015 le long des côtes de Pamban et Manapdu en Inde [13], ainsi qu'au carraghénane extrait de *C. officinalis* ($4,82 \pm 1,52\%$) collecté dans un bassin rocheux près de Skagaströnd (nord-ouest de l'Islande) en octobre 2020 [295].

La production d'ulvane à partir d'*U. lactuca* était de $2,47 \pm 0,10\%$ (Tableau IV.1). Ce résultat est légèrement inférieur à d'autres rendements d'extraction d'ulvan dans diverses études, comme l'ulvane d'*U. fasciata* ($6,87 \pm 1,21\%$) trouvée dans la baie d'Abu Quir, en Egypte [296], et d'*U. lactuca* ($4,69 \pm 0,76\%$) collectée à Ho-Ping, Keelung, Taïwan [297].

Dans notre étude actuelle, *C. laetevirens* avait un rendement d'extraction de l'ulvane de $2,78 \pm 0,07\%$, légèrement inférieur au rendement d'extraction de l'ulvane de *C. aerea* collectée à Yantai, en Chine, qui était de 5,65% [298].

Sur la base de ces résultats et de ces comparaisons, il est clair que la variabilité spatiale et temporelle de la composition en composés bioactifs des algues collectées est principalement due à des facteurs environnementaux locaux tels que la disponibilité des nutriments, les particules en suspension et, par conséquent, la disponibilité de la lumière, qui affectent considérablement la composition chimique de la biomasse d'algues marines.

Le temps de séjour dans l'eau peut également avoir un impact sur la composition des algues, ce qui détermine la probabilité que les nutriments soient convertis en nouvelle biomasse [299]. Cette étude a démontré un synchronisme spatial dans les fractions d'algues marines où la différenciation saisonnière était généralement possible indépendamment du site d'échantillonnage. Selon Breuer et al [300], les composés bioactifs des différents groupes d'algues (paramètres environnementaux et structurels) ont été le plus influencés par le climat, les nutriments, le débit et le taux de luminosité. Il n'existe actuellement aucun consensus sur les variables qui contrôlent la composition des composés bioactifs dans les communautés d'algues marines. Par conséquent, les informations supplémentaires fournies par cette étude sont utiles pour comprendre le fonctionnement de l'écosystème ainsi que pour l'évaluation écologique et la modélisation des algues marines. Il est nécessaire de mener des recherches supplémentaires, en particulier dans d'autres écorégions, pour confirmer les résultats de cette étude et tirer des conclusions plus larges sur les cinq communautés d'algues marines étudiées. Les études futures devraient se concentrer sur la manière dont les influences environnementales affectent les

communautés d'algues marines qui font l'objet d'une étude et d'une compréhension plus approfondies. Des facteurs locaux spécifiques au site affectent la composition des composés bioactifs des algues marines, en particulier la dynamique temporelle à court terme, malgré les contraintes imposées par les agents primaires. C'est pourquoi il convient d'inclure dans les études différentes échelles de paramètres environnementaux et structurels.

IV.A.3. Analyse par FT-IR des extraits d'algues marines

Les divers constituants phytochimiques des extraits d'algues brutes peuvent être confirmés par l'analyse qualitative de plusieurs groupes fonctionnels et d'extraits à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

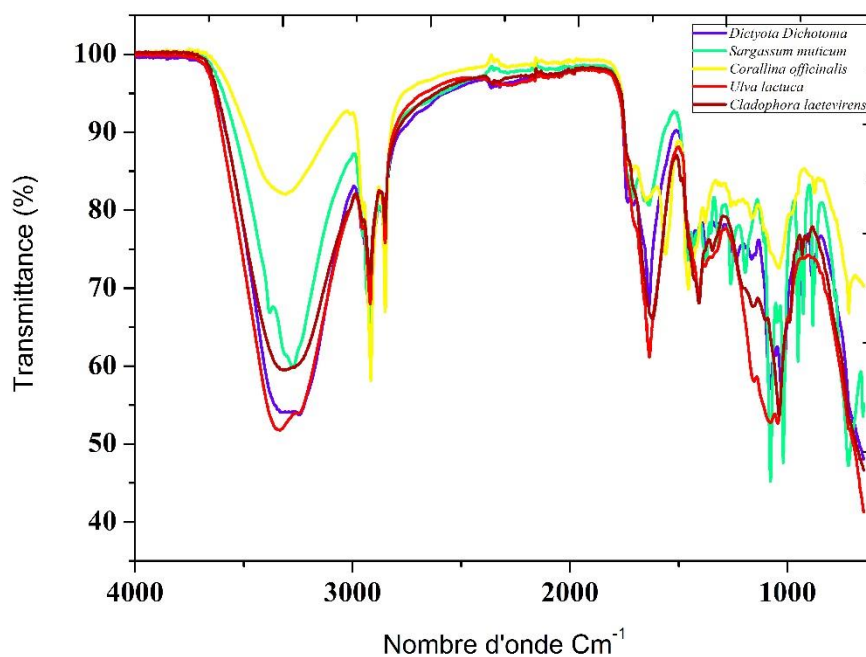


Figure IV.1 : Spectres FT-IR des cinq algues étudiées collectées sur la côte nord-est de l'Algérie

Alcanes, composés aliphatiques, carbonyles, alcools, phénols, ainsi que les doubles liaisons carbone-carbone (C=C), les alcènes, les liaisons carbone-chlore (C-Cl) et d'autres groupes fonctionnels sont également identifiés. L'allure des spectres est presque identique, dans la gamme de 3600 à 3200 cm^{-1} , et les fréquences de vibration de l'étirement O-H lié à l'hydrogène ont été observées dans les groupes fonctionnels des alcools et des phénols [301]. Les fréquences de vibration de l'étirement C-H étaient présentes dans les groupes fonctionnels des alcanes et des composants aliphatiques. Les valeurs varient légèrement d'une espèce à

l'autre mais se situent entre 2906 et 2922 cm^{-1} [302]. Les carbonyles ont été observés dans la gamme de 1709 à 1733 cm^{-1} . Les doubles liaisons C=C sont caractéristiques des carbonyles aromatiques, avec des fréquences de vibration comprises entre 1620 et 1652 cm^{-1} [303]. Les alcènes ont montré des fréquences de vibration de flexion C-H entre 880 et 952 cm^{-1} , tandis que les liaisons C-Cl ont été observées à 716 cm^{-1} chez *S. muticum* et à 727 cm^{-1} chez *C. officinalis* [304].

IV.A.4. Analyse élémentaire des algues par rayons X

En effectuant une analyse fondamentale, la spectroscopie de fluorescence des rayons X est un outil essentiel qui nous permet d'approfondir les variations entre les espèces d'algues et leurs éléments constitutifs. Les valeurs des éléments individuels qui ont les mêmes indices alphabétiques (par exemple, "a") indiquent qu'il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre eux. En revanche, les indices alphabétiques suivants (a, b, c, d, e) déterminent des groupes par ordre décroissant. Selon les résultats de l'étude, la composition nutritionnelle des cinq espèces d'algues marines étudiées est très différente. Pour leur utilisation dans divers domaines, ces variations dans les profils nutritionnels ont des ramifications importantes. En particulier, le potassium (K), le magnésium (Mg), le soufre (S) et le calcium (Ca) sont essentiels au développement des algues (tableau 2). En ce qui concerne la teneur en Rb, Cu, As et Mn, aucune différence significative n'a été observée entre les espèces d'algues marines (tableau 2).

Tableau IV.2 : l'analyse élémentaire des cinq algues échantillonnées par XRF. - E.L : éléments légers (carbone (C), hydrogène (H), azote (N), oxygène (O)).

Element	<i>Dictyota dichotoma</i> (%)	<i>Sargassum muticum</i> (%)	<i>Corallina officinalis</i> (%)	<i>Ulva lactuca</i> (%)	<i>Cladophora laetevirens</i> (%)	Moyenne	LSD _{p,05}
E.L	79,86 ^{a*} ±0,000	76,26 ^a ±0,000	52,64 ^e ±0,000	74,76 ^b ±0,000	70,00 ^d ±0,000	70,70	3,68
Aluminium (Al)	1,20 ^d ±0,035	2,08 ^b ±0,045	2,39 ^a ±0,056	1,71 ^c ±0,038	0,945 ^c ±0,032	1,67	0,09
Phosphore (P)	0,184 ^b ±0,005	0,155 ^c ±0,006	Nd	0,230 ^a ±0,006	0,086 ^d ±0,005	0,13	0,01
Potassium (K)	6,58 ^b ±0,012	7,23 ^a ±0,013	0,455 ^e ±0,004	2,31 ^d ±0,007	3,32 ^c ±0,010	3,979	0,207
Fer (Fe)	0,175 ^d ±0,004	0,226 ^c ±0,005	0,379 ^b ±0,009	2,05 ^a ±0,016	0,223 ^c ±0,005	0,611	0,032
Zinc (Zn)	0,027 ^a ±0,001	0,006 ^c ±0,000	Nd	0,005 ^c ±0,000	0,018 ^b ±0,001	0,013	0,002
Rubidium (Rb)	0,006 ^a ±0,000	0,012 ^a ±0,000	0,005 ^a ±0,000	0,009 ^a ±0,000	0,004 ^a ±0,000	0,007	ns***
Magnesium (Mg)	3,96 ^c ±0,340	2,20 ^d ±0,386	4,31 ^b ±0,433	1,61 ^e ±0,361	6,26 ^a ±0,269	3,67	0,19
Silicium (Si)	0,959 ^d ±0,017	4,10 ^b ±0,031	3,06 ^c ±0,031	6,57 ^a ±0,036	3,21 ^c ±0,028	3,58	0,19
Soufre (S)	4,93 ^c ±0,013	2,82 ^d ±0,011	1,03 ^e ±0,008	6,62 ^b ±0,016	13,65 ^a ±0,022	5,81	0,30
Calcium (Ca)	2,02 ^d ±0,006	4,69 ^b ±0,010	36,48 ^a ±0,035	3,67 ^c ±0,008	2,21 ^d ±0,007	9,81	0,51
Cuivre (Cu)	0,006 ^a ±0,000	0,001 ^a ±0,000	Nd	0,003 ^a ±0,000	0,018 ^a ±0,001	0,006	ns
Arsenic (As)	0,004 ^a ±0,000	0,013 ^a ±0,000	0,002 ^a ±0,000	0,004 ^a ±0,000	0,003 ^a ±0,000	0,005	ns
Strontium (Sr)	0,090 ^c ±0,000	0,160 ^b ±0,001	0,179 ^a ±0,001	Nd	0,007 ^d ±0,000	0,087	0,005
Titanium (Ti)	Nd	0,031 ^d ±0,008	0,050 ^c ±0,013	0,338 ^a ±0,018	0,022 ^b ±0,007	0,088	0,005
Manganese (Mn)	Nd	0,015 ^a ±0,002	0,015 ^a ±0,003	0,026 ^a ±0,003	0,009 ^a ±0,001	0,015	ns

* L'existence d'indices de lettres identiques dans les moyennes (au moins) indique qu'il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre elles. Les indices de lettres suivants (a, b, c, d, e) définissent des groupes par ordre décroissant ; **les valeurs sont présentées en tant que moyenne \pm SD (n = 3), ***ns - non significatif à $p < 0,05$.

Le niveau le plus élevé de magnésium (Mg) est trouvé dans *D. dichotoma* ($3,96 \pm 0,34\%$), suivi par *S. muticum* ($2,20 \pm 0,386\%$). Ces résultats correspondent à ceux obtenus pour *D. dichotoma* ($17,17 \text{ mg.g}^{-1}$) et *S. coriifolium* ($15,45 \text{ mg.g}^{-1}$) collectés sur l'île de Saint-Martin dans la mer des Caraïbes [305]. Le magnésium est nécessaire à la production de chlorophylle et à d'autres processus métaboliques, ce qui peut être avantageux pour l'agriculture et la nutrition [306]. *Dictyota dichotoma* ($4,93 \pm 0,013\%$) a une teneur en soufre (S) significativement plus élevée que *S. muticum* ($2,82 \pm 0,011\%$). Cependant, ce dernier contient plus de soufre que le *Sargassum* ($0,82 \pm 0,22\%$) collecté à la Barbade [307]. En outre, *D. dichotoma* a un niveau de silicium (Si) beaucoup plus bas ($0,959 \pm 0,017\%$) que celui du *Sargassum muticum* ($4,100 \pm 0,31\%$). Le rôle potentiel du silicium dans la structure cellulaire et la résistance au stress environnemental le rendent potentiellement utile pour des applications agricoles et pharmaceutiques [308].

Comparée à *C. officinalis* ($0,861\%$) récoltée à Holbeck, North Yorkshire, UK, la teneur en calcium (Ca) de la même espèce dans cette étude est relativement élevée, atteignant $36,48 \pm 0,035\%$ [309]. Cette algue contient également de l'aluminium (Al) ($2,39 \pm 0,056\%$) et du silicium (Si) ($3,06 \pm 0,031\%$), mais pas de phosphore ni de zinc. Elle présente également de faibles teneurs en potassium (K) ($0,455 \pm 0,004\%$), en fer (Fe) ($0,379 \pm 0,009\%$), en soufre (S) ($1,03 \pm 0,008\%$) et en manganèse (Mn) ($0,015 \pm 0,003\%$).

Les résultats d'une analyse élémentaire des algues vertes montrent que les éléments présents dans ces organismes diffèrent de manière significative. De nombreux processus métaboliques, dont la croissance des algues, dépendent fortement du potassium. *Ulva lactuca* ($3,32 \pm 0,010\%$) et *C. laetevirens* ($2,31 \pm 0,007\%$) ont des concentrations équivalentes en potassium (K). De plus, *C. laetevirens* a des teneurs en magnésium (Mg) ($6,26 \pm 0,269\%$) et en soufre (S) ($13,65 \pm 0,022\%$) significativement plus élevées que celles d'*U. lactuca* ($1,61 \pm 0,361\%$ et $6,62 \pm 0,016\%$, respectivement pour le Mg et le S).

La composition de *C. laetevirens* est assez similaire à celle de *C. glomerata* collectée en Iran [310]. Du calcium et du potassium ont également été détectés dans *U. lactuca* récoltée sur l'île de Qheshm (dans le golfe Persique) dans le sud de l'Iran [311]. Le calcium est essentiel

pour la santé dentaire et osseuse, ainsi que pour divers processus physiologiques. Les variations dans la composition fondamentale des différentes algues offrent de nombreuses options pour différentes applications. Chaque type d'algue a des utilisations distinctes en fonction des éléments spécifiques qu'elle contient. Pour exploiter pleinement leur potentiel, il est donc essentiel de comprendre leur composition. De nombreuses industries, y compris l'alimentation humaine, l'agriculture, les tests médicaux et d'autres domaines d'intérêt, peuvent bénéficier de ces avantages.

IV.A.5. Analyse du profil phénolique des algues par UPLC-ESI-MS/MS

Les algues brunes, telles que *D. dichotoma* et *S. muticum*, étaient très riches en polyphénols et en vitamines, comme le montre l'extrait méthanolique, la chryisine représentant la majorité, avec 52,52 % et 53,60 % pour *D. dichotoma* et *S. muticum*, respectivement. La chryisine a également été détectée dans *D. cervicorni* dans la Mer Rouge en Arabie Saoudite [312]. Les niveaux de vanilline sont similaires pour les deux algues, variant entre 13 et 14%. La vanilline est un composé quantifié dans *S. wightii* récoltée en Inde [313].

Une faible concentration de flavonoïdes a été remarquée, le Kaempferol, qui représente 3,55% de *D. dichotoma* et l'Esculine 4,26% de *S. muticum*. Si elles ne sont pas identiques, les fractions d'acétate d'éthyle et de n-butanol ont des compositions remarquablement similaires. Les flavonoïdes sont présents à l'état de traces, le composé le plus riche étant le Kaempferol pour toutes les fractions de *D. dichotoma*, et l'Hesperatine pour les fractions d'acétate d'éthyle et de n-butanol de *S. muticum*, cette dernière constituant également une variété d'algue brune marocaine [314].

L'algue rouge *C. officinalis* est réputée pour contenir des acides galliques et chlorogénique. Cependant, cette étude n'a pas mis en évidence la présence d'acide gallique, et les fractions d'acétate d'éthyle et de n-butanol ne contenaient que des traces d'acide chlorogénique. En outre, en tant que polyphénols, la fraction méthanolique contient de l'acide ascorbique (17,92 %) et de la vanilline. (13.72%). Les flavonoïdes et l'esculine ne sont présents qu'à l'état de traces (3,59%). Dans les deux fractions, l'acide benzoïque est présent à 47-56%.

Il existe des différences dans la composition de l'algue verte *U. lactuca* et *C. laetevirens*, étudiée ici. L'hespérétine, qui constitue 3,93 % de la fraction méthanolique de *C. laetevirens*, est un polyphénol. Les 96,07 % restants comprennent la naringénine, la quercétine, la rutine, l'acide cinnamique, l'acide caféique et l'acide 4-hydroxycoumarique. Cette composition

bioactive est assez similaire à celle de *C. glomerata*, où la rutine, la quercétine et le kaempférol ont été détectés en Thaïlande [315]. En revanche, la fraction méthanolique d'*U. lactuca* ressemble davantage à celle des algues brunes et rouges étudiées. La vanilline représente 39,32 % de sa composition, ce qui en fait le polyphénol prédominant. Les résultats de Kumar et al. pour *Ulva rigida* [313], montrent la présence d'esculine (9,51 %) et d'acide ascorbique (28,73 %), comparables à ceux de cette étude. Les quantités d'acide benzoïque et d'hespérétine dans les fractions d'acétate d'éthyle et de n-butanol des deux algues sont similaires, allant de l'acide benzoïque (16-19 %) à l'hespérétine (3-4 %). Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans des échantillons d'*U. fasciata* collectés en Méditerranée [13] et de *C. glomerata* collectés en Pologne [316].

Ces résultats suggèrent que, à quelques exceptions mineures près, la composition des algues étudiées est largement similaire. Cela indique que leur environnement de croissance, y compris leur situation géographique commune, les conditions environnementales et les interactions avec d'autres organismes, influence significativement leur composition [37,38].

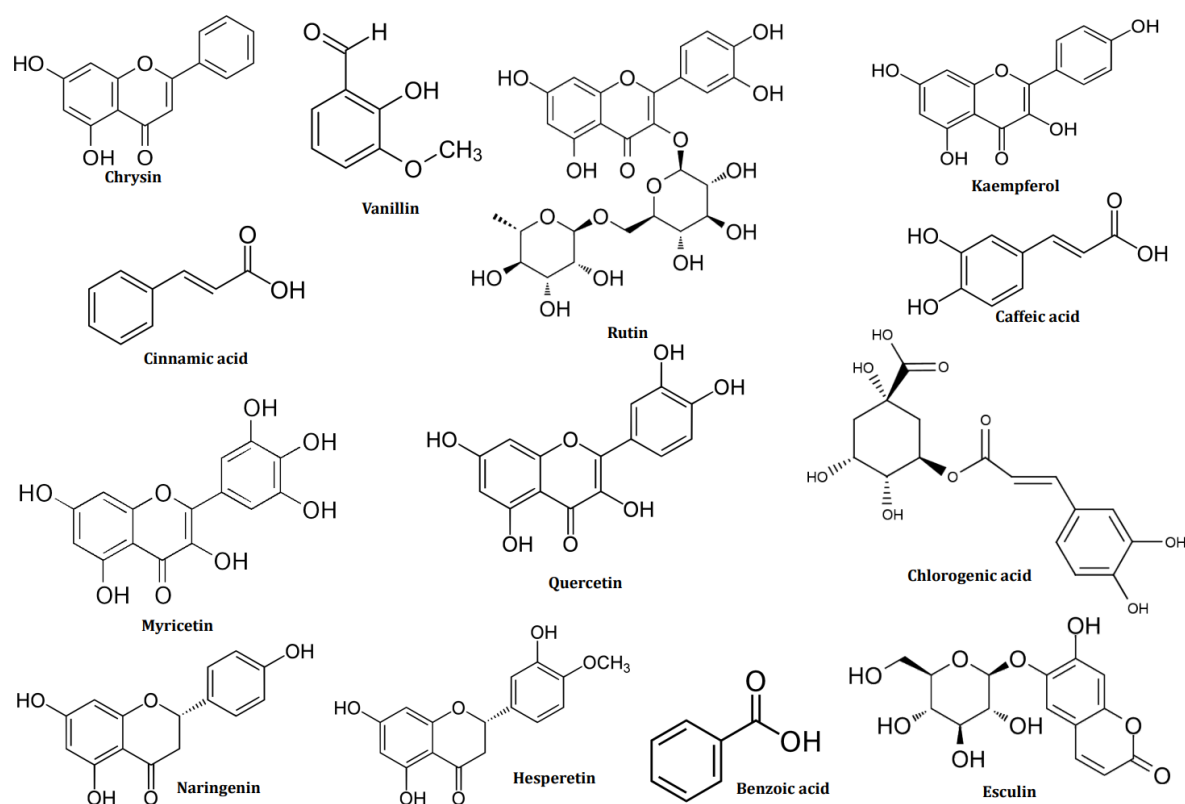


Tableau IV.3 : Profil phénolique de *Dictyota dichotoma* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = "non détecté" : +/- : positif/négatif ; Tr : Temps de rétention
ESI : Electrospray ionization ; Tension CE : Capillary electrospray.

Nom	Formule moléculaire	Tr	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Ion précurseur m/z	Ion produit m/z	ESI (+/-)	Tension CE (v)	Intensité maximale			Pourcentage de surface %		
								<i>Dictyota dichotoma</i>					
								MeOH	EtOAc	n-BuOH	MeOH	EtOAc	n-BuOH
Kaempférol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	23,5	286,24	287,1	255,25	+	-8	8225	8225	7134	3,55	2,36	2,39
Esculine	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	30,45	340,28	341,3	177	+	-7	10273	5340	5209	4,43	1,53	1,75
Hesperitin	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	37,7	302,28	300,9	255,25	-	10	880	8946	9767	0,38	2,56	3,28
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	48,1	152,15	153,1	71,15	+	-22	31203	9226	9216	13,46	2,64	3,09
Acide 4-hydroxy-coumarinique	C ₉ H ₆ O ₃	47,7	162,14	160,8	117,1	-	22	970	590	622	0,42	0,17	0,21
Naringénine	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	48,15	272,25	273,1	147,15	+	-25	1880	1646	1736	0,81	0,47	0,58
Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅	18,2	170,12	168,8	125,1	-	16	Nd	123	Nd	Nd	0,04	Nd
Acide chlorogénique	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	20,5	354,31	355	277,4	+	-10	Nd	435	496	Nd	0,12	0,17
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	47,6	122,12	123,1	91,2	+	-12	Nd	55499	54617	Nd	15,91	18,34
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	47,85	302,23	303,1	85,05	+	-41	2490	2046	Nd	1,07	0,59	Nd
Chrysin	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	48	254,24	255,1	223,3	+	-8	121750	Nd	Nd	52,52	Nd	Nd
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	41,5	610,517	611,2	73,2	+	-42	2360	Nd	Nd	1,02	Nd	Nd
Acide caféique	C ₉ H ₈ O ₄	47,8	180,16	178,8	135,1	-	19	990	Nd	Nd	0,43	Nd	Nd

Tableau IV.4 : Profil phénolique de *Sargassum muticum* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = "non détecté" ; +/- : positif/négatif ; Tr : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Tension CE : Capillary electrospray.

Nom	Formule moléculaire	Tr	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Ion précurseur m/z	Ion produit m/z	ESI (+/-)	Tension CE (v)	Intensité maximale			Pourcentage de surface %		
								<i>Sargassum muticum</i>					
								MeOH	EtOAc	n-BuOH	MeOH	EtOAc	n-BuOH
Acide chlorogénique	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	20,45	354,31	355	277,4	+	-10	Nd	461	467	Nd	0,14	0,16
Kaempférol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	23,4	286,24	287,1	255,25	+	-8	4280	8192	7114	1,87	2,41	2,36
Esculine	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	30,4	340,28	341,3	177	+	-7	9722	5431	5292	4,26	1,60	1,76
Hespérine	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	37,7	302,28	300,9	255,25	-	10	1000	9663	9966	0,44	2,84	3,31
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	48,05	152,15	153,1	71,15	+	-22	32354	8282	9626	14,17	2,44	3,20
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	47,6	122,12	123,1	91,2	+	-12	Nd	53925	54795	Nd	15,86	18,20
Naringénine	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	47,8	272,25	273,1	147,15	+	-25	1880	1610	1936	0,82	0,47	0,64
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	48	302,23	303,1	85,05	+	-41	2500	1930	Nd	1,09	0,57	Nd
Chrysine	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	48	254,24	255,1	223,3	+	-8	122384	Nd	Nd	53,60	Nd	Nd
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	41,5	610,517	611,2	73,2	+	-42	1550	Nd	Nd	0,68	Nd	Nd
Acide caféique	C ₉ H ₈ O ₄	47,8	180,16	178,8	135,1	-	19	980	Nd	Nd	0,43	Nd	Nd
Acide 4-Hydroxy Coumarine	C ₉ H ₆ O ₃	47,7	162,14	160,8	117,1	-	22	910	Nd	520	0,40	Nd	0,17

Tableau IV.5 : Profil phénolique de *Coralina officinalis* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = "non détecté" : +/- : positif/négatif ; Tr : Temps de rétention
ESI : Electrospray ionization ; Tension CE : Capillary electrospray..

Nom	Formule moléculaire	Tr	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Ion précurseur m/z	Ion produit m/z	ESI (+/-)	Tension CE (v)	Intensité maximale						Pourcentage de surface %	
								<i>Coralina officinalis</i>						MeOH	EtOAc
Acide chlorogénique	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	20,35	354,31	355	277,4	+	-10	Nd	503	504	Nd	0,17	0,17		
Kaempférol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	23,5	286,24	287,1	255,25	+	-8	Nd	7692	6853	Nd	2,64	2,32		
Esculine	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	30,4	340,28	341,3	177	+	-7	7902	5285	5036	3,59	1,82	1,71		
Hespérine	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	37,7	302,28	300,9	255,25	-	10	1020	10100	9416	0,46	3,47	3,19		
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	48,1	152,15	153,1	71,15	+	-22	30221	8842	9698	13,72	3,04	3,28		
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	47,6	122,12	123,1	91,2	+	-12	Nd	51043	54657	Nd	17,55	18,51		
Naringénine	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	47,75	272,25	273,1	147,15	+	-25	1780	1664	1854	0,81	0,57	0,63		
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	47,9	302,23	303,1	85,05	+	-41	2610	1922	1924	1,18	0,66	0,65		
Acide 4-hydroxy-coumarinique	C ₉ H ₆ O ₃	47,7	162,14	160,8	117,1	-	22	650	614	498	0,30	0,21	0,17		
Chrysin	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	48	254,24	255,1	223,3	+	-8	122334	Nd	Nd	55,53	Nd	Nd		
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	41,5	610,517	611,2	73,2	+	-42	1310	Nd	Nd	0,59	Nd	Nd		
Acide caféique	C ₉ H ₈ O ₄	47,8	180,16	178,8	135,1	-	19	870	Nd	Nd	0,39	Nd	Nd		

Tableau IV.6 : Profil phénolique d'*Ulva lactuca* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = "non détecté" ; +/- : positif/négatif ; Tr : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Tension CE : Capillary electrospray.

Nom	Formule moléculaire	Tr	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Ion précurseur m/z	Ion produit m/z	ESI (+/-)	Tension CE (v)	Intensité maximale			Pourcentage de surface %		
								MeOH	EtOAc	n-BuOH	MeOH	EtOAc	n-BuOH
								<i>Ulva lactuca</i>					
Kaempférol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	23,5	286,24	287,1	255,25	+	-8	1060	7700	6651	0,62	2,49	2,41
Esculine	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	30,45	340,28	341,3	177	+	-7	16206	5382	5234	9,51	1,74	1,89
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	48,1	152,15	153,1	71,15	+	-22	67034	8532	9991	39,32	2,76	3,62
Acide p-coumarique	C ₉ H ₈ O ₃	41,8	164,0473	165,1	59,1	+	-17	980	Nd	Nd	0,57	Nd	Nd
Naringénine	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	48,15	272,25	273,1	147,15	+	-25	3130	1806	1794	1,84	0,58	0,65
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	47,85	302,23	303,1	85,05	+	-41	4721	1994	1932	2,77	0,64	0,70
Chrysine	C ₁₅ H ₁₀ O ₄	48	254,24	255,1	223,3	+	-8	2314	Nd	Nd	1,36	Nd	Nd
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	41,5	610,517	611,2	73,2	+	-42	4881	Nd	Nd	2,86	Nd	Nd
Myricétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₈	41	318,2351	336,25	46,15	+	-20	1020	Nd	Nd	0,60	Nd	Nd
Acide chlorogénique	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	6,8	354,31	355	73,15	+	-34	1480	495	523	0,87	0,16	0,19
Hespérine	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	37,7	302,28	300,9	255,25	-	10	Nd	10644	9475	Nd	3,44	3,43
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	47,6	122,12	123,1	91,2	+	-12	Nd	51160	53248	Nd	16,54	19,27
Acide 4-hydroxy-coumarinique	C ₉ H ₆ O ₃	47,8	162,14	160,8	117,1	-	22	Nd	490	494	Nd	0,16	0,18

Tableau IV.7 : Profil phénolique de *Cladophora laetevirens* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = "non détecté" ; +/- : positif/négatif ; Tr : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Tension CE : Capillary electrospray.

Nom	Formule moléculaire	Tr	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	Ion précurseur m/z	Ion produit m/z	ESI (+/-)	Tension CE (v)	Intensité maximale			Pourcentage de surface %		
								MeOH	EtOAc	n-BuOH	MeOH	EtOAc	n-BuOH
								<i>Cladophora laetevirens</i>					
Naringénine	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	48,15	272,25	273,1	147,15	+	-25	750	1772	1922	0,68	0,58	0,71
Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	47,85	302,23	303,1	85,05	+	-41	1840	1992	1874	1,66	0,65	0,69
Rutine	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	41,5	610,517	611,2	73,2	+	-42	1650	Nd	Nd	1,49	Nd	Nd
Acide cinnamique	C ₉ H ₈ O ₂	9,5	148,1586	149,1	103,2	+	-23	360	Nd	Nd	0,33	Nd	Nd
Hespérine	C ₁₆ H ₁₄ O ₆	37,7	302,28	300,9	255,25	-	10	4350	10985	10256	3,93	3,59	3,79
Acide caféique	C ₉ H ₈ O ₄	47,8	180,16	178,8	135,1	-	19	1710	Nd	Nd	1,55	Nd	Nd
Acide 4-Hydroxy Coumarine	C ₉ H ₆ O ₃	48	162,14	160,8	117,1	-	22	1000	548	580	0,90	0,18	0,21
Acide chlorogénique	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	20,55	354,31	355	277,4	+	-10	Nd	491	509	Nd	0,16	0,19
Kaempférol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	23,5	286,24	287,1	255,25	+	-8	Nd	7739	6240	Nd	2,53	2,31
Esculine	C ₁₅ H ₁₆ O ₉	30,4	340,28	341,3	309,4	+	-7	Nd	5096	5708	Nd	1,67	2,11
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	48,03	152,15	153,1	71,15	+	-22	Nd	8970	10623	Nd	2,93	3,93
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	47,6	122,12	123,1	91,2	+	-12	Nd	51701	52437	Nd	16,89	19,40

IV.A.6. Évaluation des composés nutritionnels

Les résultats de la composition primaire des poudres algues brutes prélevées sur la côte nord-est de l'Algérie sont résumés dans le tableau IV.8. La teneur la plus élevée en lipides et en sucres totaux a été obtenue dans l'extrait de *Dictyota dichotoma*, la protéine soluble la plus élevée dans *Cladophora laetevirens*, et la concentration la plus faible dans *Ulva lactuca* et *Corallina officinalis*. Les protéines étaient les plus faibles chez *Sargassum muticum*, tandis que les sucres totaux étaient les plus faibles chez *Ulva lactuca*.

Tableau IV.8 : Composition primaire des cinq algues marines collectées sur la côte nord-est de l'Algérie.

Espèces d'algues	Lipides	Protéines solubles	Sucre total
<i>Dictyota dichotoma</i>	3,07 ^{a*} ±0,13 ^{**}	4,51 ^{bc} ±0,005	57,87 ^a ±0,04
<i>Sargassum muticum</i>	0,34 ^c ±0,06	4,32 ^c ±0,003	46,43 ^b ±0,12
<i>Corallina officinalis</i>	0,16 ^d ±0,01	4,71 ^b ±0,004	34,93 ^d ±0,11
<i>Ulva lactuca</i>	0,16 ^d ±0,02	4,49 ^{bc} ±0,002	24,53 ^e ±0,04
<i>Cladophora laetevirens</i>	0,50 ^b ±0,03	5,15 ^a ±0,002	40,67 ^c ±0,09
Moyenne	0,85	4,64	40,89
LSD _{p0,05}	0,04	0,23	2,17

* L'existence d'indices de lettres identiques dans les moyennes (au moins) indique qu'il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre elles. Les indices de lettres suivants (a, b, c, d, e) définissent des groupes dans l'ordre décroissant ; **Les valeurs sont présentées en tant que moyenne ± SD (n = 3).

IV.A.6.1. Teneur en lipides

La teneur en lipides des algues marines peut varier de manière significative entre les espèces d'un même genre, sous l'influence de leurs environnements respectifs. Nos résultats révèlent des disparités notables dans la teneur en lipides des cinq échantillons d'algues examinés. Parmi les algues brunes, *D. dichotoma* présente le pourcentage de lipides le plus élevé, avec une moyenne de 3,07% ± 0,13 (poids sec). Cela correspond à une étude précédente [319], qui a rapporté une teneur en lipides de 3,74 % ± 0,01 pour la même espèce échantillonnée en été sur la côte de la baie d'İskenderun en Turquie. Ces espèces présentent donc un potentiel intéressant en termes de rendement en lipides, avec des applications potentielles dans divers domaines, notamment la production de biocarburants et d'ingrédients alimentaires fonctionnels.

En revanche, *S. muticum* présente un pourcentage de lipides beaucoup plus faible, avec seulement $0,34 \% \pm 0,06$. Bien que ce pourcentage soit nettement inférieur à celui de *D. dichotoma*, il reste pertinent, notamment en ce qui concerne ses applications dans l'alimentation humaine et animale. *Coralina officinalis* et *U. lactuca* présentent des pourcentages de lipides encore plus faibles, avec respectivement $0,16\% \pm 0,01$ et $0,16\% \pm 0,02$. Quant à l'algue verte *C. laetevirens*, elle présente un pourcentage intermédiaire de $0,5 \% \pm 0,03$, ce qui est considéré comme un pourcentage lipidique modéré, potentiellement utile dans divers domaines, mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour déterminer son utilisation optimale. Les fluctuations de la composition lipidique des algues soulignent l'influence de facteurs environnementaux spécifiques, notamment la lumière, les nutriments, la pollution et la salinité [40,41]. En ce qui concerne la récolte hivernale, il est important de noter que les algues peuvent accumuler des lipides en plus grande quantité pendant les mois froids, comme cela a été observé chez *D. dichotoma*. Cette accumulation de lipides peut être une réponse adaptative à des conditions environnementales plus stressantes telles que des températures plus basses. Cette observation souligne l'importance de prendre en compte les conditions environnementales spécifiques lors de l'interprétation des données sur la teneur en lipides des algues.

IV.A.6.2. Teneur en protéines

Les protéines des algues constituent un élément essentiel de leur profil nutritionnel, ce qui offre un aperçu crucial de leur potentiel en tant que ressource alimentaire et nutritionnelle. Nos résultats révèlent un large spectre de protéines dans toutes les espèces d'algues analysées. *Cladophora laetevirens* présente le pourcentage le plus élevé de protéines solubles, avec une moyenne de $5,15 \% \pm 0,002$ (poids sec). Cette espèce se distingue donc par sa teneur élevée en protéines, ce qui en fait un candidat intéressant pour diverses applications, notamment dans l'alimentation humaine, l'aquaculture ou encore les domaines médicaux et pharmaceutiques. En comparaison, *C. officinalis* présente également une teneur élevée en protéines solubles, avec une moyenne de $4,71\% \pm 0,004$. *Cladophora laetevirens*, *D. dichotoma*, *S. muticum* et *U. lactuca* présentent des pourcentages de protéines solubles légèrement inférieurs à ceux des premières espèces, bien qu'ils soient relativement similaires les uns aux autres. *Dictyota dichotoma* montre $4,51\% \pm 0,005$, *S. muticum* $4,32\% \pm 0,003$, et *U. lactuca* $4,49\% \pm 0,002$. Ces résultats soulignent la variabilité importante de la teneur en protéines des algues et mettent en évidence l'influence des conditions environnementales sur leur composition nutritionnelle. Les algues collectées à de grandes profondeurs présentent généralement une teneur en protéines plus élevée que celles collectées à la surface, ce qui s'explique par une exposition réduite à la

lumière, une plus grande disponibilité des nutriments et des facteurs environnementaux propres aux habitats en eaux profondes [42,43].

IV.A.6.3. Teneur totale en sucre

L'évaluation de la teneur totale en sucre des algues marines fournit des informations cruciales sur leur profil nutritionnel et leur potentiel en tant que source d'hydrates de carbone. Notre étude met en évidence des variations significatives de la teneur en sucres totaux parmi les cinq espèces d'algues analysées. *Dictyota dichotoma* présente le pourcentage le plus élevé de sucres totaux, avec une moyenne de $57,87\% \pm 0,04$ (poids sec). Cette espèce se distingue donc par sa forte teneur en sucres, ce qui en fait une source potentielle intéressante pour la production de bioéthanol, de biomatériaux ou même d'ingrédients alimentaires. En comparaison, *S. muticum* présente également une teneur en sucres totaux importante, avec une moyenne de $46,43\% \pm 0,12$. Bien que légèrement inférieure à celle de *D. dichotoma*, cette valeur reste significative et suggère que *S. muticum* pourrait également être exploitée dans diverses applications. *Cladophora laetevirens* et *C. officinalis* présentent des pourcentages intermédiaires de sucres total, avec respectivement $40,67\% \pm 0,09$ et $34,93\% \pm 0,11$. Bien que ces valeurs soient inférieures à celles de *D. dichotoma* et *S. muticum*, elles restent applicables pour les mêmes applications précédentes. Par contre, *U. lactuca* a le plus faible pourcentage de sucres totaux parmi les espèces étudiées, avec une moyenne de $24,53\% \pm 0,04$. Cette espèce peut être moins intéressante pour la production de sucre à grande échelle mais pourrait néanmoins avoir d'autres applications, telles que la production de biofertilisants ou la bioremédiation. Ces résultats illustrent des variations significatives dans la teneur totale en sucre des algues marines, indiquant leur composition diversifiée et leur potentiel en tant que sources d'hydrates de carbone pour l'alimentation et la nutrition.

IV.A.7. Évaluation des composés phénoliques et flavonoïdes totaux

Les métabolites secondaires, tels que les molécules phénoliques et flavonoïdes, jouent un rôle indirect dans les processus physiologiques [324]. La concentration collective des composés phénoliques totaux et des flavonoïdes dans les divers extraits bruts et fractionnés des cinq algues marines étudiées dans cette étude est détaillée dans le tableau IV.9. La teneur totale en composés phénoliques, exprimée en $\mu\text{g GAE}\cdot\text{mg}^{-1}$, ainsi que la teneur en flavonoïdes, exprimée en $\mu\text{g QE}\cdot\text{mg}^{-1}$, différaient significativement entre les espèces d'algues.

Tableau IV.9 : Teneurs totales en composés phénoliques et en flavonoïdes des différents extraits des cinq algues échantillonnées.

Extraits		Teneur totale en composés phénoliques ($\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$)	Teneur en flavonoïdes ($\mu\text{g QE.mg}^{-1}$)
<i>Dictyota dichotoma</i>	MeOH	105,96 \pm 2,37 ^c	41,32 \pm 0,52 ^c
	EtOAc	189,33 \pm 3,11 ^a	98,45 \pm 1,12 ^a
	n-BuOH	116,07 \pm 1,49 ^b	48,04 \pm 0,89 ^b
<i>Sargassum muticum</i>	MeOH	130,53 \pm 2,06 ^c	115 \pm 0,75 ^c
	EtOAc	235,67 \pm 1,13 ^a	175,01 \pm 0,87 ^a
	n-BuOH	197,3 \pm 2,70 ^b	149 \pm 1,67 ^b
<i>Corallina officinalis</i>	MeOH	102,28 \pm 4,78 ^c	55,83 \pm 0,21 ^c
	EtOAc	211,04 \pm 2,35 ^a	75,41 \pm 1,87 ^a
	n-BuOH	158,37 \pm 1,68 ^b	57,07 \pm 1,12 ^b
<i>Ulva lactuca</i>	MeOH	110,53 \pm 3,45 ^c	70,35 \pm 0,67 ^c
	EtOAc	158,89 \pm 2,79 ^a	112,05 \pm 1,89 ^a
	n-BuOH	117,03 \pm 0,75 ^b	99 \pm 0,31 ^b
<i>Cladophora laetevirens</i>	MeOH	133,33 \pm 2,90 ^c	201,18 \pm 0,73 ^c
	EtOAc	215 \pm 2,33 ^a	331,05 \pm 3,11 ^a
	n-BuOH	187,67 \pm 1,15 ^b	286,29 \pm 2,89 ^b
Moyenne		157,87	127,62
LSD _{p0,05}		2,34	1,24

La teneur totale en composés phénoliques (TPC) est exprimé en μg d'équivalents d'acide gallique/mg d'extrait ($\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$). La teneur en flavonoïdes (TFC) est exprimée en μg d'équivalents de quercétine/mg d'extrait ($\mu\text{g QE.mg}^{-1}$). Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne \pm SD ($n = 3$). Les lettres différentes dans une colonne (chaque algue) indiquent des différences significatives avec $p < 0,05$ en utilisant le test de Tukey.

IV.A.8.1. Teneur totale en composés phénoliques

Les résultats présentés dans le tableau IV.9 montrent que les teneurs les plus élevées en polyphénols ont été obtenues à partir d'extraits d'EtOAc des cinq algues étudiées ici. Les algues peuvent être classées en fonction de leur contenu phénolique dans l'ordre décroissant suivant : *S. muticum* (235,67 \pm 1,13 $\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$), *C. laetevirens* (215 \pm 2,33 $\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$), *C. officinalis* (211,04 \pm 2,35 $\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$), *D. dichotoma* (189,33 \pm 3,11 $\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$), et *U. lactuca*

(158,89±2,79 µg GAE.mg⁻¹). *S. muticum* se distingue par la teneur la plus élevée en composés phénoliques, atteignant 235,67±1,13 µg GAE.mg⁻¹. Ces résultats sont comparables à ceux de *Sargassum sp.* (212,8 mg EAG.g⁻¹) collectés en Indonésie [325] mais significativement inférieurs à l'acétate d'éthyle de *S. muticum* qui a été collecté au Maroc (21,63±0,270 mg EAG.g⁻¹) [326]. *Corallina officinalis* et *C. laetevirens* montrent également des concentrations significatives de composés phénoliques, avec des valeurs de 211,04±2,35 µg GAE.mg⁻¹ et 215±2,33 µg GAE.mg⁻¹ respectivement. Ces résultats suggèrent que ces espèces d'algues pourraient être des candidats intéressants pour des applications pharmaceutiques ou cosmétiques en tant que source de composés phénoliques à fort potentiel bioactif, étant donné leurs propriétés potentiellement bénéfiques pour la santé. A l'inverse, *U. lactuca* a montré la teneur la plus faible parmi les échantillons testés, avec 158,89±2,79 µg GAE.mg⁻¹. Cette valeur reste cependant significative et pourrait être exploitée dans plusieurs applications. Il est important de noter que ces variations dans la teneur en composés phénoliques peuvent être influencées par plusieurs facteurs, notamment l'espèce d'algue, l'environnement et les conditions de récolte et d'extraction.

IV.A.8.2. Teneur totale en flavonoïdes

Les données relatives à la teneur en flavonoïdes des extraits d'algues marines révèlent des variations significatives entre les espèces étudiées. Les concentrations de flavonoïdes les plus élevées ont été extraites avec de l'EtOAc à partir des cinq algues étudiées (Tableau IV.9). L'algue *C. laetevirens* présente le contenu en flavonoïdes le plus élevé, avec une concentration impressionnante de 331,05±3,11 µg EQ.mg⁻¹. Cette espèce se distingue clairement des autres en termes de teneur en flavonoïdes et pourrait être une source importante de ces composés bénéfiques. Ce résultat surpasse celui de *C. aegagropila* obtenu dans la mer Noire avec 39,5 ± 0,4 mg EQ.g⁻¹ [327], et celui de *C. glomerata* étudié en Inde, qui a une teneur totale en flavonoïdes de (70,49 ± 2,91 mg EQ.g⁻¹) [328]. *Sargassum muticum* a également une teneur relativement élevée en flavonoïdes, avec 175,01±0,87 µg EQ.mg⁻¹. Cette algue pourrait donc être prometteuse pour l'isolement de flavonoïdes à des fins pharmaceutiques ou cosmétiques. *Ulva lactuca* a une teneur intermédiaire en flavonoïdes parmi les échantillons testés, avec 112,05±1,89 µg EQ.mg⁻¹. Bien que cette valeur soit inférieure à celle de *C. laetevirens* et *S. muticum*, elle reste significative et mérite d'être prise en compte dans l'exploration des applications biotechnologiques des algues. Inversement, *C. officinalis* avait la plus faible teneur en flavonoïdes de tous les échantillons testés, avec seulement 75,41±1,87 µg EQ.mg⁻¹. Cette espèce pourrait nécessiter plus d'attention afin de déterminer si elle contient d'autres composés

bioactifs intéressants. *Dictyota dichotoma* présente une teneur modérée en flavonoïdes, avec $98,45 \pm 1,12 \mu\text{g EQ}\cdot\text{mg}^{-1}$. Bien que cette valeur soit inférieure à celle de certaines autres espèces, elle reste significative. Les résultats soulignent le potentiel des algues marines en tant que sources de flavonoïdes, des composés précieux pour diverses applications biotechnologiques. *Cladophora laetevirens* se distingue par une teneur exceptionnellement élevée en flavonoïdes, offrant une opportunité intéressante pour leur extraction à grande échelle.

IV.A.9. Activité antioxydante

Les effets antioxydants des extraits d'algues et des polysaccharides devraient être étudiés à l'aide des tests DPPH, ABTS, du pouvoir réducteur, des nanoparticules d'argent et de la phénanthroline, en raison de la complexité des composants phytochimiques. Le tableau IV.9 présente les résultats de ces tests d'une manière plus complète, plus facile à mémoriser, à comprendre et à corrélérer avec d'autres substances.

Tableau IV.10 : Potentiel antioxydant de différentes fractions des cinq algues collectées. NT : Non testé.

Extrait		Test DPPH	Test ABTS	Test Reducing	Test	Test SNP
		CI ₅₀ (µg.mL ⁻¹)	CI ₅₀ (µg.mL ⁻¹)	Power A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)	Phenanthroline A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)	A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)
<i>Dictyota dichotoma</i>	MeOH	369,48±1,28 ^b	162,89±2,46 ^a	>200	190,28±3,94 ^a	112,20±1,21 ^a
	EtOAc	288,56±2,98 ^c	129,28±1,78 ^c	>200	85,71±1,32 ^c	109,87±1,89 ^b
	n-BuOH	327,89±3,02 ^a	142,56±2,14 ^b	>200	112,07±2,11 ^b	107,31±2,11 ^c
<i>Sargassum muticum</i>	MeOH	356,64±2,20 ^a	594,06±1,15 ^a	>200	170,28±0,96 ^a	62,50±2,50 ^a
	EtOAc	276,23±1,98 ^c	389,11±2,13 ^c	>200	72,07±1,89 ^c	45,79±1,21 ^c
	n-BuOH	347,74±3,29 ^b	499,07±2,89 ^b	>200	98,27±1,11 ^b	58,34±1,78 ^b
<i>Corallina officinalis</i>	MeOH	579,26±1,39 ^a	176,62±2,10 ^a	>200	107,28±0,96 ^a	36,46±3,11 ^a
	EtOAc	477,05±2,94 ^b	127,05±1,89 ^c	197,16±2,43 ^a	83,45±0,88 ^c	11,58±0,79 ^c
	n-BuOH	>800	169,03±0,79 ^b	>200	99,07±1,06 ^b	27,87±1,11 ^b
<i>Ulva lactuca</i>	MeOH	675,74±3,66 ^a	150,28±1,15 ^a	>200	26,61±1,93 ^a	118,24±2,93 ^a
	EtOAc	588,16±3,22 ^b	102,74±1,89 ^c	190,78±3,84 ^a	5,67±0,82 ^c	98,32±1,87 ^c
	n-BuOH	>800	136,01±2,11 ^b	>200	19,97±0,97 ^b	110,89±2,87 ^b
<i>Cladophora laetevirens</i>	MeOH	118,01±1,12 ^b	107,55±1,62 ^a	>200	28,98±1,10 ^a	63,71±2,84 ^a
	EtOAc	89,11±0,98 ^c	78,65±0,96 ^c	189,28±2,94 ^a	10,06±0,88 ^c	24,57±1,03 ^c
	n-BuOH	102,55±1,29 ^a	91,07±1,12 ^b	>200	23,50±1,14 ^b	43,79±1,22 ^b
	BHA*	6,14±0,41 ^e	1,81±0,10 ^e	8,41±0,67 ^b	0,93±0,07 ^e	NT
	BHT*	12,99±0,41 ^f	1,29±0,30 ^f	> 200	2,24±0,17 ^f	NT
	α-Tocopherol*	13,02±5,17 ^g	NT	34,93±2,38 ^c	NT	NT
	Ascorbic acid*	NT	NT	6,77±1,15 ^d	NT	7,14±0,05 ^d
	Trolox*	NT	NT	NT	NT	34,17±1,23 ^e
	Mean	413,01	203,65	198,46	75,46	68,62
	LSD _{p0,05}	34,16	22,97	0,55	8,29	5,44

* Composés standard. Remarque : les concentrations des contrôles positifs BHA, BHT, α-Tocophérol, acide ascorbique et Trolox étaient de 4 mg.mL⁻¹. NT : non testé. Les valeurs CI₅₀ et A_{0.5} ont été calculées par analyse de régression linéaire et exprimées en moyenne ± SD (n = 3). Les valeurs avec des exposants différents (a, b, c, d, e, f, g) dans les mêmes colonnes sont significativement différentes (p < 0,05). Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne ± SD (n = 3). Les valeurs sont présentées en moyenne ± SD (n = 3).

IV.A.9.1. Activité de neutralisation du radical ABTS

Comme le test DPPH, le test ABTS⁺ évalue la capacité des antioxydants hydrogénés à lier le radical ABTS en solution et à inhiber l'oxydation des lipides via des antioxydants à rupture de chaîne. *Cladophora laetevirens* 78,65±0,96, *Ulva lactuca* 102,74±1,89, *Corallina officinalis* 127,05±1,89, *Dictyota Dichotoma* 129,28±1,78, *Sargassum muticum* 389,11±2,13 avaient la capacité de piégeage ABTS⁺ la plus élevée parmi les différents extraits d'algues. La concentration la plus élevée a été attribuée à *C. laetevirens*, plus précisément à l'extrait EtOAc (IC₅₀=78,65±0,96 µg.mL⁻¹). Les résultats obtenus dans cette étude pour l'algue verte sont supérieurs à ceux obtenus pour *Cladophora glomerata* en Thaïlande (CI₅₀ = 65,21±0,55 µg.mL⁻¹) [315]. L'algue *D. dichotoma* (CI₅₀=162,89±2,46 µg.mL⁻¹) est un peu plus élevée que celle étudiée par El-Shaibany au Yémen (CI₅₀=204,60±8,30 µg.mL⁻¹) [329]. Contrairement à l'algue brune, *S. muticum*, l'algue *S. vulgare* (CI₅₀=72,9±5,83 µg.mL⁻¹) récoltée dans la même localité [330], présente une capacité anti-radicalaire plus forte que les autres algues analysées dans la présente étude.

IV.A.9.2. Activité de neutralisation du radical DPPH

Les capacités de neutralisation des antioxydants sont souvent évaluées à l'aide du radical libre stable DPPH. Ce test permet d'évaluer la capacité des extraits d'algues à agir comme des donneurs d'hydrogène en tant qu'antioxydants. Le tableau IV.10 présente les niveaux d'activité DPPH dans divers extraits des algues étudiées. L'algue verte *C. laetevirens*, qui avait le taux le plus élevé pour cette étude avec 89,11±0,98 g.mL⁻¹ pour l'EtOAc, a été la première à présenter une activité DPPH significative. Les algues brunes *D. dichotoma* et *S. muticum* ont atteint des valeurs CI₅₀ de (288,56±2,98 µg.mL⁻¹) et (276,23±1,98 µg.mL⁻¹), respectivement. Ces concentrations d'inhibition sont meilleures que celles obtenues pour *D. dichotoma* (CI₅₀=458,24±2,98 µg.mL⁻¹), trouvé dans le Golfe de Mannar, entre le sud-est de l'Inde et l'est du Sri Lanka [331]. La concentration efficace la plus élevée jamais observée a été documentée dans l'étude menée par Prasedya et ses collaborateurs [332] pour plusieurs espèces de *Sargassum sp.* (CI₅₀=737,30±23,46 g.mL⁻¹).

IV.A.9.3. Activité réductrice

La capacité antioxydante des algues a été évaluée par la méthode de réduction. *S. vulgare* et *D. dichotoma*, récoltées dans la mer Méditerranée en Algérie, n'ont pas montré d'activité antioxydante à une dose de 4 mg.mL⁻¹ [330]. Cependant, comparées à d'autres algues

comme *U. lactuca* et *C. laetevirens*, elles ont montré une capacité de réduction plus faible que celle d'autres algues comme *C. glomerata* ($A_{0.5}=71,75\pm 0,14 \mu\text{g.mL}^{-1}$) en Thaïlande [315].

IV.A.9.4. Activité chélatrice de l'O-Phénanthroline

L'activité O-Phénanthroline est une technique cruciale pour évaluer l'activité antioxydante. Dans ce processus, la 1,10-o-phénanthroline et le Fe^{2+} réagissent rapidement pour créer un complexe rouge très stable. D'après un résumé des concentrations dans le tableau IV.10, les doses efficaces pour lesquelles l'absorbance était de 0,5 étaient les suivantes : *U. lactuca* $5,67\pm 0,82 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *C. laetevirens* $10,06\pm 0,88 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *S. muticum* $72,07\pm 1,89 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *C. officinalis* $83,45\pm 0,88 \mu\text{g.mL}^{-1}$, et *D. dichotoma* $85,71\pm 1,32 \mu\text{g.mL}^{-1}$. L'activité de la O-phénanthroline dans cette étude a démontré que les extraits d'acétate d'éthyle d'algues vertes avaient une capacité significative à absorber les ions ferriques. *S. vulgare*, récoltée dans la même zone que notre recherche, avait une concentration plus faible ($A_{0.5} (\mu\text{g.mL}^{-1}) > 200$) [330], mais *S. muticum* avait une concentration plus élevée ($A_{0.5}=170,28\pm 0,96 \mu\text{g.mL}^{-1}$).

IV.A.9.5. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent (SNP) sont formées à partir de sels d'argent en réduisant les ions Ag^+ en nanoparticules d'argent Ag^0 . Les cinq algues étudiées ont montré cette capacité. Les extraits d'acétate d'éthyle ont montré les concentrations les plus élevées, suivis par les extraits de n-butanol et de méthanol brut. L'activité antioxydante varie comme suit : *C. officinalis* avec $11,58\pm 0,79 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *C. laetevirens* avec $24,57\pm 1,03 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *S. muticum* avec $45,79\pm 1,21 \mu\text{g.mL}^{-1}$, *U. lactuca* avec $98,32\pm 1,87 \mu\text{g.mL}^{-1}$ et *D. dichotoma* avec $109,87\pm 1,89 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

IV.A.10. Corrélation entre les tests antioxydants

Dans cette étude, nous avons examiné l'activité antioxydante, la teneur totale en flavonoïdes (TFC) et la teneur totale en composés phénoliques (TPC) de cinq algues marines. Les statistiques descriptives de la TPC et de la TFC sont présentées dans le Tableau IV.11 et celles des différents tests antioxydants dans le Tableau IV.12.

Tableau IV.11 : Statistiques descriptives des teneurs totales en composés phénoliques et en flavonoïdes

Spécification	TPC	TFC
Moyenne	157,87	127,62
Erreur standard	6,56	12,71
Médiane	156,69	99,21
Écart-type	43,99	85,29
Aplatissement	-1,37	0,55
Déséquilibre	0,27	1,23
Fourchette	139,23	293,30
Minimum	97,50	40,80
Maximum	236,73	334,10
Coefficient de variation V (%)	27,86	66,83

Le tableau IV.11 présente les statistiques descriptives des phénols totaux (TPC) et des flavonoïdes (TFC).

La teneur moyenne en phénols totaux (TPC) est de 157,87 et la teneur moyenne en flavonoïdes (TFC) est de 127,62. Le Kurtos pour le TPC est de -1,37, ce qui suggère un léger aplatissement de la distribution, tandis que pour le TFC, il est de 0,55, ce qui indique un léger allongement de la distribution. L'asymétrie est de 0,27 pour TPC et de 1,23 pour TFC, ce qui suggère que les distributions sont quelque peu asymétriques. L'intervalle pour le TPC est de 139,23 et pour le TFC de 293,30, ce qui indique une variabilité significative des données.

La valeur la plus faible enregistrée pour le TPC est de 97,50 et pour le TFC de 40,80, tandis que les valeurs les plus élevées sont respectivement de 236,73 et 334,10.

Les coefficients de variation (V %) sont relativement faibles pour le TPC (27,86) et assez élevés pour le TFC (66,83), ce qui suggère que le TPC présente une variabilité moindre par rapport au TFC.

Dans l'ensemble, le tableau montre que le TPC et le TFC présentent tous deux une variabilité significative des données, le TPC présentant une variabilité moindre par rapport au TFC. Les flavonoïdes semblent être plus diversifiés que la teneur totale en phénols (tableau IV.11).

Tableau IV.12 : Statistiques descriptives de différents tests antioxydants, notamment DPPH, ABTS, pouvoir réducteur, phénanthroline et SNP.

Spécification	DPPH	ABTS	Reducing power	Phenanthroline	SNP
Moyenne	365,52	179,87	187,37	66,77	62,97
Erreur standard	35,28	22,23	6,35	8,04	5,31
Médiane	347,02	136,03	200,00	72,03	58,01
Écart-type	251,92	158,79	45,32	57,42	37,93
Aplatissement	-0,97	1,49	13,27	-0,51	-1,46
Déséquilibre	0,27	1,53	-3,83	0,64	0,19
Fourchette	794,27	594,22	192,26	193,36	114,08
Minimum	5,73	0,99	7,74	0,86	7,09
Maximum	800,00	595,21	200,00	194,22	121,17
Coefficient de variation V (%)	68,92	88,28	24,19	85,99	60,22

- DPPH : La valeur moyenne de la CI_{50} est de 365,52, avec une erreur standard de 35,28. La distribution présente une légère asymétrie négative et un large éventail allant de 5,73 à 800. Le coefficient de variation est de 68,92 %, ce qui indique une variabilité modérée.
- ABTS : La valeur moyenne de l' CI_{50} est de 179,87, avec une erreur standard de 22,23. La distribution présente une asymétrie positive et un large éventail allant de 0,99 à 595,21. Le coefficient de variation est de 88,28 %, ce qui indique une variabilité relativement élevée.
- Pouvoir réducteur : La valeur moyenne de la CI_{50} est de 187,37, avec une erreur standard de 6,35. La distribution présente un aplatissement élevé et une asymétrie négative. L'intervalle est compris entre 7,74 et 200,00, et le coefficient de variation est de 24,19 %, ce qui indique une variabilité modérée.
- Phénanthroline : La valeur moyenne de la CI_{50} est de 66,77, avec une erreur standard de 8,04. La distribution présente une asymétrie légèrement négative et l'intervalle est compris entre 0,86 et 194,22. Le coefficient de variation est de 85,99 %, ce qui indique une grande variabilité.
- SNP : la valeur moyenne de la CI_{50} est de 62,97, avec une erreur standard de 5,31. La distribution présente une légère asymétrie positive et l'intervalle est compris entre 7,09 et 121,17. Le coefficient de variation est de 60,22 %, ce qui indique une variabilité modérée.

Dans l'ensemble, ces statistiques donnent un aperçu de la variabilité et de la distribution du potentiel antioxydant dans les différents essais.

Tableaux IV.11 et IV.12 montrent que la variabilité des mesures de la teneur en composés phénoliques et en flavonoïdes, ainsi que des différentes méthodes de mesure de l'activité antioxydante, est notable. Cette variabilité se reflète dans les valeurs des coefficients de variation.

Tableau IV.13 : Statistiques descriptives de l'activité antioxydante, du TFC et du TPC.

Spécification	DPPH	ABTS	Reducing power	Phenanthroline	SNP	TFC	TPC
Moyenne	413,01	203,65	198,46	75,46	68,62	127,62	157,87
Erreur standard	34,16	22,97	0,55	8,29	5,44	12,71	6,56
Médiane	356,23	142,22	200,00	83,01	60,87	99,21	156,69
Écart-type	229,16	154,07	3,67	55,58	36,50	85,29	43,99
Aplatissement	-0,95	1,33	4,51	-0,53	-1,54	0,55	-1,37
Déséquilibre	0,29	1,65	-2,37	0,55	0,04	1,23	0,27
Fourchette	711,87	517,52	13,66	189,37	110,38	293,30	139,23
Minimum	88,13	77,69	186,34	4,85	10,79	40,80	97,50
Maximum	800,00	595,21	200,00	194,22	121,17	334,10	236,73
Coefficient de variation V (%)	55,49	75,65	1,85	73,66	53,20	66,83	27,86

Les valeurs moyennes de l'activité antioxydante pour les tests DPPH, ABTS et du pouvoir réducteur sont respectivement de 413,01, 203,65 et 198,46. La médiane de chacun de ces tests indique une variation de l'activité antioxydante entre les échantillons.

L'écart-type pour chaque test montre que les données s'écartent de la moyenne, ce qui suggère une variabilité significative de l'activité antioxydante parmi les échantillons testés. Le kurtosis et l'asymétrie indiquent la forme de la distribution des données, les valeurs les plus élevées pour les tests ABTS et phénanthroline pouvant indiquer une distribution plus concentrée mais asymétrique.

L'éventail des valeurs pour chaque test est significatif, ce qui indique une grande variabilité de l'activité antioxydante entre les échantillons. Les statistiques descriptives présentées dans le fichier supplémentaire (tableau IV.11 et tableau IV.12) fournissent une analyse détaillée de la teneur totale en composés phénoliques et en flavonoïdes, ainsi que des

différents tests d'activité antioxydante. Le tableau IV.13 présente les résultats concernant l'activité antioxydante, la teneur totale en flavonoïdes (TFC) et la teneur totale en composés phénoliques (TPC) dans les différents échantillons.

Le tableau IV.14 montre les coefficients de corrélation de Pearson entre les différents tests antioxydants : DPPH, ABTS, pouvoir réducteur, phénanthroline et nanoparticules d'argent.

Tableau IV.14 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les différents tests antioxydants.

Spécifications	DPPH	ABTS	Reducing power	Phenanthroline	SNP
DPPH	1,00				
ABTS	0,18	1,00			
Reducing power	0,36	0,30	1,00		
Phenanthroline	0,23	0,60	0,32	1,00	
SNP	0,39	0,07	0,38	0,21	1,00

Le DPPH et l'ABTS présentent une légère corrélation positive (0,18), ce qui suggère qu'il existe une certaine similitude, bien que limitée, entre les résultats des deux tests.

La réduction de puissance présente une corrélation positive modérée avec le DPPH (0,36) et une faible corrélation positive avec l'ABTS (0,30), ce qui indique certains points communs entre ces tests.

Les résultats du test de la phénanthroline présentent une faible corrélation positive avec le DPPH (0,23) et l'ABTS (0,60), ce qui suggère que ces tests mesurent différents aspects de l'activité antioxydante.

Le SNP présente une légère corrélation positive avec le DPPH (0,39) et la réduction de puissance (0,38), ce qui suggère une certaine similarité dans les résultats de ces tests, mais peu d'association avec d'autres tests antioxydants. Dans l'ensemble, le tableau suggère que les différents tests antioxydants peuvent avoir des caractéristiques communes, mais aussi mesurer différents aspects de l'activité antioxydante.

Le tableau IV.15 présente les coefficients de corrélation simple de Pearson, illustrant les relations entre l'activité antioxydante et les composés bioactifs.

Tableau IV.15 : Coefficients de corrélation simple de Pearson entre l'activité antioxydante et les composés bioactifs.

Specifications	DPPH	ABTS	Reducing power	Phenanthroline	SNP	TFC	TPC
DPPH	1,00						
ABTS	-0,05	1,00					
Reducing power	0,14	0,31	1,00				
Phenanthroline	0,02	0,52	0,45	1,00			
SNP	0,22	-0,12	0,19	0,04	1,00		
TFC	-0,70	-0,08	-0,41	-0,54	-0,41	1,00	
TPC	-0,43	0,13	-0,32	-0,28	-0,55	0,57	1,00

Le DPPH, comparé à lui-même, présente naturellement une corrélation positive parfaite (1,00).

Une corrélation négative négligeable (-0,05) est observée entre le DPPH et l'ABTS, ce qui suggère une légère relation inverse entre ces deux tests antioxydants.

Une corrélation positive modeste (0,14) est observée entre le DPPH et le pouvoir réducteur, ce qui indique que les échantillons ayant une activité DPPH plus élevée ont également un pouvoir réducteur plus élevé.

La phénanthroline présente une faible corrélation positive avec le DPPH (0,02), une corrélation positive modérée avec l'ABTS (0,52) et une corrélation positive modérée avec le pouvoir réducteur (0,45). Ceci suggère que les échantillons avec des niveaux plus élevés de phénanthroline ont tendance à avoir une activité antioxydante plus élevée dans ces tests.

Le SNP présente une faible corrélation positive avec le DPPH (0,22) mais une faible corrélation négative avec l'ABTS (-0,12), ce qui suggère une relation légèrement différente entre le SNP et les deux tests antioxydants.

La teneur totale en flavonoïdes (TFC) présente une forte corrélation négative avec le DPPH (-0,70), ce qui signifie que les échantillons à forte teneur en flavonoïdes ont tendance à avoir une activité DPPH plus faible, indiquant un effet potentiellement inhibiteur des flavonoïdes sur le piégeage des radicaux DPPH.

La teneur phénolique totale (TPC) présente une corrélation négative modérée avec le DPPH (-0,43) et une corrélation positive modérée avec la phénanthroline (0,57), ce qui suggère un certain degré d'association entre la TPC et ces tests antioxydants.

En résumé, les corrélations entre l'activité antioxydante et les composés bioactifs varient en force et en direction, indiquant des relations complexes entre ces variables.

IV.A.11. Activité antibactérienne

L'étude a révélé une augmentation de l'activité antimicrobienne à mesure que la concentration de l'extrait augmentait, ce qui indique une corrélation possible entre la concentration et l'efficacité.

Tableau IV.16 : Activité antimicrobienne des espèces d'algues marines.

Algues	Bactéries	Diamètre d'inhibition (mm)			
		1000 µg.ml ⁻¹	500 µg.ml ⁻¹	250 µg.ml ⁻¹	125 µg.ml ⁻¹
<i>Dictyota dichotoma</i>	<i>E. coli</i>	26,00 ^a ±1,14	19,50 ^a ±0,71	15,50 ^a ±0,71	13,50 ^a ±0,71
	<i>S. aureus</i>	14,75 ^b ±0,35	13,50 ^b ±0,71	12,50 ^b ±0,71	12,5 ^b ±0,71
	Moyenne	20,4	16,50	14,0	12,5
	LSDp _{0,05}	1,1	0,90	0,7	0,7
<i>Sargassum muticum</i>	<i>E. coli</i>	26,50 ^a ±0,71	19,25 ^a ±1,06	17,25 ^a ±1,77	15,25 ^a ±0,35
	<i>S. aureus</i>	14,25 ^b ±0,35	13,00 ^b ±1,41	11,25 ^b ±1,06	9,75 ^b ±1,06
	Moyenne	20,4	16,1	14,3	12,5
	LSDp _{0,05}	1,1	0,9	0,8	0,7
<i>Corallina officinalis</i>	<i>E. coli</i>	22,50 ^a ±0,71	18,50 ^a ±0,71	16,25 ^a ±1,06	11,50 ^a ±0,71
	<i>S. aureus</i>	11,50 ^b ±0,71	10,75 ^b ±0,35	9,75 ^b ±1,06	9,75 ^b ±1,06
	Moyenne	17,0	14,6	13,0	10,6
	LSDp _{0,05}	0,9	ns***	0,7	0,6
<i>Ulva lactuca</i>	<i>E. coli</i>	16,00 ^a ±1,41	12,50 ^a ±0,71	10,50 ^a ±0,71	9,50 ^a ±0,71
	<i>S. aureus</i>	13,50 ^b ±0,71	11,50 ^b ±0,71	10,50 ^a ±0,71	9,00 ^a ±1,41
	Moyenne	14,8	12,0	10,5	9,3
	LSDp _{0,05}	0,8	0,7	ns	ns
<i>Cladophora laetevirens</i>	<i>E. coli</i>	15,75 ^a ±1,06	13,00 ^a ±1,41	11,50 ^a ±0,71	8,50 ^a ±0,71
	<i>S. aureus</i>	12,50 ^b ±0,71	11,25 ^b ±0,35	10,25 ^b ±0,35	7,50 ^b ±0,71
	Moyenne	14,1	12,1	10,9	8,0
	LSDp _{0,05}	0,8	0,7	0,6	0,5

*L'existence d'indices de lettres identiques dans les moyennes (au moins) indique qu'il n'y a pas de différences statistiquement significatives entre elles. Les indices de lettres suivants (a, b, c, d, e) définissent des groupes dans l'ordre décroissant ; **Les valeurs sont présentées en tant que moyenne ± SD (n = 3) ; ns - non significatif à p<0,05

Les résultats sont également influencés significativement par le type de bactérie utilisé dans le test. Testée contre *E. coli*, *D. dichotoma* a montré une activité antibactérienne marginalement plus élevée que les autres algues à des doses de 1000 g.mL⁻¹ et 500 g.mL⁻¹. Bien que dans une moindre mesure, *D. dichotoma* a également démontré une performance supérieure à la moyenne contre *S. aureus*. Ces résultats sont conformes à ceux de la même espèce étudiée par Imran et al [304]. La performance de *S. muticum* est restée stable lorsqu'elle a été testée

contre *E. coli* à toutes les concentrations. Cependant, il semble moins efficace contre *S. aureus* que *D. dichotoma*, en particulier à des concentrations plus faibles. Les résultats sont supérieurs à ceux obtenus pour *S. fusiforme* et *S. oligocystum* collectés le long de la côte de Zhejiang en Chine [333] et de Cagayan aux Philippines [334], respectivement.

Au fur et à mesure que la concentration diminue de *C. officinalis* à l'égard d'*E. coli* a diminué à mesure que la concentration diminuait. Sa performance contre *S. aureus* était comparable à celle de *S. muticum*, bien qu'un peu plus faible à des concentrations plus faibles.

Ces résultats sont similaires à ceux de *C. elongata* collectée à Mostaganem, en Algérie [335]. Les propriétés antimicrobiennes d'*U. lactuca* à l'égard d'*E. coli* sont modérées mais diminuent avec la baisse des concentrations. Lorsqu'il est testé contre *S. aureus*, il apparaît légèrement moins puissant que *D. dichotoma* à toutes les concentrations. *U. lactuca* collecté en Algérie a montré une activité parfaite ($23,2 \pm 0,46$ mm) contre *E. coli* et ($13,8 \pm 0,23$ mm) contre *S. aureus* [335]. À des concentrations plus faibles, l'activité antimicrobienne de *C. laetevirens* contre *E. coli* diminue. Contrairement aux autres types d'algues, elle semble être moins efficace contre *S. aureus* lorsqu'elle est testée, en particulier à des concentrations plus faibles. Cependant, *C. glomerata* récoltée en Iran a montré une activité antimicrobienne plus faible que *S. aureus* [336].

Partie B : Caractérisation de l'alginate**IV.B.1. Introduction**

Les recherches approfondies sur les algues marines et leurs composants, telles que les études menées par Baranwal et al. [337], Singh et al. [338], et Ghosh et al. [339], ont constitué la base essentielle de notre exploration des applications potentielles de ces ressources dans divers secteurs industriels. En particulier, les travaux de Leandro et al. [340] et Raigond et al. [341] ont guidé notre compréhension de l'importance des polysaccharides d'algues, tels que l'alginate, dans l'amélioration de la qualité des produits alimentaires et pharmaceutiques. L'analyse approfondie des propriétés de l'alginate, notamment son ratio M/G, comme discuté par Peteiro [191] et Sugiono et al. [342], a joué un rôle crucial dans notre évaluation des applications potentielles de ce polymère en biomédecine, comme démontré par Shahbaz et al. [343] et Szymczyk-Ziółkowska et al. [344].

Par ailleurs, l'examen de l'algue *Sargassum muticum* comme source d'alginate, comme abordé par Rossignolo et al. [345], El Atouani et al. [346], et Kumar et Sahoo [347], a grandement influencé notre propre recherche. Ces études ont fourni des données cruciales et des perspectives précieuses qui ont été intégrées dans nos travaux de développement de formulations de films à base d'alginate, renforçant ainsi considérablement notre expertise pour évaluer et perfectionner nos approches.

IV.B.2. Caractérisation physico-chimique et biochimique de l'alginate de sodium

Le tableau IV.17 présente les résultats des analyses de caractérisation physico-chimique et biochimique du polysaccharide alginate de sodium (NaAlg). Ces données sont essentielles pour évaluer les propriétés et la qualité de l'alginate extrait. Les rendements d'extraction, ainsi que les teneurs en humidité, en cendres, en lipides, en glucides, en protéines, en sulfate, en composés phénoliques totaux, en flavonoïdes totaux et en tanins condensés, sont comparés à ceux de diverses études précédentes.

L'alginate de sodium est principalement composé de glucides, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour d'autres espèces marines. Le rendement d'extraction de l'alginate, la teneur en humidité et la teneur en cendres sont comparables à ceux de différentes espèces de macroalgues collectées dans diverses régions géographiques. La présence de composés

phénoliques et de flavonoïdes indique des propriétés antioxydantes potentielles, bien que les tanins condensés n'aient pas été détectés.

Les résultats obtenus sont mis en perspective avec des études similaires, permettant de situer la qualité et la composition de l'alginate extrait dans un contexte plus large. Cette comparaison est cruciale pour comprendre les variations liées aux espèces et aux conditions environnementales des sites de collecte.

Tableau IV.17 : Propriétés chimiques et biochimiques de NaAlg

Composants	Valeur
Rendement (% p/p)	17,40±0,95
Teneur en humidité (%)	19,19±0,87
Teneur en cendres (%)	30,36±1,51
Teneur en lipides (% poids sec)	Trace
Teneur en glucides (% poids sec)	82,6±1,93
Teneur en protéines (% poids sec)	Trace
Teneur en sulfate (% poids sec)	12,5±0,52
Teneur en composés phénoliques totaux (µg GAE.mg ⁻¹)	110,70±1,69
Teneur totale en flavonoïdes (µg QE.mg ⁻¹)	13,75±0,55
Teneur totale en tanins condensés (µg C.mg ⁻¹)	Nd

Les valeurs sont présentées comme Moyenne ± SD (n = 3). Nd : Non détecté

Le tableau IV.17 présente les résultats des analyses de caractérisation physicochimique et biochimique du polysaccharide. Selon ces dernières, le rendement d'extraction de l'alginate est de 17,40%, ce qui est équivalent au rendement de 17,5% en poids pour l'alginate extrait de *S. latifolium* au Maroc [183]. Cependant, il est supérieur au rendement de *S. muticum* échantillonné en Espagne (10,23%) [292] mais inférieur au rendement estimé pour *B. bifurcata* collecté au Maroc (24%) [348]. Une teneur en eau de 19,2%, légèrement supérieure à celle de *S. aquifolium* (13,1%) [349]. La teneur en cendres de 30,4% est comparable à celle de *S.muticum* (30,7%) [292].

En ce qui concerne la composition chimique, elle montre que NaAlg est principalement composée de Carbohydrate avec un taux de 82.6% est similaire aux taux des deux espèces *D. ciliolata* (82.5%) et *S. aquifolium* (83.1%) qui ont été trouvées sur le rivage de la Mer Rouge à Hurghada, Égypte [349], mais il est significativement plus élevé que les taux de (40,01%) et

(20,73%) pour les hydrates de carbone estimés pour *S. latifolium* [183] et *S. fusiforme* [350], respectivement. Ensuite, il y a un taux de 12,5% en sulfate qui est identique à celui de *S. muticum* (12,9%) qui a été collecté dans la zone littorale de Saint Gildas de Rhéys en Bretagne, France [258]. Les lipides et les protéines sont présents à l'état de traces. Les résultats sont remarquablement similaires à ceux obtenus pour la caractérisation des polysaccharides [59-62], montrant que la pureté de l'alginate augmente lorsque la teneur en protéines diminue [352]. En termes de caractérisation biochimique des polysaccharides, le niveau le plus élevé enregistré est celui des composés phénoliques $110,70 \pm 1,69$ ($\mu\text{g GAE.mg}^{-1}$), suivi par les flavonoïdes $13,75 \pm 0,55$ ($\mu\text{g QE.mg}^{-1}$) ces résultats sont légèrement inférieurs à ceux trouvés pour *S. latifolium* [183] et *S. consortium* [353], et enfin les tanins condensés, qui n'ont pas pu être détectés tout comme dans l'étude réalisée par Rashedy et al. [349].

IV.B.3. Activité antioxydante

Les substances phytochimiques étant très complexes, on s'attend à ce que les capacités antioxydantes des algues, des polysaccharides et des extraits de plantes soient étudiées à l'aide de plusieurs méthodes. Les activités antioxydantes du polysaccharide NaAlg ont été déterminées à l'aide des tests DPPH, ABTS, Reducing Power, nanoparticules d'argent et phénanthroline. Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau IV.18, qui fournit des résultats complets plus faciles à prendre en compte, à interpréter et à corrélérer avec d'autres composés. Les indices $A_{0,5}$ et CI_{50} ont été calculés à l'aide d'une analyse de régression linéaire afin d'évaluer l'activité antioxydante du polysaccharide étudié dans le cadre de cette étude. Les niveaux $A_{0,5}$ et CI_{50} sont inversement proportionnels à l'efficacité de l'activité.

Tableau IV.18 : Activité antioxydante de NaAlg

Extrait	Test DPPH CI ₅₀ (µg.mL ⁻¹)	Test ABTS CI ₅₀ (µg.mL ⁻¹)	Test Reducing Power A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)	Test Phenanthroline A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)	Test SNP A _{0.5} (µg.mL ⁻¹)
NaAlg	597,65±3,35	185,75±3,29	>200	165,75±2,85	>400
BHA ^b	6,14±0,41	1,81±0,10	8,41±0,67	0,93±0,07	NT
BHT ^b	12,99±0,41	1,29±0,30	> 200	2,24±0,17	NT
α-Tocopherol ^b	13,02±5,17	NT	34,93±2,38	NT	NT
Ascorbic acid	NT	NT	6,77±1,15	NT	7,14±0,05
Trolox	NT	NT	NT	NT	34,17±1,23

IV.B.3.1. Activité de piégeage de DPPH

Le DPPH est un radical libre stable couramment utilisé pour évaluer l'activité neutralisante des radicaux libres des antioxydants. Ce test mesure la capacité antioxydante des polysaccharides qui agissent comme des donneurs d'hydrogène. Le tableau IV.18 indique les quantités d'activité de piégeage de DPPH de NaAlg et des étalons utilisés. Le polysaccharide a démontré une capacité significative de piégeage du radical DPPH. L'ordre dans lequel les étalons et NaAlg ont diminué est le suivant : BHA > BHT > α-Tocophérol > NaAlg. Selon les résultats présentés dans le tableau IV.18, NaAlg (597,65±3,35µg.mL⁻¹) a démontré une forte activité antioxydante dans la méthode DPPH par rapport aux résultats obtenus par [354], dont (la CI₅₀ : 0,85±0,59 mg.mL⁻¹) la valeur la plus faible a été enregistrée pour *Sargassum hemiphyllum* récoltée dans la ville de Jining. Dans cette étude, *Sargassum muticum* s'est révélée plus riche en antioxydants.

IV.B.3.2. Activité de piégeage du radical ABTS

Le test ABTS⁺ est utilisé pour évaluer la capacité des antioxydants hydrogénants à piéger le radical ABTS en solution et à prévenir l'oxydation des lipides par le biais d'antioxydants à rupture de chaîne. Les capacités de piégeage du radical ABTS⁺ de NaAlg par rapport aux normes utilisées étaient dans l'ordre suivant : BHT > BHA > NaAlg. Cette étude a donné les résultats suivants : (CI₅₀:185,75±3,29 µg.mL⁻¹) ce résultat est significativement plus

élevé que celui de *S.hemiphyllum* et *E.maxima* ($0,58 \text{ mg.ml}^{-1}$), ($333,3 \text{ } \mu\text{g.ml}^{-1}$) déterminé par [65,66] respectivement, la capacité de piégeage du radical ABTS a été calculée par la valeur de l' IC_{50} . NaAlg a démontré une forte capacité à piéger le radical $\text{ABTS}^{\cdot+}$.

IV.B.3.3. Activité du pouvoir réducteur

Le potentiel de réduction du polysaccharide a été déterminé à l'aide de la méthode du pouvoir réducteur. Dans cet essai, l'activité antioxydante entraîne la réduction du complexe Fe^{3+} /ferricyanure à la forme ferreuse. Le pouvoir réducteur du polysaccharide est lié aux réducteurs, qui agissent comme des antioxydants en donnant des électrons et en réagissant avec les radicaux libres pour les convertir en produits plus stables [67, 68]. Les résultats montrent que l'activité du polysaccharide NaAlg ($A_{0,5} = 200 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$), qui est similaire à celle du BHT, est faible par rapport aux standards utilisés ($6,77 \pm 1,15$, $8,41 \pm 0,67$, et $34,93 \pm 2,38 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$) pour l'acide ascorbique, le BHA, et le α -Tocophérol, respectivement). Cela signifie qu'à cette concentration, NaAlg n'a pas de pouvoir réducteur.

IV.B.3.4. Activité de la O-Phénanthroline

La réduction des ions ferriques est une méthode importante pour déterminer l'activité antioxydante. Dans cette méthode, le Fe^{2+} réagit rapidement avec la 1,10-o-phénanthroline pour former un complexe rouge extrêmement stable. Ce complexe présente une forte absorption dans le spectre visible à 510 nm. Dans cette méthode, le BHA et le BHT ont été utilisés comme étalons. Le tableau IV.18 montre que NaAlg a une activité chélatrice ($A_{0,5} : 165,75 \pm 2,85$). Le dosage de l'o-phénanthroline détermine l'activité antioxydante dans l'ordre suivant : $\text{BHA} > \text{BHT} > \text{NaAlg}$.

IV.B.3.5. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent (SNP) sont une activité basée sur la formation de nanoparticules à partir du sel d'argent, se référant à la réduction de Ag^+ en nanoparticules d'argent sphériques Ag^0 avec le citrate, qui est un agent réducteur (il est converti en dicarboxylate d'acétone) [358] et stabilisateur de SNP, permettant de déterminer les propriétés antioxydantes des échantillons étudiés [359]. Les résultats des tests SNP ont révélé que, contrairement aux normes utilisées, NaAlg n'atteint pas $A_{0,5}$.

IV.B.4. Analyse structurale de l'alginate

IV.B.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La figure IV.2 montre les spectres FTIR de l'alginate de sodium isolé de la macroalgue *Sargassum muticum*. Une large bande à 3283 cm^{-1} a été attribuée à la liaison hydrogène (OH) [360], et un faible signal à 2924 cm^{-1} de vibrations d'étirement C-H a été attribué aux groupes (CH_2) [361]. L'apparition de deux pics forts à 1601 cm^{-1} et 1408 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique des groupes carboxyle (COOH) de l'alginate, respectivement. L'étirement C-H du méthylène est représenté par la bande autour de 1408 cm^{-1} [362]. Un faible signal est attribué à la déformation (C-H) à 1316 cm^{-1} [363]. Il existe deux pics distincts, l'un à 1084 cm^{-1} représentant les unités guluroniques et l'autre à 1023 cm^{-1} représentant les unités mannuroniques [195]. La région anomérique de l'hydrate de carbone est mesurée entre 940 cm^{-1} et 809 cm^{-1} [76,77]. Les 940 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement (C-O) des résidus d'acide uronique et les 809 cm^{-1} à la vibration de déformation (C-H) des résidus d'acide mannuronique [365]. En outre, l'analyse FTIR a révélé l'absence d'un pic à $1230\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ lié aux polysaccharides sulfatés (tels que le fucoidan ou la laminarine), indiquant un alginate de sodium pur [349].

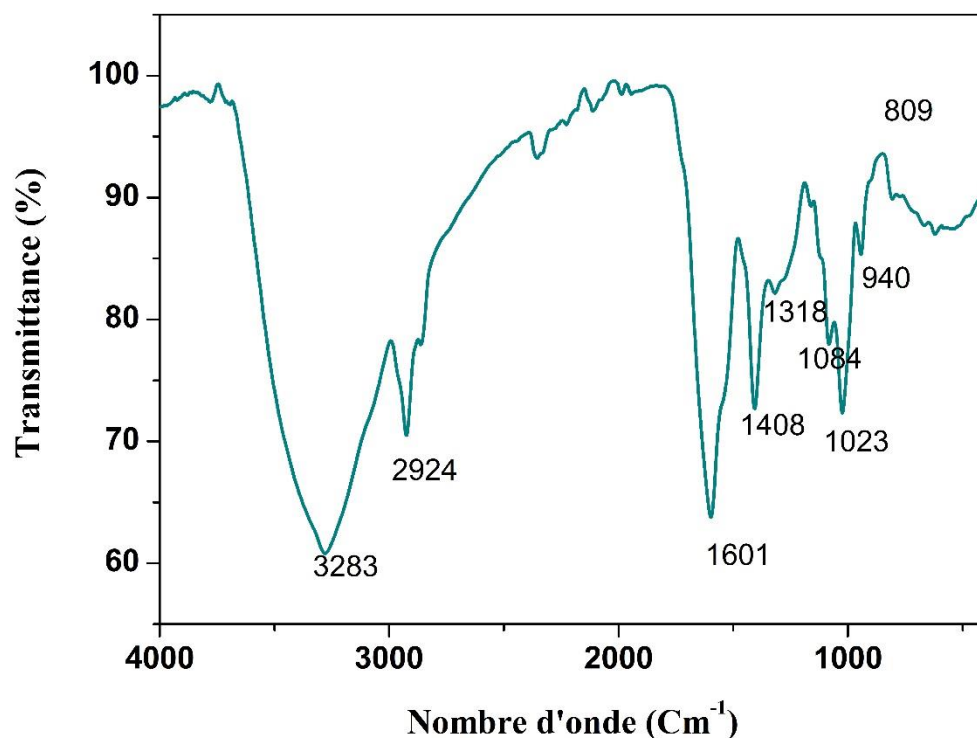


Figure IV.2 : Analyse FTIR de l'alginate de sodium.

IV.B.4.2. Caractérisation par RMN du proton

La spectroscopie RMN ¹H est une méthode fiable pour déterminer les structures de blocs des molécules d'alginate [79,80]. La structure des blocs et le rapport M/G ont été calculés en utilisant la méthode proposée par [275].

Le spectre RMN ¹H de l'alginate de sodium extrait de *S. muticum* dans la figure IV.3 a révélé trois signaux distincts : le premier signal à 5,29 ppm correspond à l'hydrogène anomérique de l'acide guluronique, le second signal à 4,89 ppm aux hydrogènes anomériques de l'acide mannuronique (M1) et au H-5 des blocs alternés (GM-5). Le H-5 des résidus d'acide guluronique dans les sections G homopolymériques est relié au troisième signal identifié à 4,46 ppm

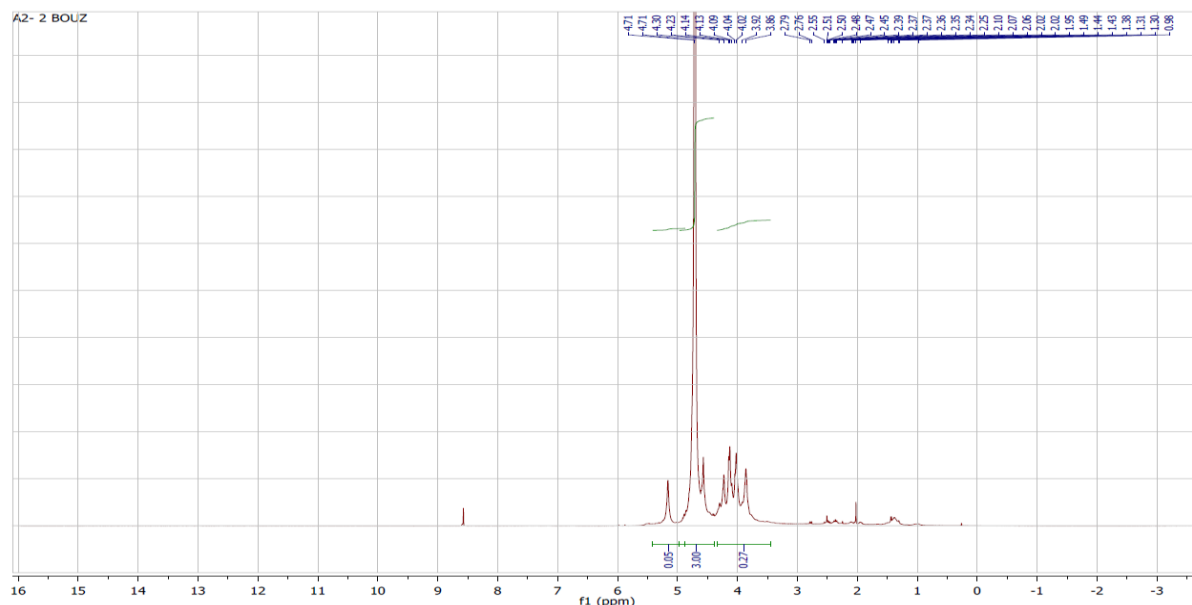


Figure IV.3 : Spectres RMN ^1H pour une solution d'alginate de *S. muticum* dans D_2O .

Le rapport M/G de l'alginate de sodium de *S. muticum* était d'environ 0,59, représentant une proportion relativement élevée de l'acide α -L guluronique (FG = 63 %) par rapport à l'acide mannuronique (FM = 37 %). En outre, les fractions homopolymorphes de l'Alginate extrait sont nettement faibles (FMM = 13% ; FGG = 39%) par rapport aux fractions hétéropolymériques (FMG + FGM = 48%). Ces résultats suggèrent que le NaAlg de *S.muticum* produit des gels fragiles. La capacité de créer des gels à partir d'alginate est fortement influencée par la composition uronique de l'acide (le rapport entre les acides mannuronique et guluronique) [368]. Les gels fragiles sont formés à partir d'alginate dont le rapport M/G est faible, tandis que les gels élastiques sont formés à partir d'alginate dont le rapport M/G est élevé [368]. Le rapport M/G varie en fonction de la méthode d'extraction et de l'endroit où les algues ont été récoltées. Ce n'est pas seulement le rapport M/G qui influence les propriétés de gélatine de l'alginate, mais aussi la présence de structures de blocs homopolymériques, c'est-à-dire de structures mannuroniques [369]. La description des séquences d'alginate pourrait être complétée par le paramètre $\eta = \text{FMG}/(\text{FM}*\text{FG})$, qui évalue et expose la distribution des séquences. En effet, les valeurs $\eta < 1$ correspondent à l'abondance des blocs homopolymériques MM et GG, $\eta = 1$ pour les cas entièrement aléatoires, et $1 < \eta < 2$ pour les situations alternées MG et GM [370].

La répartition des blocs dans cette étude a été comparée à celle des rapports précédents, comme le montre le tableau IV.19.

Tableau IV.19 : Données sur la composition d'alginate extraits d'espèces de *Sargassum*

<i>Sargassum spp</i>	Origine	η	M/G	FM	FG	FMM	FGG	FMG	FGM	Ref
<i>S.muticum</i>	Algeria	1,03	0,59	0,37	0,63	0,13	0,39	0,24	0,24	This study
<i>S.muticum</i>	Morroco	1,35	1,04	0,51	0,49	0,17	0,15	0,04	0,04	[275]
<i>S. filipendula</i>	Brazil	0,45	0,31	0,24	0,76	0,07	0,59	0,17	0,17	[190]
<i>S.muticum</i>	Morroco	0,25	0,87	0,46	0,54	0,40	0,47	0,063	0,063	[371]
<i>S.natans</i>	Caribbean	0,37	0,45	0,31	0,69	0,23	0,61	0,08	0,08	[372]
<i>S.muticum</i>	Morroco	1,36	1,04	0,51	0,49	0,17	0,15	0,34	0,34	[346]
<i>S.muticum</i>	Spain	0,64	0,33	0,25	0,75	0,13	0,63	0,12	0,12	[373]
<i>S.vulgare</i>	Brazil	1,52	1,27	0,56	0,44	0,02	0,55	0,43	0,43	[367]
<i>S. polycystum</i>	Cuba	0,68	0,21	0,18	0,82	0,12	0,77	0,1	0,1	[374]
<i>S. thunbergii</i>	Korea	1,75	0,53	0,34	0,66	0,17	0,48	0,34	0,34	[374]

Le rapport M/G observé pour l'alginate de *S. muticum*. Il est assez similaire à la majorité des alginates de *Sargassum spp*. Sachant que le rapport M/G varie en fonction de la méthode d'extraction et du lieu de récolte des algues. Ceci est évident pour l'alginate extrait de *S.muticum* par Flórez-Fernández et al. [373], dont le rapport (M/G=0,33) est quelque peu faible par rapport à celui obtenu lors de cette étude (M/G=0,59), malgré le fait qu'ils soient tous deux récoltés en mer Méditerranée. Le résultat obtenu est cependant comparable à celui de la *S.thunbergii* étudiée en Corée par Davis et al. [374].

La fraction d'acide -L guluronique est supérieure à la fraction d'acide mannuronique, comme observé dans les études menées par Bertagnolli et al. [190], Aitouguinane et al. [371], Mohammed et al. [372], Flórez-Fernández et al. [373], et Davis et al.[374] avec FG= 0,76 ; 0,54 ; 0,69 ; 0,75 ; 0,82 respectivement.

Les alginates de *Sargassum* ont un nombre élevé de blocs homopolymériques guluroniques (FGG), qui dans cette étude est de 0,39. Les fractions de blocs alternatifs (FMG et FGM) varient de 0,04 à 0,20 [375]. L'extrait d'alginate de sodium de *S.muticum* a donné une fraction d'hétéropolymères relativement élevée (FGM=FMG= 0,24) par rapport à celle étudiée par Flórez-Fernández et al. [373], bien qu'elle soit inférieure à l'extrait d'alginate de *S.muticum* collecté dans l'océan Atlantique au Maroc. Ces résultats démontrent que ces paramètres varient en fonction de la méthode d'extraction utilisée, ainsi que du lieu et de la saison de récolte des algues [275].

IV.B.4.3. Microscopie électronique à balayage

NaAlg présente une surface irrégulière et une porosité hétérogène avec des particules de taille variable. La nature quasi spongieuse du matériau favorise la fixation de nombreux contaminants. La présence de carbone (27,06 %), d'oxygène (53,10 %), de sodium et de soufre dans NaAlg a été révélée par le spectre EDS, avec un niveau relativement élevé de sodium (19,54 %) caractéristique de l'alginate de sodium et une présence de soufre (0,29 %) indiquant que l'échantillon de polysaccharide contient des groupes sulfuryles, ce qui implique qu'il pourrait s'agir de polysaccharides sulfatés [376].

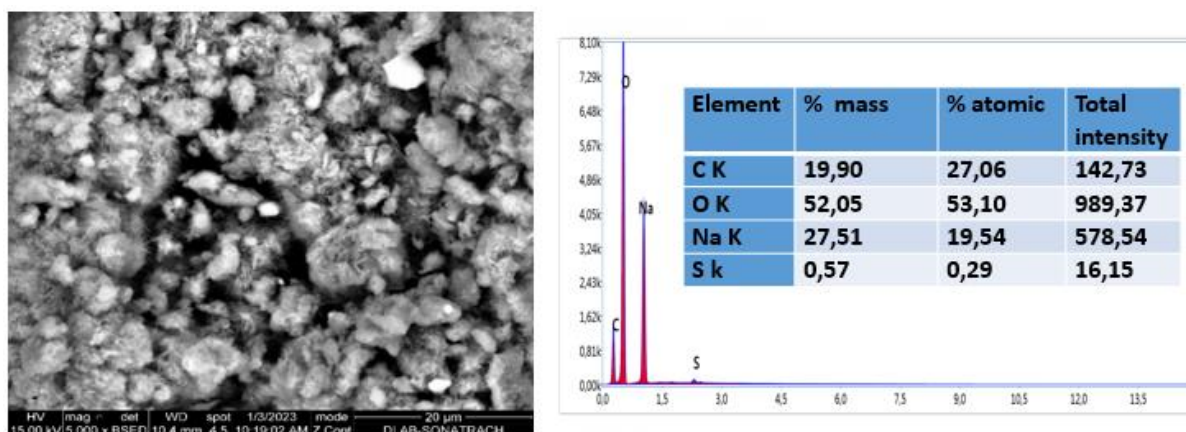


Figure IV.4 : Micrographie électronique MEB de l'alginate

IV.B.4.4. Analyse thermogravimétrique TGA

Comme le montre la figure IV.5, à mesure que la température augmente, le poids de l'alginate de sodium diminue lentement jusqu'à 220 °C, rapidement dans la région 220-280 °C, puis à nouveau lentement à des températures plus élevées. La présence d'eau dans l'échantillon peut induire la perte de poids initiale de l'alginate de sodium, et la lactonisation est la première étape qui se produit dans une plage de température de 30 à 130 °C, indiquant l'évaporation de l'eau [377]. La décomposition du squelette de l'alginate de sodium en intermédiaires stables et la perte des groupes hydroxyles abondants sur l'alginate de sodium sous forme d'eau sont à l'origine du pourcentage de perte de poids dans la plage de 200-300 °C [378]. En outre, il est clair qu'un événement majeur de détérioration se produit à environ 200 °C et se termine à 300 °C, entraînant une perte de poids de plus de 50 %. L'alginate de sodium se décarboxyle pour créer du CO₂ à des températures plus élevées. À 600 °C, l'alginate de sodium n'a pas été entièrement détruit. Il a conservé un pourcentage de poids de plus de 30 % dans cette plage de température, ce qui est conforme aux conclusions de Tripathy et Singh [379].

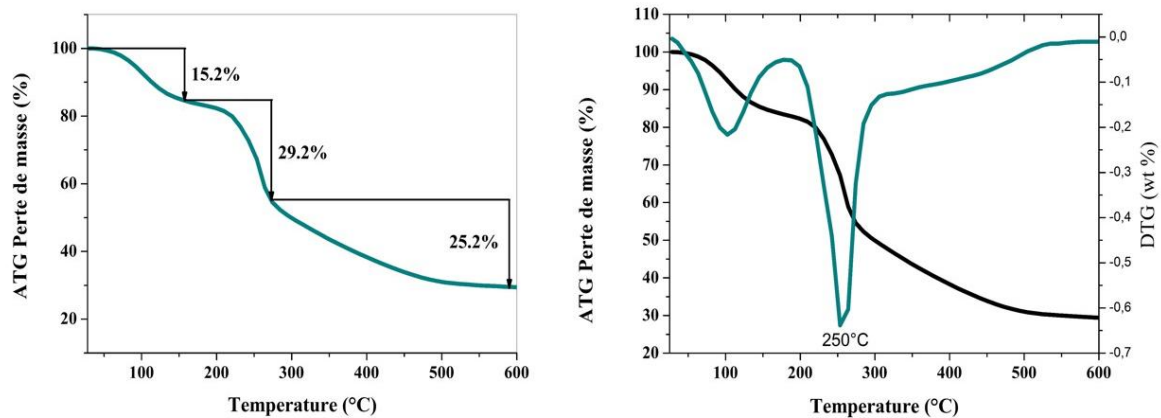


Figure IV.5 : Analyse thermogravimétrique de l'alginate

IV.B.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.6 montre les diagrammes DRX de l'alginate de sodium. Le diffractogramme de l'alginate présente trois pics cristallins à $14,3^\circ$, $21,3^\circ$, et une intensité amorphe trouvée spécifique à $2\theta = 37,1^\circ$, qui sont comparables à ceux décrits dans la littérature [93,96]. Cela montre la structure semi-cristalline de l'alginate de sodium [381]. Le degré de cristallinité de l'alginate de sodium obtenu à partir de l'analyse XRD est de 16,08%, ce qui confirme sa structure semi-cristalline telle que décrite par Helmiyati et Aprilliza [382].

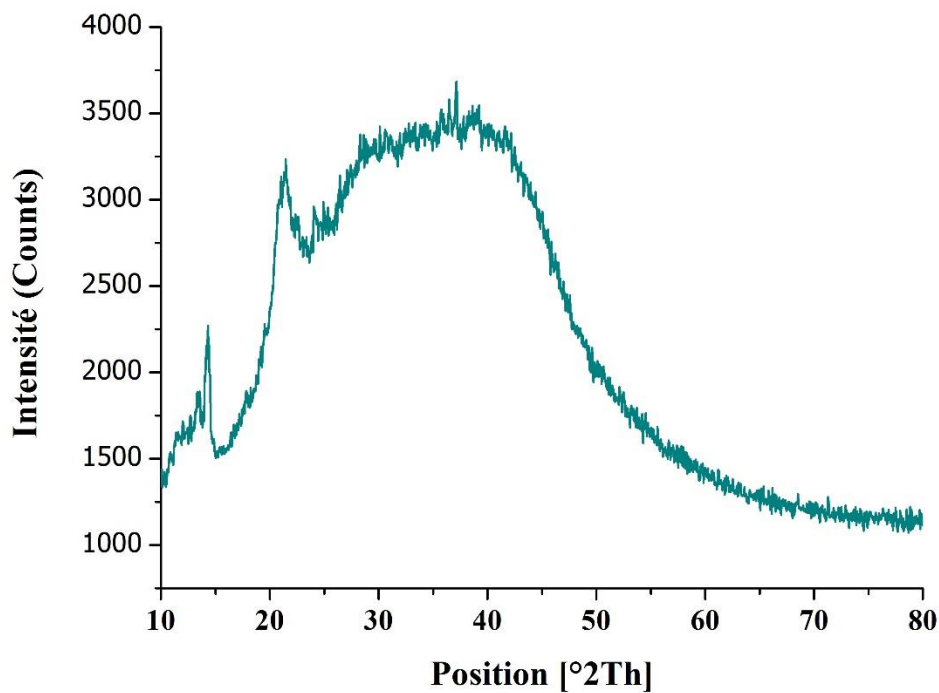


Figure IV.6 : Diffraction des rayons X de l'alginate de sodium extrait.

IV.B.4.6. Analyse rhéologique

Les propriétés rhéologiques sont des critères essentiels dans la biotechnologie des phycocolloïdes. La figure IV.7 illustre l'influence de différentes concentrations de solutions d'alginate allant de 2,0 à 10,0 % (p/v) sur leur comportement d'écoulement à la température ambiante. La contrainte de cisaillement et les changements de viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement sont indiqués pour des taux de cisaillement allant de 5 à 600 s⁻¹. La contrainte de cisaillement augmente avec la concentration du taux de cisaillement. Ils présentent un comportement opposé en fonction du taux de cisaillement, la contrainte de cisaillement augmentant mais la viscosité diminuant, comme le montrent les figures pour l'alginate isolé de *Sargassum muticum*. La contrainte de cisaillement augmente proportionnellement au taux de cisaillement. Des concentrations de polysaccharides de 6 %, 8 % et 10 % ont démontré une activité d'épaississement par cisaillement. Cette propriété est démontrée par une variété de polysaccharides provenant d'algues ou d'autres sources et peut être utilisée comme épaississant [99,100].

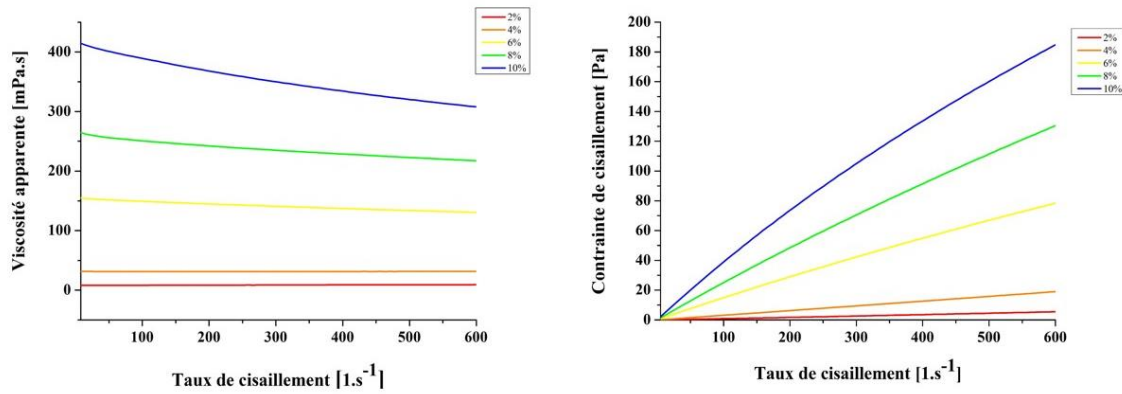


Figure IV.7 : Effet du taux de cisaillement sur la contrainte de cisaillement et la viscosité des solutions d'alginate de *S. muticum*

Le modèle de la loi de puissance (Eq.16), qui a été largement utilisé pour décrire le changement des caractéristiques d'écoulement des liquides non newtoniens [385], correspond bien à l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

$$\tau(\gamma) = k(\gamma)^n \dots (\text{Eq.16})$$

où est la contrainte de cisaillement (Pa), k est l'indice de consistance (Pa.sn), n est l'indice de comportement de l'écoulement et est le taux de cisaillement (s⁻¹). Le fluide présente un comportement d'écoulement newtonien lorsque $n = 1$, un comportement pseudoplastique ou d'amincissement par cisaillement lorsque $n > 1$, et un comportement de gonflement plastique ou d'épaississement par cisaillement lorsque $n < 1$. La formule de la contrainte de cisaillement dans l'équation (1) peut être utilisée pour calculer la viscosité de la manière suivante :

$$\eta = k * (\gamma)^{n-1} \dots (\text{Eq.17})$$

Lorsque $n = 1$, la viscosité n'est pas affectée par le taux de cisaillement. Dans cette situation, le comportement de l'écoulement du fluide est newtonien. La loi de puissance présentée dans les équations 1 et 2 a été utilisée pour évaluer et ajuster les données relatives à la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et à la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour tous les polysaccharides. Pour toutes les concentrations, on a obtenu un excellent ajustement avec un facteur de corrélation ($R^2 = 0,99$). Le tableau IV.20 présente les valeurs de l'indice de comportement de l'écoulement dérivées de la loi de puissance.

Tableau IV.20 : Paramètre de loi de puissance dans les solutions à différentes concentrations d'alginate

Concentration (%)	Cohérence (mPa.s ⁿ)	Comportement de l'indice	R ²
2	0,008	1	0,99
4	0,031	1	1
6	0,183	0,95	0,99
8	0,317	0,94	0,99
10	0,122	0,91	0,99

Elle démontre qu'avec l'augmentation du taux de cisaillement, la viscosité apparente de l'alginate de *S. muticum* diminue considérablement, ce qui indique une activité d'amincissement par cisaillement (pseudoplastique). La longueur et la tension des molécules d'alginate hydratées en solution sont à l'origine de cette caractéristique [386]. Lorsqu'un faible taux de cisaillement est appliqué à une solution d'alginate, les molécules d'alginate sont plus ou moins orientées de manière aléatoire. Cependant, à mesure que le taux de cisaillement augmente, les molécules commencent à s'aligner et l'enchevêtrement diminue. La viscosité perçue diminue en conséquence [387]. L'alginate en solution, en revanche, présente un comportement newtonien à de faibles concentrations (2 % et 4 %). Ces résultats sont similaires à ceux trouvés pour l'algue *S. muticum* collectée sur la côte ouest du Maroc [388].

Partie C : Elaboration des films**IV.C.1. Introduction**

Dans le domaine des films biopolymères, des recherches approfondies sur les formulations à base d'alginate ont servi de référence pour notre étude, notamment dans le cadre de l'emballage alimentaire. Des études comme celles d'Amariei et al. [389] et de Giz et al. [390] ont démontré l'importance du CaCl_2 pour améliorer la résistance et la dureté des films d'alginate. D'autres travaux, tels que ceux de Van Rooyen et al. [391] et Hanry et al. [392], ont confirmé l'efficacité du CaCl_2 en tant qu'agent réticulant.

L'incorporation de plastifiants a également été largement explorée. Santana et Kieckbusch [33] ont montré que le glycérol, un plastifiant non toxique et rentable, améliore considérablement les propriétés des films d'alginate. Les études de Paixão et al. [393], Sharma et al. [394], et Castro-Yobal et al. [32] ont mis en évidence l'impact du glycérol sur la solubilité et les propriétés mécaniques des films. Esalmi et al. [395] ont conclu que malgré sa hygroscopicité, le glycérol est le plastifiant le plus utilisé en raison de son efficacité.

Ces travaux constituent des bases comparatives cruciales pour notre recherche, nous permettant d'évaluer et d'optimiser nos propres formulations de films à base d'alginate.

IV.C.2. Évaluation de l'aspect visuel

Plusieurs observations ont été faites pour différents échantillons, dont FA215, FA217, FA225 et FA227 au cours de ces expériences visant à produire des films plastiques à partir d'alginate de sodium, comme le montre la figure IV.8.

Les premiers résultats n'étaient pas satisfaisants, principalement en raison de la faible quantité d'alginate utilisée, limitée à 2 g. Par conséquent, après le processus de séchage, un résidu ressemblant à une poudre grasse a été obtenu. Ce résultat a été attribué à la présence excessive de glycérol, qui n'a pas été incorporé uniformément dans la matrice. En outre, la faible concentration de la solution de CaCl_2 a entraîné une réticulation insuffisante, en particulier dans les films FA215 et FA217. Ces problèmes ont été identifiés comme des points critiques dans le développement des films plastiques à base d'alginate, nécessitant des ajustements substantiels. Ces problèmes ont persisté malgré l'incorporation de 4 grammes d'alginate dans les films FA415, FA417, FA425 et FA427. Les films FA415 et FA417 présentaient une texture semi-sèche à la fin du processus, indiquant un excès de glycérol. Cette surabondance est

principalement due à une réticulation insuffisante, entraînant une mauvaise cohésion des composants. Les films FA425 et FA427 sont apparus plus poudreux que visqueux. Ces résultats soulignent la complexité de l'équilibrage des composants dans l'élaboration des films plastiques à base d'alginate, nécessitant des ajustements conséquents pour obtenir une formulation satisfaisante.

Des améliorations significatives ont été observées dans les expériences portant sur les films FA615, FA617, FA625 et FA627, en particulier pour FA625 et FA627. Ces films étaient visuellement attrayants, homogènes, transparents et exempts de zones fragiles. En revanche, les films FA615 et FA617 sont restés fragiles, présentant de nombreuses fissures et se détachant difficilement du support. Cette fragilité accrue est probablement due à la faible quantité de solutions de réticulation, ce qui rend nécessaire d'autres modifications pour améliorer leur qualité et leur conformité aux critères souhaités d'un biofilm approprié qui sera utilisé pour l'emballage alimentaire. Cependant, et en résumé, les résultats ont été positifs pour les échantillons FA625 et FA627, malgré les difficultés mentionnées précédemment, ces résultats ouvriront des perspectives prometteuses pour la fabrication de films plastiques à partir de l'alginate *Sargassum muticum*.

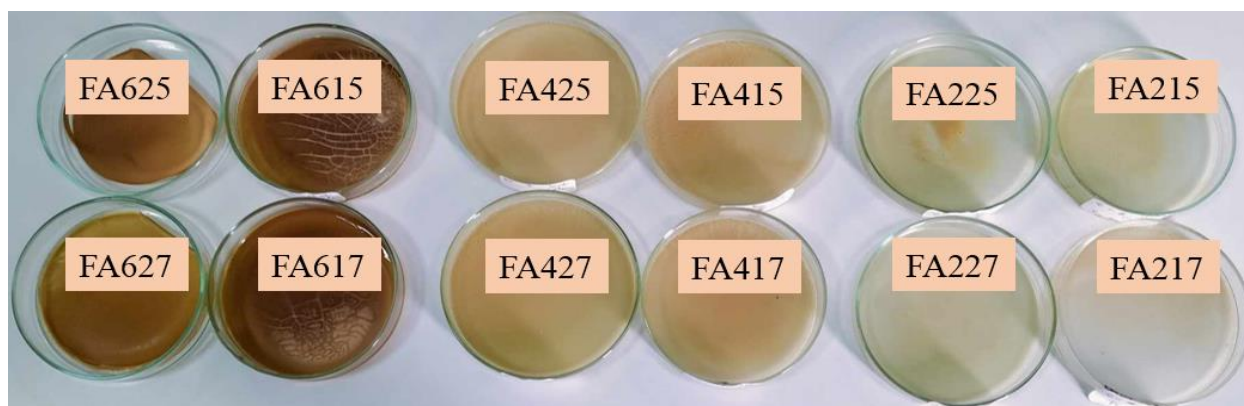


Figure IV.8 : Illustration détaillée des films plastiques

IV.C.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR -FTIR)

Les spectres infrarouges des films d'alginate FA625 et FA627, présentés dans la figure IV.9 et enregistrés par la méthode FTIR/ATR, présentent des caractéristiques spécifiques. Une large zone associée à la présence de groupes OH est observée dans la région entre 3600-3200 cm^{-1} , avec une bande à 3301 cm^{-1} pour les deux films, suggérant la présence de groupes hydroxyles dans les biopolymères et le glycérol [396]. En outre, un pic à 2938 cm^{-1} est attribuable aux vibrations d'évaporation des liaisons -C-H [106,107]. Les bandes d'absorption à

1605 cm^{-1} et 1408 cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétriques et symétriques du groupe carboxylate [107,108]. De même, les bandes à 1027 cm^{-1} et 1089 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'évaporation de la bande -CO [107,109]. Il convient de noter qu'aucune différence n'a été observée entre les spectres FTIR des films FA625 et FA627 dans cette étude, malgré les travaux antérieurs de Roger et al [401]. Ils ont démontré que la réticulation de l'alginate de sodium avec des ions calcium déplace la bande FTIR attribuée à la gravure symbiotique du groupe carboxylate (-COO) vers des fréquences plus élevées et augmente son intensité. Selon la littérature, les résultats obtenus par Li et al [402], qui ont développé et testé des PEC à base de chitosane et d'alginate, sont conformes à la FT-IR du biofilm développé dans le cadre de cette étude.

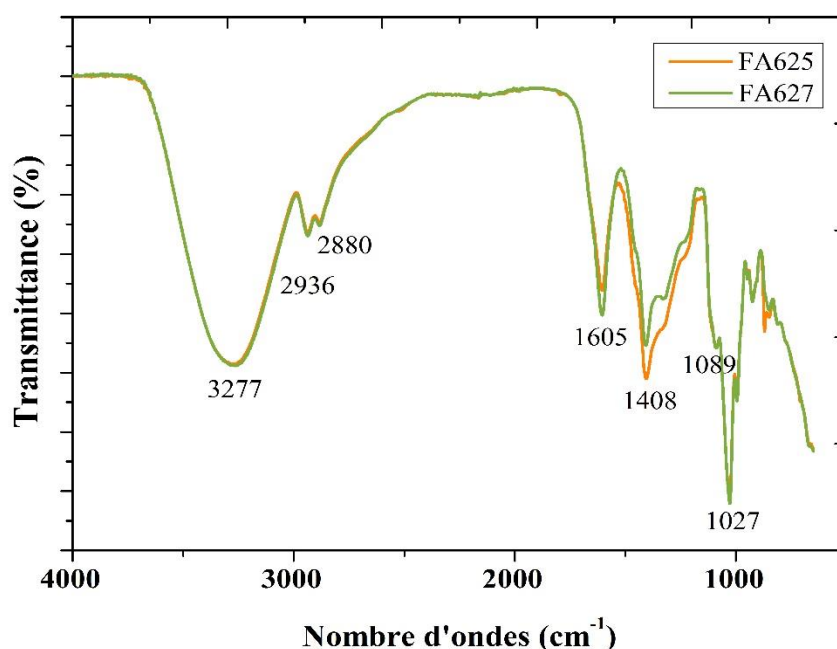


Figure IV.9 : Spectres FTIR-ATR des films élaborés.

IV.C.4. Analyse thermique ATG/DSC

Les propriétés thermiques des films produits ont été étudiées à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de l'analyse thermogravimétrique (TGA). Les courbes DSC et TGA/DTG sont présentées dans les figures IV.10 et IV.11. La courbe DSC du film FA625 présente un pic endothermique à 118 $^{\circ}\text{C}$ et un pic exothermique à 277 $^{\circ}\text{C}$. Le premier pic endothermique est attribué à la température du film FA625. Le premier pic endothermique est

attribué à la perte d'humidité absorbée par le film, qui n'a pas pu être éliminée après le séchage [398]. Dans la courbe DSC du film FA627, le premier pic endothermique, survenant à 130 °C, est moins intense que celui du film FA625. En outre, un court pic exothermique apparaît à 255 °C, comme le montre la figure IV.10. Les courbes DSC des deux films présentent des disparités significatives en termes d'intensités endothermiques et exothermiques, ce qui suggère que la température de réticulation a une influence significative sur les propriétés thermiques. La température de transition vitreuse du matériau n'a pas pu être déterminée par balayage DSC car elle se situe entre -23°C et 10°C, comme indiqué pour les films d'alginate [403].

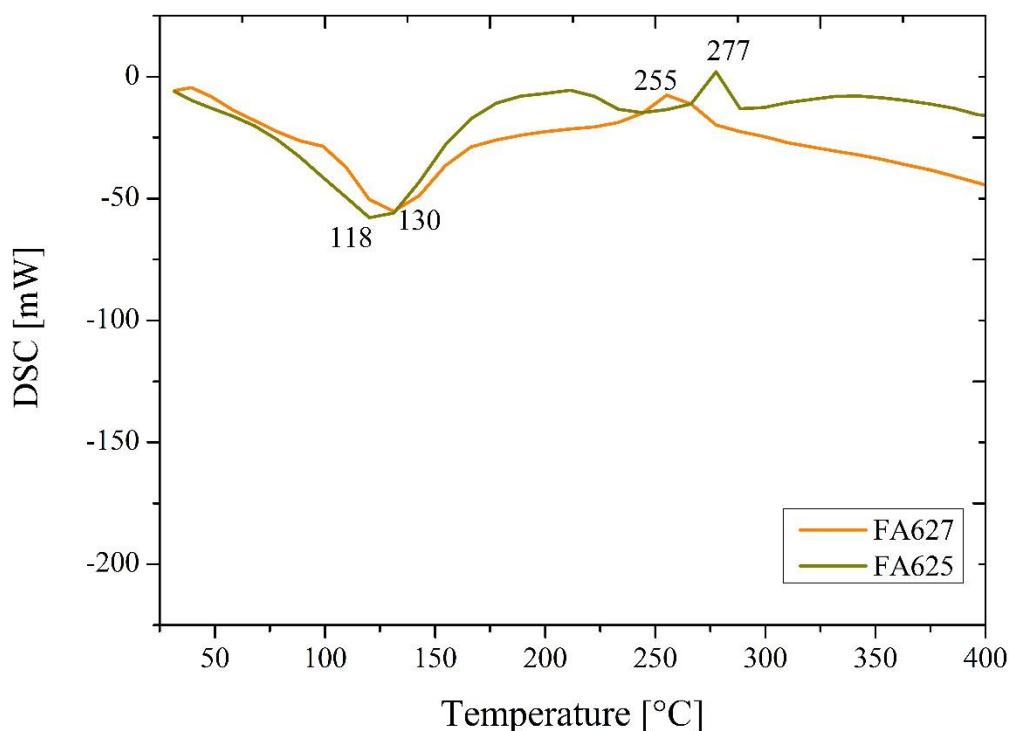


Figure IV.10 : Courbes DSC pour les films FA625 et FA627.

La figure IV.11 montre les courbes TGA et DTG pour les films d'alginate réticulés (FA625 et FA627) dans la plage de températures entre 25 et 400 °C. Les deux courbes TGA suggèrent deux étapes de décomposition thermique : (I) de 25 °C à 150 °C, et (II) de 150 à 300 °C. Les deux courbes TGA suggèrent deux étapes de décomposition thermique : (I) de 25 °C à 150 °C, et (II) de 150 à 300 °C. Ces thermogrammes décrivent deux étapes de dégradation thermique. Au cours de la première étape de dégradation, des valeurs de perte de poids de 19,32 % et 21,29 % ont été observées entre 25 et 150 °C, ce qui est attribué à la perte d'humidité dans les deux films d'alginate [113,114]. En outre, il est évident que la deuxième étape de la perte de

poids pour les films FA625 et FA627 est presque identique, atteignant 39,88 % et 34,47 %, respectivement. À des températures supérieures à 300°C, environ 40 % et 30 % de la masse initiale des films FA627 et FA625 sont restés, respectivement. Cela peut s'expliquer par la décarboxylation de l'alginate de sodium, qui produit du CO₂ à des températures plus élevées.

Les polysaccharides, tels que l'alginate, présentent une forte affinité pour l'eau. Avec ses deux segments hydroxyle et son segment carboxylate, l'alginate peut lier les molécules d'eau par l'intermédiaire de ses groupes hydrophiles -COONa et -OH. Étant donné que le film FA627 absorbe moins d'humidité que le film FA625, la perte de poids attribuée à l'humidité est moins importante pour le film FA627 que pour le film FA625. Par conséquent, la présence d'un pic à 91,47 et 97,31 pour FA627 et FA625, respectivement, au cours de la phase initiale correspond à la libération des molécules d'eau piégées dans la structure de l'alginate. La température de début de décomposition pour la deuxième étape augmente à 151,16 °C pour FA625 et à 156,38 °C pour FA627. La perte de poids à ce stade pour les films FA625 et FA627 est presque identique, atteignant respectivement 39,88 % et 34,47 % entre 150 et 300 °C. Cette perte de poids est principalement due à la dégradation de la chaîne d'alginate et à la libération de CO₂ par l'élimination du groupe carboxylate. L'alginate de sodium subit une décomposition conduisant à la formation de Na₂CO₃. Ce processus est caractérisé par une similarité notable des courbes DTG, comme en témoigne un pic à 233,89 °C pour les films FA625 et FA627.

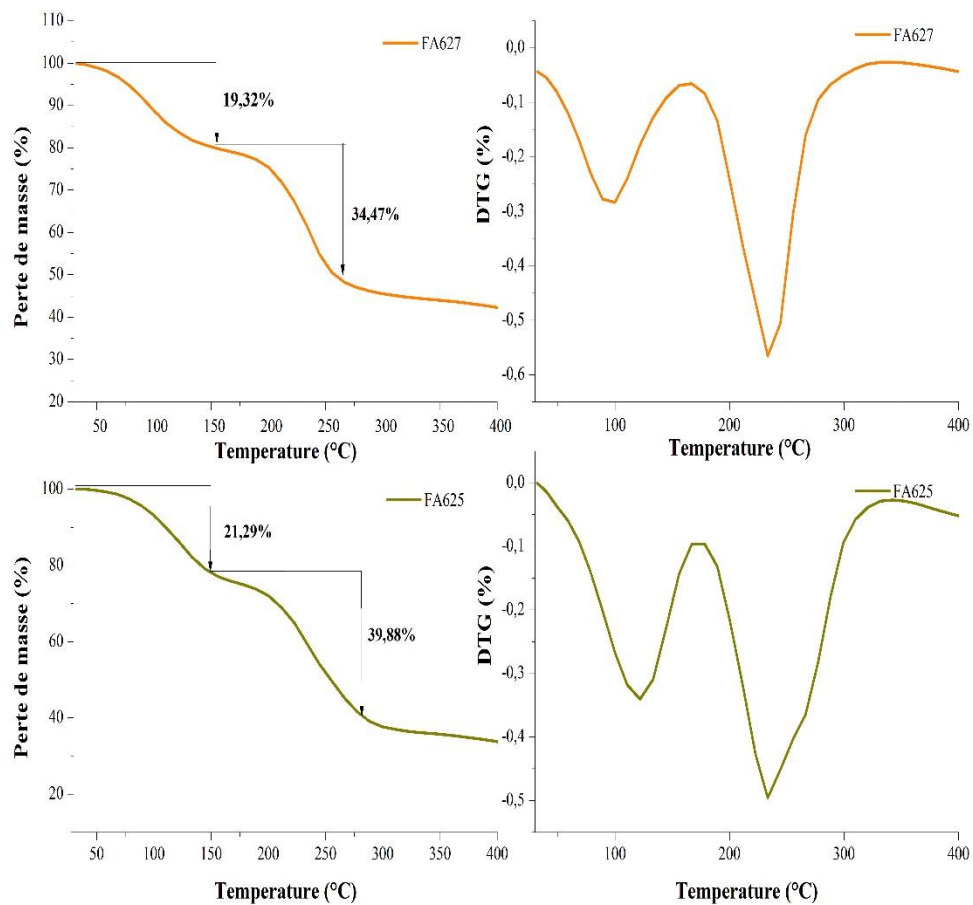


Figure IV.11 : Courbes ATG/DTG pour les films FA625 et FA627

IV.C.5. Propriétés mécaniques

La compréhension des caractéristiques mécaniques des structures polymères est cruciale pour évaluer la qualité des films utilisés dans les emballages alimentaires et les comparer aux normes nécessaires pour les utiliser comme emballages alimentaires [406]. Les paramètres chimiques et structuraux, ainsi que les paramètres externes des polymères, ont une influence directe sur leurs réponses dans l'analyse mécanique et montrent la résistance et déterminent dans quelle mesure ces biofilms développés seront appropriés pour l'emballage alimentaire selon la littérature et les normes mises en évidence. La cristallinité, la présence de groupes polaires et la réticulation font partie des propriétés chimiques et structurelles des polymères qui influencent leur comportement mécanique [407]. Le tableau IV.21 montre que le FA627 présente une résistance à la traction plus élevée (61,39 MPa) que le FA625, dont la résistance à la traction est de 49,81 MPa. Les différences de températures de réticulation ont un impact

significatif sur la formation du réseau et les caractéristiques mécaniques des biofilms, conduisant à des variations dans leurs valeurs de résistance à la traction. Les valeurs d'allongement à la rupture (E%) diffèrent également, le FA627 présentant un E% légèrement plus élevé de 4,52% par rapport au FA625 qui présente un E% de 3,87%. Notamment, les valeurs de résistance à la traction et d'élongation à la rupture des films sont étroitement comparables à celles rapportées dans la littérature pour les films d'alginate [117-119]. Le E% plus élevé observé dans le FA627 peut être attribué aux différentes conditions de réticulation qui affectent la flexibilité et l'extensibilité du biofilm. Ces résultats suggèrent que la température de réticulation élevée dans le FA627 a conduit au développement d'une structure de réseau plus forte, mise en évidence par des valeurs plus élevées de TS et E% par rapport au FA625, soulignant l'impact significatif des conditions de réticulation sur les propriétés mécaniques des biopolymères à base d'alginate de sodium.

Les valeurs de résistance à la traction (TS) obtenues pour tous les films se situent dans les limites fixées par la méthode ASTM D 638 pour les feuilles de polyéthylène. Selon la norme, la valeur doit être d'au moins 29 MPa. Les fourchettes autorisées pour les valeurs TS ($64,42 \pm 3,78$ MPa) et E% ($36,26 \pm 7,43\%$) pour le LDPE étaient similaires à celles présentées par Jung H. Hun [52]. Cette valeur TS est comparable à celle du LDPE commercial (19-44 MPa). Les valeurs de résistance à la traction (TS) et d'allongement à la rupture (E%) pour les films LDPE, HDPE et PP sont généralement évaluées selon les normes ASTM D882. Les valeurs typiques de TS pour les films LDPE, HDPE et PP se situent entre 10 et 40 MPa, tandis que les valeurs typiques de E% se situent entre 100% et 1000%. Les valeurs TS pour FA625 et FA627 (49,81 MPa et 61,39 MPa, respectivement) sont relativement élevées par rapport à ces matériaux standard, ce qui indique une résistance à la traction supérieure. Cependant, les valeurs d'allongement à la rupture pour FA625 et FA627 (4,52 % et 3,87 %, respectivement) sont relativement faibles par rapport à ces matériaux standard, ce qui suggère une élasticité ou une ductilité plus faible.

Tableau IV.21 : Propriétés mécaniques des biopolymères

	Dureté (Shore A)	Épaisseur (μm)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
FA625	89,03 \pm 0,81	222,3 \pm 2,92	49,81 \pm 3,67	4,52 \pm 0,18
FA627	90,57 \pm 0,12	244,3 \pm 2,33	61,39 \pm 2,49	3,87 \pm 0,34

Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne \pm SD (n = 3).

Selon l'échelle de dureté Shore A, le FA625 présente une dureté moyenne de $89,03 \pm 0,81$, indiquant sa relative rigidité et sa résistance à la déformation. Le FA627 présente une dureté légèrement supérieure à celle du FA625, avec une valeur moyenne de $90,57 \pm 0,12$. Cette valeur élevée indique que le FA627 est encore plus rigide que le FA625 sur la même échelle. Ces résultats correspondent aux valeurs de dureté typiques observées pour les films en LDPE, HDPE et PP, qui sont généralement évalués selon les normes ASTM D2240. Les valeurs de dureté des films FA625 et FA627 ($89,03$ et $90,57$ Shore A, respectivement) se situent généralement entre 40 et 90 Shore A, ce qui est conforme à la plage typique de ces matériaux. En résumé, les résultats des essais de dureté indiquent que les films FA625 et FA627 présentent une rigidité considérable, le FA627 étant légèrement plus rigide que le FA625. Ces mesures de dureté sont essentielles pour évaluer la résistance et la flexibilité des films plastiques dans une large gamme d'applications et doivent être déterminées dans le cadre de la recherche sur les polymères. La compréhension des qualités mécaniques, telle que décrite dans les recherches précédentes, est essentielle pour développer des formulations de films plastiques répondant à des critères de performance spécifiques dans l'emballage alimentaire et d'autres applications telles que l'industrie médicale. Des niveaux de rigidité spécifiques peuvent être requis pour répondre aux besoins du produit ou aux attentes en matière de performances. De manière significative, certains biopolymères tels que le PLA (poly(acide lactique)) et le PCL (polycaprolactone) sont également réputés pour leur rigidité [120-122].

Les résultats obtenus indiquent un niveau notable de stabilité dans l'épaisseur des films FA627 et FA625 (tableau IV.21). Ces différences mineures dans les résultats montrent que l'uniformité de l'épaisseur des films est comparable à celle rapportée dans des recherches antérieures où le biofilm d'alginate a été plastifié avec divers produits chimiques [117,118], mais reste néanmoins supérieure à l'épaisseur des films formés à partir de composites alginate/amidon de pomme de terre créés par Song P et al, qui s'est avérée être de 148 micromètres [407]. Ce résultat est essentiel pour décrire les caractéristiques dimensionnelles des films plastiques, qui jouent un rôle crucial dans la détermination de leur efficacité et de leur adéquation à diverses applications. La mesure de l'épaisseur des films plastiques est effectuée conformément à la norme ASTM D374. Les épaisseurs typiques des films plastiques utilisés dans l'emballage alimentaire, tels que le LDPE, le HDPE et le PP, peuvent varier mais se situent généralement entre quelques micromètres (μm) et quelques millimètres (mm). Les valeurs d'épaisseur de FA625 et FA627 ($222,3 \mu\text{m}$ et $244,3 \mu\text{m}$, respectivement) se situent donc dans la fourchette typique de ces films plastiques. Selon Benbettaïeb et al [412], la détermination

précise de l'épaisseur des biopolymères est importante, car elle sert de base au calcul de diverses propriétés fonctionnelles des films et est fondamentale pour l'analyse de la répétabilité.

IV.C.6. Microscopie électronique à balayage

Les images SEM présentées à la figure IV.12 illustrent l'effet positif des agents réticulants et plastifiants sur l'obtention d'une structure lisse et homogène dans les films de biopolymères à base d'alginate. La relation synergique entre le polysaccharide d'alginate de sodium et le plastifiant permet de produire des matériaux adaptés à diverses applications.

Les images MEB révèlent des différences claires à des grossissements de 100 μm et 30 μm entre les films réticulés à 50 °C et 70 °C. Les films de FA625 réticulés à 50 °C présentent une structure avec de petits vides sombres ou des cavités couvrant la surface. L'augmentation de la température de réticulation à 70 °C a donné une structure similaire, avec une augmentation des petites particules et une morphologie de surface plus hétérogène [413]. Les cavités observées dans le film FA627 réticulé présentaient des tailles différentes et des formes irrégulières. Ces cavités, représentées sur la figure IV.12.D, sont attribuées au processus de réticulation impliquant des cations divalents, qui entraîne la formation d'une structure en nid d'abeille par le biais d'interactions entre les ions de réticulation et les molécules d'alginate [414]. La structure tridimensionnelle de liaison de valence générée se produit sur deux plans distincts, ce qui entraîne la compression des molécules, comme on peut le constater à la surface [415]. Le pourcentage de poids des éléments dans chaque film a été déterminé par analyse EDX, comme le montre la figure IV.13. Les films à base d'alginate contiennent du carbone (C), de l'oxygène (O) et du sodium (Na), comme le montre le spectre EDX de l'alginate de sodium. Notamment, la teneur en calcium (Ca) est plus élevée que celle en sodium (Na). Cela suggère que tous les ions sodium à la surface ont été remplacés par des ions calcium au cours de la réticulation. Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de Sirviö et al [416]. Ces résultats indiquent le succès du processus de réticulation et de plastification. En outre, la réticulation entre les molécules d'alginate et les ions Ca^{2+} a conduit à la formation d'agglomérats non liés, ce qui a favorisé l'apparition de petites fissures et de vides sombres. Il convient également de noter que la surface et la structure des films préparés à 70°C étaient plus homogènes et denses, avec moins de rugosité, en raison de la diminution de la viscosité du mélange, qui a permis à davantage de bulles d'air microscopiques de s'échapper du mélange réactionnel.

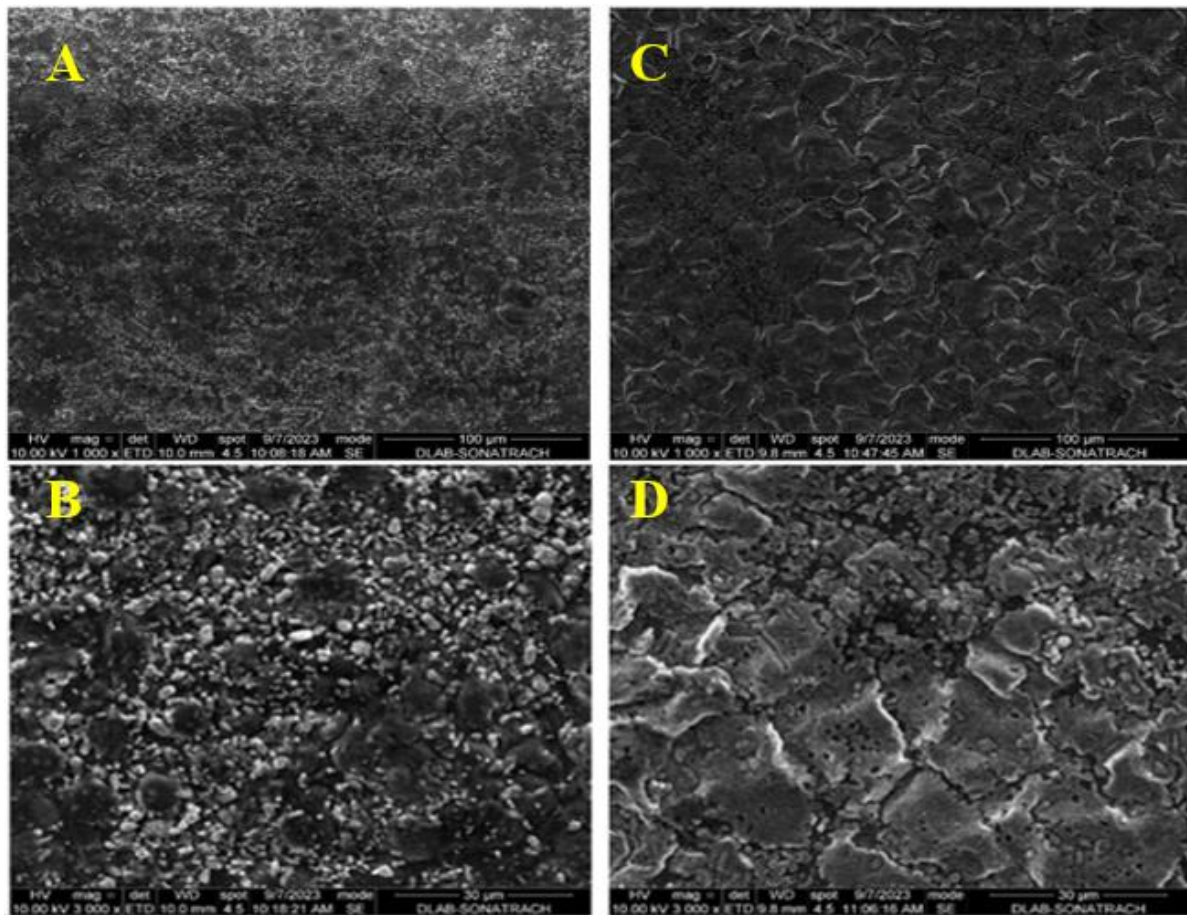


Figure IV.12 : Micrographies électroniques MEB de films de biopolymères. FA625 (A (100μm), B(30 μm)), FA627 (C(100μm), D(30μm)).

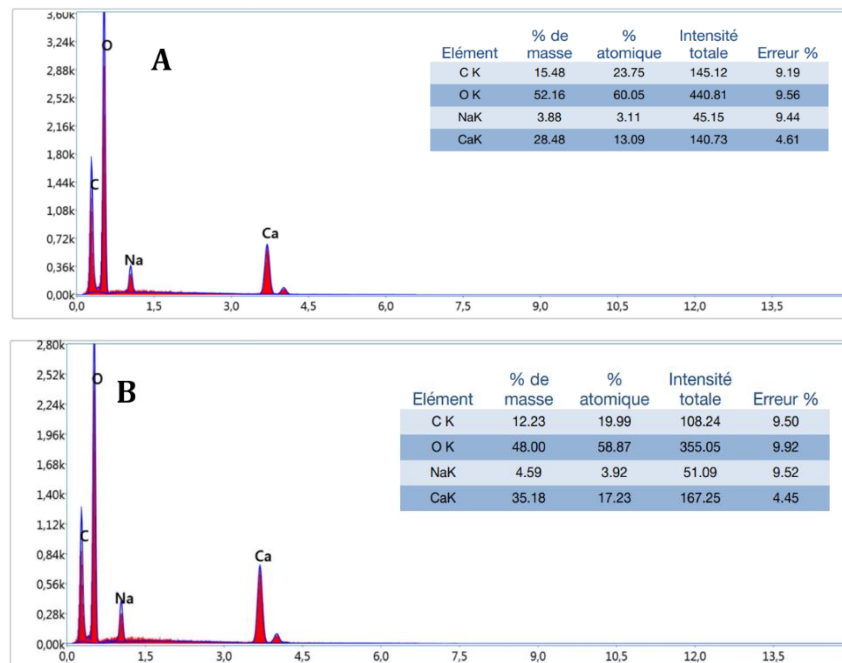


Figure IV.13 : Spectres EDS des films de biopolymères ; (A) FA625, (B) FA627.

IV.C.7. Évaluation des propriétés physico-chimiques des films

Le tableau IV.22 présente le pourcentage massique de solubilité dans l'eau distillée et l'eau de mer à différents niveaux de pH, ainsi que la teneur en eau des films plastiques.

Avec un taux d'humidité de 46,67 %, le FA625 indique une présence significative d'eau résiduelle dans le film plastique. En comparaison, le film FA627, qui présente une teneur en eau légèrement inférieure de 45,09 %, est légèrement moins hydraté que le film FA625. Cependant, les films produits avec du glycérol et du citrate de tributyle donnent des résultats supérieurs à ceux produits uniquement avec de l'alginate [33]. Les films observés avec des niveaux élevés d'humidité peuvent être attribués aux propriétés hydrophiles de l'alginate de sodium et à la capacité d'absorption de l'humidité du milieu environnant par le glycérol [417]. Il convient également de noter que le processus de réticulation, effectué à différentes températures (50 °C pour FA625 et 70 °C pour FA627), pourrait influencer la capacité de rétention d'eau du matériau.

Les résultats de solubilité dans l'eau révèlent que la solubilité des films FA625 et FA627 augmente avec le pH de la solution. Pour FA625, la solubilité passe de 9,29 % à pH 2 à 69,89 % à pH 5, ce qui montre que le film est plus soluble dans les solutions aqueuses plus alcalines. De même, FA627 montre une augmentation de la solubilité dans l'eau, de 9,14% à pH 2 à 45,03% à pH 5. De plus, il est intéressant de noter que la solubilité dans l'eau distillée est plus élevée que dans l'eau de mer pour les deux films, un phénomène précédemment observé dans les films à base d'alginate où le taux de solubilité atteignait 100% [33]. Cette différence de solubilité entre l'eau distillée et l'eau de mer peut s'expliquer par la présence d'ions dans cette dernière. Les ions tels que les ions chlorure (Cl^-) et les ions sodium (Na^+) présents dans l'eau de mer peuvent interagir avec les groupes fonctionnels du matériau du film, entravant ainsi la solubilité en réduisant la capacité du film à se dissoudre. Des observations similaires ont été rapportées pour des films d'alginate dissous dans des solutions de NaCl [129,130]. En revanche, l'eau distillée, qui ne contient pas de concentrations significatives de ces ions, présente une solubilité plus élevée en raison d'interférences moindres avec les interactions moléculaires du matériau. Il convient de mentionner que le type de plastifiant peut également affecter la solubilité [420]. Le glycérol, qui contient des groupes ($-\text{OH}$), peut améliorer la solubilité du film en interagissant plus efficacement avec la matrice du film, ce qui permet une meilleure pénétration de l'eau et augmente la solubilité.

Après réticulation à 50 °C, le FA625 a une densité d'environ 1,08 g.cm⁻³, tandis que le FA627, réticulé à 70 °C, a une densité de 1,16 g.cm⁻³. Comparativement, le LDPE (polyéthylène basse densité) présente généralement une densité comprise entre 0,91 et 0,93 g.cm⁻³, conformément aux normes ASTM D792 et ISO 1183. Ce polymère est largement utilisé dans les emballages alimentaires, notamment les sacs en plastique, les films étirables et les emballages de produits frais. Le PEHD (polyéthylène haute densité) a une densité comprise entre 0,95 et 0,97 g.cm⁻³, conformément aux normes ASTM D792 et ISO 1183. Les films HDPE trouvent leur application dans divers scénarios d'emballage tels que les sacs à provisions, les sacs poubelles, les bouteilles et les conteneurs rigides. La densité du FA625 se situe dans la gamme des LDPE, tandis que celle du FA627 est plus proche des films HDPE. La densité du FA627 est légèrement supérieure à celle du FA625, ce qui illustre l'influence de la température de réticulation sur la densité du matériau. En effet, des températures de réticulation plus élevées tendent à donner des densités légèrement plus élevées que des températures plus basses. Cependant, malgré cette différence, l'écart de densité entre les deux films reste insignifiant. De plus, il est à noter que la densité des films à base d'alginate-amidon est légèrement plus élevée, comme le démontre l'étude récente de Rasheed et al [421], mais reste similaire à celle des films d'alginate-CA (1,13 ± 0,44) selon l'étude de Lee et al [408]. Enfin, la densité des composites alginate/chitosane et alginate/gélatine s'est avérée plus faible que celle des films étudiés, comme l'a rapporté une étude antérieure [422].

Tableau IV.22 : Pourcentage de la masse de solubilité dans l'eau distillée, dans l'eau de mer et à différents niveaux de pH et de teneur en humidité des films plastiques.

	FA625	FA627
Teneur en humidité (%)	46,67±1,74	45,09±1,98
Densité (g.cm⁻³)	1,08±0,003	1,16±0,01
Masse hydrosoluble (%)	pH=2	9,29±0,85
	pH=3	19,95±1,24
	pH=4	44,03±1,18
	pH=5	69,89±2,15
	Eau distillée	74,07±1,82
Eau de mer	8,33±0,58	3,07±1,16

Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne ± SD (n = 3).

IV.C.8. Perméabilité des graisses

En pesant le papier filtre en contact avec les films qui scellaient la bouteille d'huile, on a observé que le poids restait inchangé, ce qui indique qu'aucun des films ne facilitait le passage de la phase huileuse. Cette constatation est cohérente avec les résultats rapportés par Amariei et al. [389] lors de la caractérisation de membranes similaires.

IV.C.9. Mesure de la propriété de barrière à l'oxygène

L'exposition à l'oxygène peut provoquer la dégradation des lipides, ce qui entraîne des altérations de la couleur et du goût du produit [423]. Pour évaluer les propriétés de barrière à l'oxygène, les mesures de puissance du peroxyde (PP) ont été déterminées. Les films incorporant du CaCl_2 ont montré une excellente résistance à l'oxygène, avec des valeurs de puissance de $0,002 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour FA625 et de $0 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour FA627, tous deux soumis à une réticulation à différentes températures ($50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $70 \text{ }^\circ\text{C}$). En comparaison, l'échantillon de contrôle a montré une valeur de puissance de $0,007 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. Des résultats comparables ont été observés pour les films à base d'alginate et les membranes composites agar-agar-alginate [134,136]. Ces résultats suggèrent que les films réticulés à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ constituent une barrière très efficace contre la pénétration de l'oxygène atmosphérique, empêchant les produits de subir des réactions d'oxydation indésirables. Cela souligne l'influence substantielle de la température de réticulation sur la valeur de l'activité.

Il n'existe pas de valeur standard spécifique pour l'activité des peroxydes en relation avec les propriétés de barrière à l'oxygène. Cependant, nos films FA625 et FA627 ont présenté des valeurs de pouvoir peroxyde de $0,002 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivement, ce qui indique une excellente résistance à l'oxygène. Ces valeurs ont été comparées à celles d'un échantillon témoin, qui présentait une activité peroxyde de $0,007 \text{ meqO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nos résultats sont conformes aux études précédentes sur les films à base d'alginate et les membranes composites, ce qui confirme l'efficacité de nos films pour empêcher la pénétration de l'oxygène. La température de réticulation plus élevée (70°C) a notablement amélioré les propriétés de barrière à l'oxygène. En résumé, bien qu'il n'existe pas de valeur standard spécifique, nos films présentent des propriétés de barrière à l'oxygène efficace, la température de réticulation jouant un rôle important dans l'amélioration de la performance de la barrière.

IV.C.10. Activité antimicrobienne

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.23, *Escherichia coli* a été inhibé. Le FA625 a montré un diamètre d'inhibition de $12,5 \pm 0,71$ mm, tandis que le FA627 a montré un diamètre légèrement plus grand de $12,75 \pm 0,71$ mm. Ces résultats indiquent un effet inhibiteur modéré sur *Escherichia coli* pour les films FA625 et FA627. Ces valeurs sont similaires à celles d'Al-Gethami et Al-Qasmi [425], qui ont rapporté un diamètre d'inhibition de 11 mm contre *Escherichia coli* dans un film composite comprenant de l'alginate de sodium et du chitosane. En outre, ces valeurs sont légèrement inférieures à celles observées pour les composites à base de film d'alginate et d'isolat de protéines de soja d'*E. coli* (16,9 mm) [426]. Les films FA625 et FA627 n'ont montré aucune activité inhibitrice, en accord avec les résultats rapportés par Han et al [427] pour les films à base d'alginate. En revanche, la combinaison d'un film d'alginate de sodium et de nanofibres de carbone a montré une capacité marginale à inhiber la croissance microbienne de *S. aureus* [428]. En outre, le composite alginate de sodium/film de chitosane a montré un diamètre d'inhibition de 9 mm contre *S. aureus* [425]. Cela suggère que l'activité inhibitrice de l'alginate de sodium contre *S. aureus* est comparativement limitée par rapport à son efficacité contre *E. coli*. Les résultats du tableau IV.23 ne montrent aucune inhibition significative de *Pseudomonas sp.* par FA625 et FA627. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Sayin et al [429], Belattmania et al [430], et Soumia et al [431]. En ce qui concerne *Bacillus cereus*, les films FA625 et FA627 ont montré un certain degré d'activité inhibitrice. Le diamètre d'inhibition du FA625 était de $11,25 \pm 0,35$ mm, tandis que celui du FA627 était de $11,75 \pm 0,71$ mm. Ces résultats indiquent un effet inhibiteur modéré contre *Bacillus cereus* pour les deux films. Nos résultats soulignent le potentiel des films à base d'alginate de sodium pour prolonger la durée de conservation et améliorer la sécurité des produits alimentaires emballés. D'après ces résultats, ces films pourraient être efficaces dans des applications antimicrobiennes telles que l'emballage alimentaire, en fournissant une couche supplémentaire de protection contre des souches bactériennes spécifiques.

Tableau IV.23 : Activité antimicrobienne des films FA625 et FA627.

Bactérie	Diamètre d'inhibition (mm)	
	FA625	FA627
<i>Escherichia coli</i>	12,5±0,71	12,75±0,71
<i>Staphylococcus aureus</i>	Nd	Nd
<i>Pseudomonas sp.</i>	Nd	Nd
<i>Bacillus cereus</i>	11,25±0,35	11,75±0,71

Les valeurs sont présentées sous forme de moyenne \pm SD (n = 3). Nd (non détecté)

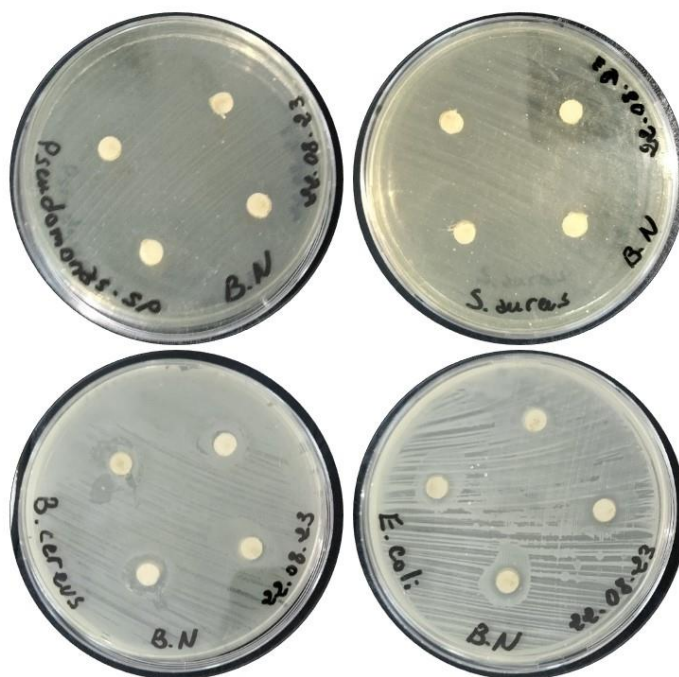


Figure IV.14 : Diffusion sur disque d'agar de l'activité antimicrobienne.

IV.2. Conclusion

Ce Chapitre met en lumière le potentiel considérable de la biomasse algale, en particulier *Sargassum muticum*, pour la production de polymères biosourcés et de composés bioactifs destinés aux secteurs de l'emballage alimentaire et de la pharmacie. Les analyses révèlent que *Sargassum muticum* offre le meilleur rendement en alginate, accompagné de solides propriétés antioxydantes et antimicrobiennes, essentielles pour des applications industrielles requérant des matériaux sûrs et efficaces. Les films bioplastiques élaborés, notamment les échantillons FA625 et FA627, montrent une résistance mécanique et des qualités antimicrobiennes satisfaisantes, répondant ainsi aux attentes d'alternatives durables aux plastiques dérivés du pétrole. Ces résultats encouragent des recherches complémentaires pour optimiser ces films d'alginate afin

de répondre pleinement aux standards de qualité et de durabilité, contribuant ainsi à l'innovation en matériaux écoresponsables et à la réduction de l'impact environnemental.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude explore le potentiel des macroalgues marines, en particulier *Sargassum muticum*, comme sources de composés bioactifs et de biopolymères, avec des applications envisagées dans les secteurs de l'alimentation, de la pharmacie et de l'emballage alimentaire. Les résultats soulignent les avantages uniques des algues brunes pour ces applications, enrichissant la compréhension de leurs propriétés biochimiques et physico-chimiques.

L'évaluation des bioactifs et des polysaccharides extraits de cinq espèces d'algues collectées le long de la côte nord-est de l'Algérie a révélé des variations significatives entre les espèces en termes de composition biochimique. *Sargassum muticum* s'est distinguée avec le rendement le plus élevé en polysaccharides alginates, motivant ainsi sa sélection pour l'élaboration de bioplastiques dans la phase suivante de l'étude. De plus, l'analyse a montré que *Sargassum muticum* présentait la plus haute concentration en composés bioactifs, avec une teneur phénolique mesurée à $235,67 \pm 1,13 \mu\text{g GAE}\cdot\text{mg}^{-1}$ et un contenu en sucres totaux de $46,43 \pm 0,12 \%$ DW. Ces résultats suggèrent que *Sargassum muticum* représente une source prometteuse de composés bioactifs pour des applications industrielles et médicales.

Cladophora laetevirens, une algue verte étudiée, a également montré une activité antioxydante notable, avec une capacité de piégeage des radicaux ABTS⁺ mesurée à $78,65 \pm 0,96 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Cette observation souligne le potentiel de cette espèce d'algue pour le développement de produits antioxydants destinés aux industries alimentaires et pharmaceutiques.

La deuxième partie de l'étude a porté sur une analyse détaillée de l'alginate extrait des algues brunes, visant à comprendre sa composition chimique et ses propriétés structurales. L'objectif était d'évaluer la qualité et la pureté de l'alginate en vue de son utilisation potentielle dans la fabrication de bioplastiques. L'analyse par spectroscopie RMN protonique a révélé un ratio acide mannuronique/acide guluronique (M/G) de 0,59, crucial pour déterminer les propriétés physico-chimiques de l'alginate. Ces résultats confirment la qualité de l'alginate extrait, conforme aux normes requises pour les applications industrielles. De plus, la spectroscopie FTIR a permis de confirmer la composition chimique de l'alginate et d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la molécule. L'alginate a également été soumis à une analyse rhéologique pour évaluer son comportement viscoélastique et sa capacité à former des gels, révélant un comportement pseudoplastique adapté à des applications variées telles que la production de films, de revêtements et de produits pharmaceutiques.

Conclusion générale

La troisième partie de l'étude a développé des films bioplastiques à base d'alginate spécifiquement destinés à l'emballage alimentaire. Les films produits ont été soumis à une série de tests pour évaluer leurs propriétés mécaniques, leur résistance antimicrobienne et leurs caractéristiques thermiques afin de répondre aux exigences strictes des industries alimentaires en matière de sécurité et de conservation des aliments. Les résultats ont montré que le film FA627 présentait des performances mécaniques supérieures au film FA625, notamment en termes de résistance à la traction et d'allongation à la rupture, grâce à un processus de réticulation optimisé. De plus, les deux films ont exhibé une activité antimicrobienne remarquable contre *E. coli* et *Bacillus cereus*, soulignant leur potentiel pour améliorer la sécurité alimentaire en limitant la croissance bactérienne et en prolongeant la durée de conservation des produits alimentaires emballés.

En conclusion, cette recherche confirme que les algues marines, en particulier *Sargassum muticum*, représentent une source précieuse de composés bioactifs et de biopolymères pour des applications industrielles variées. Leurs propriétés diversifiées et leurs caractéristiques uniques ouvrent de nouvelles perspectives dans la fabrication de produits alimentaires, pharmaceutiques et d'emballage. Les résultats obtenus avec les films bioplastiques à base d'alginate, comme les films FA625 et FA627, démontrent leur potentiel pour répondre aux besoins croissants de l'industrie de l'emballage alimentaire en matière de durabilité, de sécurité et de performance.

Perspective

Perspectives

Perspectives

Les perspectives de ce travail se concentrent sur :

- ✓ L'exploration continue de la diversité biochimique des algues marines, en mettant particulièrement l'accent sur l'optimisation des méthodes d'extraction des composés bioactifs et des biopolymères.
- ✓ L'extension des applications des bioplastiques à base d'alginate dans des secteurs variés tels que l'emballage non alimentaire, les dispositifs médicaux biodégradables et l'emballage durable pour la cosmétique.
- ✓ L'amélioration des propriétés des films bioplastiques, notamment leur résistance mécanique, leur barrière aux gaz et leur biodégradabilité, par le biais de nouvelles formulations et technologies de traitement avancées.
- ✓ La valorisation des sous-produits de l'extraction d'alginate pour produire des matériaux à haute valeur ajoutée comme des biocombustibles, des engrais organiques ou des compléments alimentaires, afin de promouvoir une économie circulaire durable.

*Référence
bibliographique*

Références bibliographiques

- [1] J. H. Clark, R. Luque, et A. S. Matharu, « Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery », *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, n° Volume 3, 2012, p. 183-207, juill. 2012, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081014.
- [2] P. Choudhary *et al.*, « A review of biochemical and thermochemical energy conversion routes of wastewater grown algal biomass », *Sci. Total Environ.*, vol. 726, p. 137961, juill. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137961.
- [3] R. Chandra, H. M. N. Iqbal, G. Vishal, H.-S. Lee, et S. Nagra, « Algal biorefinery: A sustainable approach to valorize algal-based biomass towards multiple product recovery », *Bioresour. Technol.*, vol. 278, p. 346-359, avr. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.01.104.
- [4] R. Gautam, S. K. Patial, et S. Singh, « Algae Biomass: Importance, Harvesting Techniques, Extraction Methods, and Associated Challenges », in *Value Added Products From Bioalgae Based Biorefineries: Opportunities and Challenges*, S. K. Arya, M. Khatri, et G. Singh, Éd., Singapore: Springer Nature, 2024, p. 67-94. doi: 10.1007/978-981-97-1662-3_4.
- [5] A. Karim *et al.*, « Alginate-based nanocarriers for the delivery and controlled-release of bioactive compounds », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 307, p. 102744, sept. 2022, doi: 10.1016/j.cis.2022.102744.
- [6] S. M. H. Rizvi, « Development of Sustainable Bio-Based Polymers as Alternatives to Petrochemical Plastics », *Val. Int. J. Digit. Libr.*, p. 107-124, juin 2024, doi: 10.18535/ijdrm/v12i06.c01.
- [7] V. Figueroa, M. Farfán, et J. m. Aguilera, « Seaweeds as Novel Foods and Source of Culinary Flavors », *Food Rev. Int.*, vol. 39, n° 1, p. 1-26, janv. 2023, doi: 10.1080/87559129.2021.1892749.
- [8] L. Pereira, « Seaweed Flora of the European North Atlantic and Mediterranean », in *Springer Handbook of Marine Biotechnology*, S.-K. Kim, Éd., Berlin, Heidelberg: Springer, 2015, p. 65-178. doi: 10.1007/978-3-642-53971-8_6.
- [9] K. G. Collins, « An investigation of the prebiotic potential and gut health benefits of Irish seaweeds », 2017, Consulté le: 23 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://hdl.handle.net/10468/6557>

- [10] S. Rajeshkumar *et al.*, « Apoptotic and Antioxidant Activity of Gold Nanoparticles Synthesized Using Marine Brown Seaweed: An In Vitro Study », *BioMed Res. Int.*, vol. 2022, p. e5746761, juill. 2022, doi: 10.1155/2022/5746761.
- [11] U. T. Ferdous et Z. N. Balia Yusof, « Insight into Potential Anticancer Activity of Algal Flavonoids: Current Status and Challenges », *Molecules*, vol. 26, n° 22, Art. n° 22, janv. 2021, doi: 10.3390/molecules26226844.
- [12] S. H. Haq *et al.*, « Antioxidant, Anticancer Activity and Phytochemical Analysis of Green Algae, Chaetomorpha Collected from the Arabian Gulf », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, déc. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-55309-1.
- [13] E. H. El-Bilawy *et al.*, « Antiviral and Antifungal of *Ulva fasciata* Extract: HPLC Analysis of Polyphenolic Compounds », *Sustainability*, vol. 14, n° 19, Art. n° 19, janv. 2022, doi: 10.3390/su141912799.
- [14] V. Subbiah, C. Xie, F. R. Dunshea, C. J. Barrow, et H. A. R. Suleria, « The Quest for Phenolic Compounds from Seaweed: Nutrition, Biological Activities and Applications », *Food Rev. Int.*, vol. 0, n° 0, p. 1-28, juill. 2022, doi: 10.1080/87559129.2022.2094406.
- [15] H. S. Kalasariya *et al.*, « Seaweed-Based Molecules and Their Potential Biological Activities: An Eco-Sustainable Cosmetics », *Molecules*, vol. 26, n° 17, Art. n° 17, janv. 2021, doi: 10.3390/molecules26175313.
- [16] S. Lomartire et A. M. M. Gonçalves, « An Overview of Potential Seaweed-Derived Bioactive Compounds for Pharmaceutical Applications », *Mar. Drugs*, vol. 20, n° 2, Art. n° 2, févr. 2022, doi: 10.3390/md20020141.
- [17] M. Janarthanan et M. Senthil Kumar, « The properties of bioactive substances obtained from seaweeds and their applications in textile industries », *J. Ind. Text.*, vol. 48, n° 1, p. 361-401, juill. 2018, doi: 10.1177/1528083717692596.
- [18] I. Lozano Muñoz et N. F. Díaz, « Minerals in edible seaweed: health benefits and food safety issues », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 62, n° 6, p. 1592-1607, févr. 2022, doi: 10.1080/10408398.2020.1844637.
- [19] K. Raja, V. Kadirvel, et T. Subramanian, « Seaweeds, an aquatic plant-based protein for sustainable nutrition - A review », *Future Foods*, vol. 5, p. 100142, juin 2022, doi: 10.1016/j.fufo.2022.100142.
- [20] H. Safafar, J. Van Wagenen, P. Møller, et C. Jacobsen, « Carotenoids, Phenolic Compounds and Tocopherols Contribute to the Antioxidative Properties of Some Microalgae Species Grown on Industrial Wastewater », *Mar. Drugs*, vol. 13, n° 12, Art. n° 12, déc. 2015, doi: 10.3390/md13127069.

- [21] M. Schmid *et al.*, « Southern Australian seaweeds: A promising resource for omega-3 fatty acids », *Food Chem.*, vol. 265, p. 70-77, nov. 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.05.060.
- [22] M. Benali, I. Djebri, D. Bellouis, L.-N. Sellam, et C. Rebzani-Zahaf, « First record of drifting *Sargassum muticum* (Yendo) Fensholt thalli on the Algerian coasts of Cherchell and Sidi Fredj », *BioInvasions Rec.*, vol. 8, p. 575-581, janv. 2019, doi: 10.3391/bir.2019.8.3.13.
- [23] E. Nabti, B. Leila, et T. Nassira, « Effect of the marine algae *Cystoseira mediterranea* on growth of *Hordeum vulgare* (L.) and its chlorophyll content », *Trends Hortic.*, vol. 1, n° 1, Art. n° 1, août 2018, doi: 10.24294/th.v1i3.773.
- [24] S. Saim, F. Sahnouni, D. Bouhadi, et S. Kharbouche, « The Antimicrobial Activity of Two Marine Red Algae Collected from Algerian West Coast », *Trends Pharm. Sci.*, vol. 7, n° 4, p. 233-242, déc. 2021, doi: 10.30476/tips.2021.89827.1078.
- [25] A. Leandro, L. Pereira, et A. M. M. Gonçalves, « Diverse Applications of Marine Macroalgae », *Mar. Drugs*, vol. 18, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/md18010017.
- [26] F. Freitas, V. D. Alves, et M. A. M. Reis, « Advances in bacterial exopolysaccharides: from production to biotechnological applications », *Trends Biotechnol.*, vol. 29, n° 8, p. 388-398, août 2011, doi: 10.1016/j.tibtech.2011.03.008.
- [27] C. Barone *et al.*, « Electrical conduction and noise spectroscopy of sodium-alginate gold-covered ultrathin films for flexible green electronics », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, juin 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14030-2.
- [28] R. Gheorghita Puscaselu, A. Lobiuc, M. Dimian, et M. Covasa, « Alginate: From Food Industry to Biomedical Applications and Management of Metabolic Disorders », *Polymers*, vol. 12, n° 10, Art. n° 10, oct. 2020, doi: 10.3390/polym12102417.
- [29] M. A. S. Abourehab *et al.*, « Alginate as a Promising Biopolymer in Drug Delivery and Wound Healing: A Review of the State-of-the-Art », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, n° 16, Art. n° 16, janv. 2022, doi: 10.3390/ijms23169035.
- [30] Q. He, T. Tong, C. Yu, et Q. Wang, « Advances in Algin and Alginate-Hybrid Materials for Drug Delivery and Tissue Engineering », *Mar. Drugs*, vol. 21, n° 1, Art. n° 1, janv. 2023, doi: 10.3390/md21010014.
- [31] W. Y. Chia, D. Y. Ying Tang, K. S. Khoo, A. N. Kay Lup, et K. W. Chew, « Nature's fight against plastic pollution: Algae for plastic biodegradation and bioplastics

- production », *Environ. Sci. Ecotechnology*, vol. 4, p. 100065, oct. 2020, doi: 10.1016/j.es.2020.100065.
- [32] M. A. Castro-Yobal *et al.*, « Evaluation of physicochemical properties of film-based alginate for food packing applications », *E-Polym.*, vol. 21, n° 1, p. 82-95, janv. 2021, doi: 10.1515/epoly-2021-0011.
- [33] A. A. Santana et T. G. Kieckbusch, « Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols », *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 30, n° 4, p. 835-845, déc. 2013, doi: 10.1590/S0104-66322013000400015.
- [34] I. Alves Lopes, L. Coelho Paixão, L. J. Souza Da Silva, A. Almeida Rocha, A. K. D. Barros Filho, et A. Amorim Santana, « Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp », *Carbohydr. Polym.*, vol. 234, p. 115747, avr. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115747.
- [35] D. Dudgeon *et al.*, « Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges », *Biol. Rev.*, vol. 81, n° 2, p. 163-182, mai 2006, doi: 10.1017/S1464793105006950.
- [36] P. MacArtain, C. I. R. Gill, M. Brooks, R. Campbell, et I. R. Rowland, « Nutritional Value of Edible Seaweeds », *Nutr. Rev.*, vol. 65, n° 12, p. 535-543, déc. 2007, doi: 10.1111/j.1753-4887.2007.tb00278.x.
- [37] A. J. Simkin, L. Kapoor, C. G. P. Doss, T. A. Hofmann, T. Lawson, et S. Ramamoorthy, « The role of photosynthesis related pigments in light harvesting, photoprotection and enhancement of photosynthetic yield in planta », *Photosynth. Res.*, vol. 152, n° 1, p. 23-42, avr. 2022, doi: 10.1007/s11120-021-00892-6.
- [38] P. Combarros-Fuertes *et al.*, « Bioactive Components and Antioxidant and Antibacterial Activities of Different Varieties of Honey: A Screening Prior to Clinical Application », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 67, n° 2, p. 688-698, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.jafc.8b05436.
- [39] A. M. H. Al-Rajhi *et al.*, « Anticancer, Anticoagulant, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Thevetia peruviana Latex with Molecular Docking of Antimicrobial and Anticancer Activities », *Molecules*, vol. 27, n° 10, Art. n° 10, janv. 2022, doi: 10.3390/molecules27103165.
- [40] C. Lalli et T. R. Parsons, *Biological Oceanography: An Introduction*. Elsevier, 1997.
- [41] S. A. Keith, A. P. Kerswell, et S. R. Connolly, « Global diversity of marine macroalgae: environmental conditions explain less variation in the tropics », *Glob. Ecol. Biogeogr.*, vol. 23, n° 5, p. 517-529, mai 2014, doi: 10.1111/geb.12132.

- [42] R. B. Searles, « The Strategy of the Red Algal Life History », *Am. Nat.*, vol. 115, n° 1, p. 113-120, janv. 1980, doi: 10.1086/283548.
- [43] A. Gupta, R. Gupta, et R. L. Singh, « Microbes and Environment », in *Principles and Applications of Environmental Biotechnology for a Sustainable Future*, R. L. Singh, Éd., in Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future. , Singapore: Springer, 2017, p. 43-84. doi: 10.1007/978-981-10-1866-4_3.
- [44] D. Edwards *et al.*, « Vegetative and reproductive innovations of early land plants: implications for a unified phylogeny », *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 355, n° 1398, p. 769-793, juin 2000, doi: 10.1098/rstb.2000.0615.
- [45] C. Monniot, F. Monniot, et P. Laboute, *Coral Reef Ascidiens of New Caledonia*. IRD Editions, 1991.
- [46] B. JONES, R. W. RENAUT, et M. R. ROSEN, « Silicified Microbes in a Geyser Mound: The Enigma of Low-Temperature Cyanobacteria in a High-Temperature Setting », *PALAIOS*, vol. 18, n° 2, p. 87-109, avr. 2003, doi: 10.1669/0883-1351(2003)18<87:SMIAGM>2.0.CO;2.
- [47] D. B. Stengel, S. Connan, et Z. A. Popper, « Algal chemodiversity and bioactivity: Sources of natural variability and implications for commercial application », *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, n° 5, p. 483-501, sept. 2011, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.05.016.
- [48] J. Wang et C. Chen, « Biosorbents for heavy metals removal and their future », *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, n° 2, p. 195-226, mars 2009, doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.
- [49] S.-K. Kim, *Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied Phycology*. John Wiley & Sons, 2011.
- [50] N. Takeuchi, S. Kohshima, et K. Seko, « Structure, Formation, and Darkening Process of Albedo-reducing Material (Cryoconite) on a Himalayan Glacier: A Granular Algal Mat Growing on the Glacier », *Arct. Antarct. Alp. Res.*, vol. 33, n° 2, p. 115-122, mai 2001, doi: 10.1080/15230430.2001.12003413.
- [51] G. Ruiz, « Extraction, détermination structurale et valorisation chimique de phycocolloïdes d'algues rouges », These de doctorat, Limoges, 2005. Consulté le: 12 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2005LIMO0032>
- [52] P. R. Bell et A. R. Hemsley, *Green Plants: Their Origin and Diversity*. Cambridge University Press, 2000.
- [53] R. K. Walter, J. K. O'Leary, S. Vitousek, M. Taherkhani, C. Geraghty, et A. Kitajima, « Large-scale erosion driven by intertidal eelgrass loss in an estuarine environment »,

- Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 243, p. 106910, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ecss.2020.106910.
- [54] D. S. Sigman et M. A. B. Brazier, *The Evolution of Protein Structure and Function: A Symposium in Honor of Professor Emil L. Smith*. Elsevier, 2013.
- [55] L. Pereira et J. M. Neto, *Marine Algae: Biodiversity, Taxonomy, Environmental Assessment, and Biotechnology*. CRC Press, 2014.
- [56] S. Pitois, M. H. Jackson, et B. J. B. Wood, « Problems associated with the presence of cyanobacteria in recreational and drinking waters », *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 10, n° 3, p. 203-218, sept. 2000, doi: 10.1080/09603120050127158.
- [57] M. Vitova, K. Bisova, S. Kawano, et V. Zachleder, « Accumulation of energy reserves in algae: From cell cycles to biotechnological applications », *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, n° 6, Part 2, p. 1204-1218, nov. 2015, doi: 10.1016/j.biotechadv.2015.04.012.
- [58] G. Jiao, G. Yu, J. Zhang, et H. S. Ewart, « Chemical Structures and Bioactivities of Sulfated Polysaccharides from Marine Algae », *Mar. Drugs*, vol. 9, n° 2, Art. n° 2, févr. 2011, doi: 10.3390/md9020196.
- [59] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, et R. F. T. Stepto, « Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, n° 11, p. 1985-2007, janv. 2004, doi: 10.1351/pac200476111985.
- [60] W. J. Woelkerling, « Biologie et phylogénie des algues. », *Phycologia*, janv. 2004, doi: 10.2216/i0031-8884-43-1-114.1.
- [61] C. Dawczynski, U. Schäfer, M. Leiterer, et G. Jahreis, « Nutritional and Toxicological Importance of Macro, Trace, and Ultra-Trace Elements in Algae Food Products », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, n° 25, p. 10470-10475, déc. 2007, doi: 10.1021/jf0721500.
- [62] L. A. Lewis et R. M. McCourt, « Green algae and the origin of land plants », *Am. J. Bot.*, vol. 91, n° 10, p. 1535-1556, 2004, doi: 10.3732/ajb.91.10.1535.
- [63] T. B. H. Reusch, « Climate change in the oceans: evolutionary versus phenotypically plastic responses of marine animals and plants », *Evol. Appl.*, vol. 7, n° 1, p. 104-122, 2014, doi: 10.1111/eva.12109.
- [64] E. Pichersky et D. R. Gang, « Genetics and biochemistry of secondary metabolites in plants: an evolutionary perspective », *Trends Plant Sci.*, vol. 5, n° 10, p. 439-445, oct. 2000, doi: 10.1016/S1360-1385(00)01741-6.

- [65] J. S. Baron *et al.*, « Meeting Ecological and Societal Needs for Freshwater », *Ecol. Appl.*, vol. 12, n° 5, p. 1247-1260, 2002, doi: 10.1890/1051-0761(2002)012[1247:MEASNF]2.0.CO;2.
- [66] T. Cai, S. Y. Park, et Y. Li, « Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, p. 360-369, mars 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.030.
- [67] B. Salehi *et al.*, « Current Trends on Seaweeds: Looking at Chemical Composition, Phytopharmacology, and Cosmetic Applications », *Molecules*, vol. 24, n° 22, Art. n° 22, janv. 2019, doi: 10.3390/molecules24224182.
- [68] A. Lovegrove *et al.*, « Role of polysaccharides in food, digestion, and health », *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 57, n° 2, p. 237-253, janv. 2017, doi: 10.1080/10408398.2014.939263.
- [69] D. Mudgil et S. Barak, « Composition, properties and health benefits of indigestible carbohydrate polymers as dietary fiber: A review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 61, p. 1-6, oct. 2013, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.06.044.
- [70] S. Škrovánková, « Chapter 28 - Seaweed Vitamins as Nutraceuticals », in *Advances in Food and Nutrition Research*, vol. 64, S.-K. Kim, Éd., in *Marine Medicinal Foods*, vol. 64., Academic Press, 2011, p. 357-369. doi: 10.1016/B978-0-12-387669-0.00028-4.
- [71] G. Yildiz, Ö. Vatan, S. Çelikler, et Ş. Dere, « Determination of the Phenolic Compounds and Antioxidative Capacity in Red Algae *Gracilaria bursa-pastoris* », *Int. J. Food Prop.*, vol. 14, n° 3, p. 496-502, mars 2011, doi: 10.1080/10942910903256949.
- [72] D. C. Simes, C. S. B. Viegas, N. Araújo, et C. Marreiros, « Vitamin K as a Diet Supplement with Impact in Human Health: Current Evidence in Age-Related Diseases », *Nutrients*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/nu12010138.
- [73] M. Barbosa, P. Valentão, et P. B. Andrade, « Bioactive Compounds from Macroalgae in the New Millennium: Implications for Neurodegenerative Diseases », *Mar. Drugs*, vol. 12, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.3390/md12094934.
- [74] I. A. Guschina et J. L. Harwood, « Algal lipids and effect of the environment on their biochemistry », in *Lipids in Aquatic Ecosystems*, M. Kainz, M. T. Brett, et M. T. Arts, Éd., New York, NY: Springer, 2009, p. 1-24. doi: 10.1007/978-0-387-89366-2_1.
- [75] S. Singh, B. N. Kate, et U. C. Banerjee, « Bioactive Compounds from Cyanobacteria and Microalgae: An Overview », *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, n° 3, p. 73-95, janv. 2005, doi: 10.1080/07388550500248498.

- [76] I. Levy, C. Maxim, et M. Friedlander, « Fatty Acid Distribution Among Some Red Algal Macrophytes1 », *J. Phycol.*, vol. 28, n° 3, p. 299-304, 1992, doi: 10.1111/j.0022-3646.1992.00299.x.
- [77] N. Bouzidi *et al.*, « Determination of total sterols in brown algae by Fourier transform infrared spectroscopy », *Anal. Chim. Acta*, vol. 616, n° 2, p. 185-189, juin 2008, doi: 10.1016/j.aca.2008.04.028.
- [78] S. Polat et Yesim Ozogul, « Biochemical composition of some red and brown macroalgae from the Northeastern Mediterranean Sea », *Int. J. Food Sci. Nutr.*, vol. 59, n° 7-8, p. 566-572, janv. 2008, doi: 10.1080/09637480701446524.
- [79] H. Yaich *et al.*, « Chemical composition and functional properties of dietary fibre extracted by Englyst and Prosky methods from the alga *Ulva lactuca* collected in Tunisia », *Algal Res.*, vol. 9, p. 65-73, mai 2015, doi: 10.1016/j.algal.2015.02.017.
- [80] N. Andreakis et B. Schaffelke, « Invasive Marine Seaweeds: Pest or Prize? », in *Seaweed Biology: Novel Insights into Ecophysiology, Ecology and Utilization*, C. Wiencke et K. Bischof, Éd., in Ecological Studies. , Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, p. 235-262. doi: 10.1007/978-3-642-28451-9_12.
- [81] S. Kraan, « Algal Polysaccharides, Novel Applications and Outlook », in *Carbohydrates - Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology*, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/51572.
- [82] V. Stiger-Pouvreau, N. Bourgougnon, et E. Deslandes, « Chapter 8 - Carbohydrates From Seaweeds », in *Seaweed in Health and Disease Prevention*, J. Fleurence et I. Levine, Éd., San Diego: Academic Press, 2016, p. 223-274. doi: 10.1016/B978-0-12-802772-1.00008-7.
- [83] S. L. Holdt et S. Kraan, « Bioactive compounds in seaweed: functional food applications and legislation », *J. Appl. Phycol.*, vol. 23, n° 3, p. 543-597, juin 2011, doi: 10.1007/s10811-010-9632-5.
- [84] K. Senthilkumar, P. Manivasagan, J. Venkatesan, et S.-K. Kim, « Brown seaweed fucoidan: Biological activity and apoptosis, growth signaling mechanism in cancer », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 60, p. 366-374, sept. 2013, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.06.030.
- [85] T. G. Lewy, J. M. Grabowski, et M. E. Bloom, « BiP: Master Regulator of the Unfolded Protein Response and Crucial Factor in Flavivirus Biology », *Yale J. Biol. Med.*, vol. 90, n° 2, p. 291-300, juin 2017.
- [86] D. P. Clark et N. J. Pazdernik, *Molecular Biology*. Elsevier, 2012.

- [87] B. Tinland, B. Hohn, et H. Puchta, « Agrobacterium tumefaciens transfers single-stranded transferred DNA (T-DNA) into the plant cell nucleus. », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 91, n° 17, p. 8000-8004, août 1994, doi: 10.1073/pnas.91.17.8000.
- [88] A. Lazcano, R. Guerrero, L. Margulis, et J. Oró, « The evolutionary transition from RNA to DNA in early cells », *J. Mol. Evol.*, vol. 27, n° 4, p. 283-290, août 1988, doi: 10.1007/BF02101189.
- [89] G. Witzany, « Noncoding RNAs: Persistent Viral Agents as Modular Tools for Cellular Needs », *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 1178, n° 1, p. 244-267, 2009, doi: 10.1111/j.1749-6632.2009.04989.x.
- [90] A. ElMekawy, H. M. Hegab, K. Vanbroekhoven, et D. Pant, « Techno-productive potential of photosynthetic microbial fuel cells through different configurations », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, p. 617-627, nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.116.
- [91] K. A. Solhaug, P. Larsson, et Y. Gauslaa, « Light screening in lichen cortices can be quantified by chlorophyll fluorescence techniques for both reflecting and absorbing pigments », *Planta*, vol. 231, n° 5, p. 1003-1011, avr. 2010, doi: 10.1007/s00425-010-1103-3.
- [92] H. Hashimoto, Y. Sugai, C. Uragami, A. T. Gardiner, et R. J. Cogdell, « Natural and artificial light-harvesting systems utilizing the functions of carotenoids », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, p. 46-70, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.07.004.
- [93] E. Uribe *et al.*, « Effect of drying methods on bioactive compounds, nutritional, antioxidant, and antidiabetic potential of brown alga *Durvillaea antarctica* », *Dry. Technol.*, vol. 38, n° 14, p. 1915-1928, oct. 2020, doi: 10.1080/07373937.2019.1679830.
- [94] H. Paliwal, S. Goyal, S. Singla, et S. Daksh, « Pigments from natural sources: An overview », 2016.
- [95] J. Dagnino-Leone *et al.*, « Phycobiliproteins: Structural aspects, functional characteristics, and biotechnological perspectives », *Comput. Struct. Biotechnol. J.*, vol. 20, p. 1506-1527, janv. 2022, doi: 10.1016/j.csbj.2022.02.016.
- [96] M. C. L. Vilchis, « Cryptophyte: Biology, Culture, and Biotechnological Applications », in *Progress in Microalgae Research - A Path for Shaping Sustainable Futures*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.107009.

- [97] M. Chomel *et al.*, « Plant secondary metabolites: a key driver of litter decomposition and soil nutrient cycling », *J. Ecol.*, vol. 104, n° 6, p. 1527-1541, 2016, doi: 10.1111/1365-2745.12644.
- [98] N. Balasundram, K. Sundram, et S. Samman, « Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses », *Food Chem.*, vol. 99, n° 1, p. 191-203, janv. 2006, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.07.042.
- [99] Y. Freile-Pelegrín et D. Robledo, « Bioactive Phenolic Compounds from Algae », in *Bioactive Compounds from Marine Foods*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, p. 113-129. doi: 10.1002/9781118412893.ch6.
- [100] L. Onofrejevá *et al.*, « Bioactive phenols in algae: The application of pressurized-liquid and solid-phase extraction techniques », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 51, n° 2, p. 464-470, janv. 2010, doi: 10.1016/j.jpba.2009.03.027.
- [101] R. Akula et G. A. Ravishankar, « Influence of abiotic stress signals on secondary metabolites in plants », *Plant Signal. Behav.*, vol. 6, n° 11, p. 1720-1731, nov. 2011, doi: 10.4161/psb.6.11.17613.
- [102] O. Vicente et M. Boscaiu, « Flavonoids: Antioxidant Compounds for Plant Defence... and for a Healthy Human Diet », *Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj-Napoca*, vol. 46, n° 1, Art. n° 1, janv. 2018, doi: 10.15835/nbha46110992.
- [103] O. Deveoğlu et R. Karadağ, « A Review on the Flavonoids – A Dye Source », *Int. J. Adv. Eng. Pure Sci.*, vol. 31, n° 3, Art. n° 3, sept. 2019, doi: 10.7240/jeps.476514.
- [104] K. A. Burnham, R. J. Nowicki, E. R. Hall, J. Pi, et H. N. Page, « Effects of ocean acidification on the performance and interaction of fleshy macroalgae and a grazing sea urchin », *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, vol. 547, p. 151662, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jembe.2021.151662.
- [105] J. S. Craigie, « Seaweed extract stimuli in plant science and agriculture », *J. Appl. Phycol.*, vol. 23, n° 3, p. 371-393, juin 2011, doi: 10.1007/s10811-010-9560-4.
- [106] W. Yan, M. Shi, C. Dong, L. Liu, et C. Gao, « Applications of tannic acid in membrane technologies: A review », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 284, p. 102267, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cis.2020.102267.
- [107] H. R. B. Raghavendran, A. Sathivel, et S. Rekha, « 12 - Gastric and hepatic protective effects of algal components », in *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*, H. Domínguez, Éd., in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. , Woodhead Publishing, 2013, p. 416-452. doi: 10.1533/9780857098689.2.416.

- [108] A. Crozier, M. N. Clifford, et H. Ashihara, *Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet*. John Wiley & Sons, 2008.
- [109] P. W. Hartzfeld, R. Forkner, M. D. Hunter, et A. E. Hagerman, « Determination of Hydrolyzable Tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after Reaction with Potassium Iodate », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n° 7, p. 1785-1790, mars 2002, doi: 10.1021/jf0111155.
- [110] R. Zhang, J. J. Richardson, A. F. Masters, et T. Maschmeyer, « Removal of Pb²⁺ from Water Using Sustainable Brown Seaweed Phlorotannins », *Langmuir*, vol. 38, n° 27, p. 8324-8333, juill. 2022, doi: 10.1021/acs.langmuir.2c00849.
- [111] N. Sithranga Boopathy et K. Kathiresan, « Anticancer Drugs from Marine Flora: An Overview », *J. Oncol.*, vol. 2010, p. e214186, févr. 2011, doi: 10.1155/2010/214186.
- [112] K. C. Güven, A. Percot, et E. Sezik, « Alkaloids in Marine Algae », *Mar. Drugs*, vol. 8, n° 2, Art. n° 2, févr. 2010, doi: 10.3390/md8020269.
- [113] M. Herrero, J. A. Mendiola, M. Plaza, et E. Ibañez, « Screening for Bioactive Compounds from Algae », in *Advanced Biofuels and Bioproducts*, J. W. Lee, Éd., New York, NY: Springer, 2013, p. 833-872. doi: 10.1007/978-1-4614-3348-4_35.
- [114] I. Michalak et K. Chojnacka, « Algae as production systems of bioactive compounds », *Eng. Life Sci.*, vol. 15, n° 2, p. 160-176, 2015, doi: 10.1002/elsc.201400191.
- [115] G. Kavooosi, M. Derakhshan, M. Salehi, et L. Rahmati, « Microencapsulation of zataria essential oil in agar, alginate and carrageenan », *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 45, p. 418-425, févr. 2018, doi: 10.1016/j.ifset.2017.12.010.
- [116] B. Valdez, *Food Industrial Processes: Methods and Equipment*. BoD – Books on Demand, 2012.
- [117] Y. Qin, « 7 - Seaweed Hydrocolloids as Thickening, Gelling, and Emulsifying Agents in Functional Food Products », in *Bioactive Seaweeds for Food Applications*, Y. Qin, Éd., Academic Press, 2018, p. 135-152. doi: 10.1016/B978-0-12-813312-5.00007-8.
- [118] A. Lähteenmäki-Uutela, M. Rahikainen, A. Lonkila, et B. Yang, « Alternative proteins and EU food law », *Food Control*, vol. 130, p. 108336, déc. 2021, doi: 10.1016/j.foodcont.2021.108336.
- [119] M. S. Monteiro, J. Sloth, S. Holdt, et M. Hansen, « Analysis and Risk Assessment of Seaweed », *EFSA J.*, vol. 17, p. e170915, sept. 2019, doi: 10.2903/j.efsa.2019.e170915.
- [120] M. Patriarca *et al.*, « Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 37, n° 3, p. 410-473, 2022, doi: 10.1039/D2JA90005J.

- [121] F. A. Ansari, A. Guldhe, S. K. Gupta, I. Rawat, et F. Bux, « Improving the feasibility of aquaculture feed by using microalgae », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, n° 32, p. 43234-43257, août 2021, doi: 10.1007/s11356-021-14989-x.
- [122] A. Mooney, « Stability of essential nutrients in pet food manufacturing and storage », Thesis, Kansas State University, 2016. Consulté le: 6 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://krex.k-state.edu/handle/2097/32683>
- [123] L. Pereira, « Seaweeds as Source of Bioactive Substances and Skin Care Therapy—Cosmeceuticals, Algotherapy, and Thalassotherapy », *Cosmetics*, vol. 5, n° 4, Art. n° 4, déc. 2018, doi: 10.3390/cosmetics5040068.
- [124] N. B. Romes, R. Abdul Wahab, et M. Abdul Hamid, « The role of bioactive phytoconstituents-loaded nanoemulsions for skin improvement: a review », *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, vol. 35, n° 1, p. 711-730, janv. 2021, doi: 10.1080/13102818.2021.1915869.
- [125] R. R. Korać et K. M. Khambholja, « Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation », *Pharmacogn. Rev.*, vol. 5, n° 10, p. 164-173, 2011, doi: 10.4103/0973-7847.91114.
- [126] W. A. J. P. Wijesinghe et Y.-J. Jeon, « Biological activities and potential cosmeceutical applications of bioactive components from brown seaweeds: a review », *Phytochem. Rev.*, vol. 10, n° 3, p. 431-443, sept. 2011, doi: 10.1007/s11101-011-9214-4.
- [127] I. Dini et S. Laneri, « Nutricosmetics: A brief overview », *Phytother. Res.*, vol. 33, n° 12, p. 3054-3063, 2019, doi: 10.1002/ptr.6494.
- [128] L. C. Cefali, J. A. Ataide, P. Moriel, M. A. Foglio, et P. G. Mazzola, « Plant-based active photoprotectants for sunscreens », *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 38, n° 4, p. 346-353, 2016, doi: 10.1111/ics.12316.
- [129] S. Zeppieri, *Asian Foods for Longevity: Secret to Glowing Skin*. Susan Zeppieri, 2022.
- [130] S. Dayana Priyadharshini, P. Suresh Babu, S. Manikandan, R. Subbaiya, M. Govarathanan, et N. Karmegam, « Phycoremediation of wastewater for pollutant removal: A green approach to environmental protection and long-term remediation », *Environ. Pollut.*, vol. 290, p. 117989, déc. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117989.
- [131] C. L. Atkinson, C. C. Vaughn, K. J. Forshay, et J. T. Cooper, « Aggregated filter-feeding consumers alter nutrient limitation: consequences for ecosystem and community dynamics », *Ecology*, vol. 94, n° 6, p. 1359-1369, 2013, doi: 10.1890/12-1531.1.
- [132] H. Zhang, X. Yuan, T. Xiong, H. Wang, et L. Jiang, « Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: Influence factors, mechanisms and

- evaluation methods », *Chem. Eng. J.*, vol. 398, p. 125657, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125657.
- [133] O. Ogunkunle et N. A. Ahmed, « Overview of Biodiesel Combustion in Mitigating the Adverse Impacts of Engine Emissions on the Sustainable Human–Environment Scenario », *Sustainability*, vol. 13, n° 10, Art. n° 10, janv. 2021, doi: 10.3390/su13105465.
- [134] A. K. Vuppaladadiyam, P. Prinsen, A. Raheem, R. Luque, et M. Zhao, « Microalgae cultivation and metabolites production: a comprehensive review », *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 12, n° 2, p. 304-324, 2018, doi: 10.1002/bbb.1864.
- [135] G. Dwivedi, S. Jain, et M. P. Sharma, « Impact analysis of biodiesel on engine performance—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 9, p. 4633-4641, déc. 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.07.089.
- [136] Sk. Y. A. Siddiki *et al.*, « Microalgae biomass as a sustainable source for biofuel, biochemical and biobased value-added products: An integrated biorefinery concept », *Fuel*, vol. 307, p. 121782, janv. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121782.
- [137] S. Pan, J. Jeevanandam, et M. K. Danquah, « Benefits of Algal Extracts in Sustainable Agriculture », in *Grand Challenges in Algae Biotechnology*, A. Hallmann et P. H. Rampelotto, Éd., in *Grand Challenges in Biology and Biotechnology.*, Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 501-534. doi: 10.1007/978-3-030-25233-5_14.
- [138] P. Baweja, S. Kumar, et G. Kumar, « Organic Fertilizer from Algae: A Novel Approach Towards Sustainable Agriculture », in *Biofertilizers for Sustainable Agriculture and Environment*, B. Giri, R. Prasad, Q.-S. Wu, et A. Varma, Éd., in *Soil Biology.*, Cham: Springer International Publishing, 2019, p. 353-370. doi: 10.1007/978-3-030-18933-4_16.
- [139] B. Hamid *et al.*, « Bacterial Plant Biostimulants: A Sustainable Way towards Improving Growth, Productivity, and Health of Crops », *Sustainability*, vol. 13, n° 5, Art. n° 5, janv. 2021, doi: 10.3390/su13052856.
- [140] E. E. Ammar *et al.*, « Algae as Bio-fertilizers: Between current situation and future prospective », *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 29, n° 5, p. 3083-3096, mai 2022, doi: 10.1016/j.sjbs.2022.03.020.
- [141] L. Cullen-Unsworth et R. Unsworth, « Seagrass Meadows, Ecosystem Services, and Sustainability », *Environ. Sci. Policy Sustain. Dev.*, vol. 55, n° 3, p. 14-28, mai 2013, doi: 10.1080/00139157.2013.785864.

- [142] E. Daneshvar, R. J. Wicker, P.-L. Show, et A. Bhatnagar, « Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO₂ biofixation and biomass valorization – A review », *Chem. Eng. J.*, vol. 427, p. 130884, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.130884.
- [143] P. Smith *et al.*, « How do we best synergize climate mitigation actions to co-benefit biodiversity? », *Glob. Change Biol.*, vol. 28, n° 8, p. 2555-2577, 2022, doi: 10.1111/gcb.16056.
- [144] B. P. Mooney, « The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics », *Biochem. J.*, vol. 418, n° 2, p. 219-232, févr. 2009, doi: 10.1042/BJ20081769.
- [145] B.-T. Dang *et al.*, « Current application of algae derivatives for bioplastic production: A review », *Bioresour. Technol.*, vol. 347, p. 126698, mars 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.126698.
- [146] A. Nandakumar, J.-A. Chuah, et K. Sudesh, « Bioplastics: A boon or bane? », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 147, p. 111237, sept. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111237.
- [147] V. K. Thakur, *Biomass-based Biocomposites*. Smithers Rapra, 2013.
- [148] E. H. Nafea, A. M. Poole-Warren L. A., et P. J. Martens, « Immunoisolating semi-permeable membranes for cell encapsulation: Focus on hydrogels », *J. Controlled Release*, vol. 154, n° 2, p. 110-122, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jconrel.2011.04.022.
- [149] F. M. AL-Oqla, M. H. Alaaeddin, M. E. Hoque, et V. K. Thakur, « Biopolymers and Biomimetic Materials in Medical and Electronic-Related Applications for Environment–Health–Development Nexus: Systematic Review », *J. Bionic Eng.*, vol. 19, n° 6, p. 1562-1577, nov. 2022, doi: 10.1007/s42235-022-00240-x.
- [150] I. Vroman et L. Tighzert, « Biodegradable Polymers », *Materials*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, juin 2009, doi: 10.3390/ma2020307.
- [151] S. Kabasci, « Bio-Based Plastics – Introduction », in *Bio-Based Plastics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, p. 1-7. doi: 10.1002/9781118676646.ch1.
- [152] I. Kyrikou et D. Briassoulis, « Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 15, n° 2, p. 125-150, avr. 2007, doi: 10.1007/s10924-007-0053-8.
- [153] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, et S. P. Singh, « Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview », *Macromol. Biosci.*, vol. 7, n° 3, p. 255-277, 2007, doi: 10.1002/mabi.200600168.
- [154] K. Sudesh et T. Iwata, « Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics », *CLEAN – Soil Air Water*, vol. 36, n° 5-6, p. 433-442, 2008, doi: 10.1002/clen.200700183.

- [155] N. Jabeen, I. Majid, et G. A. Nayik, « Bioplastics and food packaging: A review », *Cogent Food Agric.*, vol. 1, n° 1, p. 1117749, déc. 2015, doi: 10.1080/23311932.2015.1117749.
- [156] T. Mukherjee et N. Kao, « PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, n° 3, p. 714-725, sept. 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0320-6.
- [157] R. Chamy, *Biodegradation: Life of Science*. BoD – Books on Demand, 2013.
- [158] N. Gontard *et al.*, « A research challenge vision regarding management of agricultural waste in a circular bio-based economy », *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 6, p. 614-654, mars 2018, doi: 10.1080/10643389.2018.1471957.
- [159] S. Raza, J. Zhang, I. Ali, X. Li, et C. Liu, « Recent trends in the development of biomass-based polymers from renewable resources and their environmental applications », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 115, p. 293-303, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.10.013.
- [160] E. Hernández-García, M. Vargas, C. González-Martínez, et A. Chiralt, « Biodegradable Antimicrobial Films for Food Packaging: Effect of Antimicrobials on Degradation », *Foods*, vol. 10, n° 6, Art. n° 6, juin 2021, doi: 10.3390/foods10061256.
- [161] R. Karande, V. Abitha, A. Rane, et R. Mishra, « PREPARATION OF POLYLACTIDE FROM SYNTHESIZED LACTIC ACID AND EFFECT OF REACTION PARAMETERS ON CONVERSION », *Sci. Adv. Publ. 0976-1446*, vol. 12, p. 1-37, nov. 2015, doi: 10.18642/jmseat_7100121546.
- [162] T. V. Shah et D. V. Vasava, « A glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications », *E-Polym.*, vol. 19, n° 1, p. 385-410, janv. 2019, doi: 10.1515/epoly-2019-0041.
- [163] H. Nakajima, P. Dijkstra, et K. Loos, « The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that are Upgraded from Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed », *Polymers*, vol. 9, n° 10, Art. n° 10, oct. 2017, doi: 10.3390/polym9100523.
- [164] T. Rosen, I. Goldberg, V. Venditto, et M. Kol, « Tailor-Made Stereoblock Copolymers of Poly(lactic acid) by a Truly Living Polymerization Catalyst », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 37, p. 12041-12044, sept. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b07287.
- [165] B. H. Tan, J. K. Muiruri, Z. Li, et C. He, « Recent Progress in Using Stereocomplexation for Enhancement of Thermal and Mechanical Property of Polylactide », *ACS Sustain.*

- Chem. Eng.*, vol. 4, n° 10, p. 5370-5391, oct. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01713.
- [166] Z. Xiong *et al.*, « The properties of poly(lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride », *Carbohydr. Polym.*, vol. 95, n° 1, p. 77-84, juin 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.02.054.
- [167] J. Y. Chee, S. Yoga, N.-S. Lau, S. Ling, R. Abed, et K. Sudesh, « Bacterially produced polyhydroxyalkanoate (PHA): Converting renewable resources into bioplastic », in *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, vol. 2, 2010, p. 1395-1404.
- [168] J.-W. Rhim, « Potential Use of Biopolymer-based Nanocomposite Films in Food Packaging Applications », *Food Sci. Biotechnol.*, vol. 16, n° 5, p. 691-709, oct. 2007.
- [169] V. m. Hernandez-Izquierdo et J. m. Krochta, « Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation—A Review », *J. Food Sci.*, vol. 73, n° 2, p. R30-R39, 2008, doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x.
- [170] A. Shahbaz, N. Hussain, M. A. R. Basra, et M. Bilal, « Polysaccharides-Based Nano-Hybrid Biomaterial Platforms for Tissue Engineering, Drug Delivery, and Food Packaging Applications », *Starch - Stärke*, vol. 74, n° 7-8, p. 2200023, 2022, doi: 10.1002/star.202200023.
- [171] I. Vroman et L. Tighzert, « Biodegradable Polymers », *Materials*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, juin 2009, doi: 10.3390/ma2020307.
- [172] S. Farah, D. G. Anderson, et R. Langer, « Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review », *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, p. 367-392, déc. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [173] M. Barletta *et al.*, « Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 132, p. 101579, sept. 2022, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101579.
- [174] G.-X. Wang, D. Huang, J.-H. Ji, C. Völker, et F. R. Wurm, « Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution », *Adv. Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 2001121, 2021, doi: 10.1002/advs.202001121.
- [175] J. George, M. S. Sreekala, et S. Thomas, « A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, n° 9, p. 1471-1485, 2001, doi: 10.1002/pen.10846.
- [176] A. Nandakumar, J.-A. Chuah, et K. Sudesh, « Bioplastics: A boon or bane? », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 147, p. 111237, sept. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111237.

- [177] R. Shogren, D. Wood, W. Orts, et G. Glenn, « Plant-based materials and transitioning to a circular economy », *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 19, p. 194-215, juill. 2019, doi: 10.1016/j.spc.2019.04.007.
- [178] S. Pathak, C. Sneha, et B. Mathew, « Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges », *J. Polym. Biopolym. Chem.*, vol. 2, p. 84-90, janv. 2014.
- [179] G. E. Luckachan et C. K. S. Pillai, « Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, n° 3, p. 637-676, sept. 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- [180] S. Kraan, « Algal Polysaccharides, Novel Applications and Outlook », in *Carbohydrates - Comprehensive Studies on Glycobiology and Glycotechnology*, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/51572.
- [181] P. A. Sandford et J. Baird, « 7 - Industrial Utilization of Polysaccharides », in *The Polysaccharides*, G. O. Aspinall, Éd., Academic Press, 1983, p. 411-490. doi: 10.1016/B978-0-12-065602-8.50012-1.
- [182] M. Fertah, A. Belfkira, E. montassir Dahmane, M. Taourirte, et F. Brouillette, « Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan Laminaria digitata brown seaweed », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, p. S3707-S3714, mai 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.05.003.
- [183] S. R. Dalal, M. H. Hussein, N. E.-A. El-Naggar, S. I. Mostafa, et S. A. Shaaban-Dessuuki, « Characterization of alginate extracted from Sargassum latifolium and its use in Chlorella vulgaris growth promotion and riboflavin drug delivery », *Sci. Rep.*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, août 2021, doi: 10.1038/s41598-021-96202-0.
- [184] B. Trica *et al.*, « Extraction and Characterization of Alginate from an Edible Brown Seaweed (*Cystoseira barbata*) Harvested in the Romanian Black Sea », *Mar. Drugs*, vol. 17, n° 7, Art. n° 7, juill. 2019, doi: 10.3390/md17070405.
- [185] P. Vauchel, R. Kaas, A. Arhaliass, R. Baron, et J. Legrand, « A New Process for Extracting Alginates from Laminaria digitata: Reactive Extrusion », *Food Bioprocess Technol.*, vol. 1, n° 3, p. 297-300, sept. 2008, doi: 10.1007/s11947-008-0082-x.
- [186] D. J. Wedlock et B. A. Fasihuddin, « Effect of formaldehyde pre-treatment on the intrinsic viscosity of alginate from various brown seaweeds », *Food Hydrocoll.*, vol. 4, n° 1, p. 41-47, avr. 1990, doi: 10.1016/S0268-005X(09)80326-3.
- [187] M. A. Fawzy et M. Gomaa, « Optimization of citric acid treatment for the sequential extraction of fucoidan and alginate from Sargassum latifolium and their potential

- antioxidant and Fe(III) chelation properties », *J. Appl. Phycol.*, vol. 33, n° 4, p. 2523-2535, août 2021, doi: 10.1007/s10811-021-02453-9.
- [188] M. Janarthanan et M. Senthil Kumar, « Extraction of alginate from brown seaweeds and evolution of bioactive alginate film coated textile fabrics for wound healing application », *J. Ind. Text.*, vol. 49, n° 3, p. 328-351, sept. 2019, doi: 10.1177/1528083718783331.
- [189] D. Leal, B. Matsuhira, M. Rossi, et F. Caruso, « FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds », *Carbohydr. Res.*, vol. 343, n° 2, p. 308-316, févr. 2008, doi: 10.1016/j.carres.2007.10.016.
- [190] C. Bertagnolli, A. P. D. M. Espindola, S. J. Kleinübing, L. Tasic, et M. G. C. D. Silva, « *Sargassum filipendula* alginate from Brazil: Seasonal influence and characteristics », *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, p. 619-623, oct. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.024.
- [191] C. Peteiro, « Alginate Production from Marine Macroalgae, with Emphasis on Kelp Farming », in *Alginates and Their Biomedical Applications*, B. H. A. Rehm et M. F. Moradali, Éd., in Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. , Singapore: Springer, 2018, p. 27-66. doi: 10.1007/978-981-10-6910-9_2.
- [192] G. Hernández-carmona, D. J. McHugh, D. L. Arvizu-Higuera, et Y. E. Rodríguez-montesinos, « Pilot plant scale extraction of alginate from *Macrocystis pyrifera*. 1. Effect of pre-extraction treatments on yield and quality of alginate », *J. Appl. Phycol.*, vol. 10, n° 6, p. 507-513, déc. 1998, doi: 10.1023/A:1008004311876.
- [193] S. Sugiono et D. Ferdiansyah, « Biorefinery Sequential Extraction of Alginate by Conventional and Hydrothermal Fucoïdan from the Brown Alga, *Sargassum cristaeifolium* », *Biosci. Biotechnol. Res. Commun.*, vol. 12, p. 894-903, déc. 2019, doi: 10.21786/bbrc/12.4/9.
- [194] G. Giyatmi, H. E. Irianto, B. Anggoro, Nurhayati, et D. Fransiska, « Use of basil leaf ethanol extract in alginate base edible film », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1933, n° 1, p. 012001, juin 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1933/1/012001.
- [195] T. A. Davis, M. Ramirez, A. Mucci, et B. Larsen, « Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. », *J. Appl. Phycol.*, vol. 16, n° 4, p. 275-284, août 2004, doi: 10.1023/B:JAPH.0000047779.31105.ec.
- [196] Y. Guo et S. Zhang, « New extraction technology and characterization of sodium alginate », *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 474, n° 5, p. 052092, avr. 2020, doi: 10.1088/1755-1315/474/5/052092.

- [197] L. Youssouf *et al.*, « Ultrasound-assisted extraction and structural characterization by NMR of alginates and carrageenans from seaweeds », *Carbohydr. Polym.*, vol. 166, p. 55-63, juin 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.01.041.
- [198] C. G. Gomez, M. V. Pérez Lambrecht, J. E. Lozano, M. Rinaudo, et M. A. Villar, « Influence of the extraction–purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*) », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 44, n° 4, p. 365-371, mai 2009, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2009.02.005.
- [199] H. Zhang, J. Cheng, et Q. Ao, « Preparation of Alginate-Based Biomaterials and Their Applications in Biomedicine », *Mar. Drugs*, vol. 19, n° 5, Art. n° 5, mai 2021, doi: 10.3390/md19050264.
- [200] G. Hernández-Carmona, Y. Freile-Pelegrín, et E. Hernández-Garibay, « 14 - Conventional and alternative technologies for the extraction of algal polysaccharides », in *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*, H. Domínguez, Éd., in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. , Woodhead Publishing, 2013, p. 475-516. doi: 10.1533/9780857098689.3.475.
- [201] I. D. Hay, Z. U. Rehman, M. F. Moradali, Y. Wang, et B. H. A. Rehm, « Microbial alginate production, modification and its applications », *Microb. Biotechnol.*, vol. 6, n° 6, p. 637-650, 2013, doi: 10.1111/1751-7915.12076.
- [202] A. C. Hernández-González, L. Téllez-Jurado, et L. M. Rodríguez-Lorenzo, « Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to bioprinting: A review », *Carbohydr. Polym.*, vol. 229, p. 115514, févr. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115514.
- [203] F. Abasalizadeh *et al.*, « Alginate-based hydrogels as drug delivery vehicles in cancer treatment and their applications in wound dressing and 3D bioprinting », *J. Biol. Eng.*, vol. 14, n° 1, p. 8, mars 2020, doi: 10.1186/s13036-020-0227-7.
- [204] P. C. Nath, S. Debnath, K. Sridhar, B. S. Inbaraj, P. K. Nayak, et M. Sharma, « A Comprehensive Review of Food Hydrogels: Principles, Formation Mechanisms, Microstructure, and Its Applications », *Gels*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, janv. 2023, doi: 10.3390/gels9010001.
- [205] R. Abka-khajouei, L. Tounsi, N. Shahabi, A. K. Patel, S. Abdelkafi, et P. Michaud, « Structures, Properties and Applications of Alginates », *Mar. Drugs*, vol. 20, n° 6, Art. n° 6, juin 2022, doi: 10.3390/md20060364.
- [206] M. A. A. Rao, *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 2010.

- [207] K. I. Draget, « 29 - Alginates », in *Handbook of Hydrocolloids (Second Edition)*, G. O. Phillips et P. A. Williams, Éd., in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. , Woodhead Publishing, 2009, p. 807-828. doi: 10.1533/9781845695873.807.
- [208] K. Y. Lee et D. J. Mooney, « Alginate: Properties and biomedical applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 106-126, janv. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003.
- [209] H. Wang *et al.*, « Effect of calcium ions on rheological properties and structure of Lycium barbarum L. polysaccharide and its gelation mechanism », *Food Hydrocoll.*, vol. 122, p. 107079, janv. 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.107079.
- [210] T. A. Davis, F. Llanes, B. Volesky, et A. Mucci, « Metal Selectivity of Sargassum spp. and Their Alginates in Relation to Their α -L-Guluronic Acid Content and Conformation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 2, p. 261-267, janv. 2003, doi: 10.1021/es025781d.
- [211] I. Donati et S. Paoletti, « Material Properties of Alginates », in *Alginates: Biology and Applications*, B. H. A. Rehm, Éd., in Microbiology Monographs. , Berlin, Heidelberg: Springer, 2009, p. 1-53. doi: 10.1007/978-3-540-92679-5_1.
- [212] M. S. Nair, M. Tomar, S. Punia, W. Kukula-Koch, et M. Kumar, « Enhancing the functionality of chitosan- and alginate-based active edible coatings/films for the preservation of fruits and vegetables: A review », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 164, p. 304-320, déc. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.083.
- [213] A. Mignon *et al.*, « Alginate biopolymers: Counteracting the impact of superabsorbent polymers on mortar strength », *Constr. Build. Mater.*, vol. 110, p. 169-174, mai 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.033.
- [214] N. Rescignano *et al.*, « Use of alginate, chitosan and cellulose nanocrystals as emulsion stabilizers in the synthesis of biodegradable polymeric nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 445, p. 31-39, mai 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2014.12.032.
- [215] J. f Mano *et al.*, « Natural origin biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine: present status and some moving trends », *J. R. Soc. Interface*, vol. 4, n° 17, p. 999-1030, avr. 2007, doi: 10.1098/rsif.2007.0220.
- [216] Z. Wu, L. Guo, S. Qin, et C. Li, « Encapsulation of *R. planticola* Rs-2 from alginate-starch-bentonite and its controlled release and swelling behavior under simulated soil conditions », *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 39, n° 2, p. 317-327, févr. 2012, doi: 10.1007/s10295-011-1028-2.

- [217] C. Mukherjee *et al.*, « Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects », *Eur. Polym. J.*, vol. 192, p. 112068, juin 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112068.
- [218] K. Y. Lee et D. J. Mooney, « Alginate: Properties and biomedical applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 106-126, janv. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003.
- [219] Y. Tomizawa, M. Komori, K. Takada, H. Nishida, M. Endo, et H. Koyanagi, « IN VIVO EVALUATION OF COLLAGEN HEMOSTATS: BIOCOMPATIBILITY AND RESORPTION », *ASAIO J.*, vol. 47, n° 2, p. 174, avr. 2001.
- [220] S. Utech et A. R. Boccaccini, « A review of hydrogel-based composites for biomedical applications: enhancement of hydrogel properties by addition of rigid inorganic fillers », *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 1, p. 271-310, janv. 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9382-5.
- [221] R. Gheorghita Puscaselu, A. Lobiuc, M. Dimian, et M. Covasa, « Alginate: From Food Industry to Biomedical Applications and Management of Metabolic Disorders », *Polymers*, vol. 12, n° 10, Art. n° 10, oct. 2020, doi: 10.3390/polym12102417.
- [222] M. Hashemi et F. Kalalinia, « Application of encapsulation technology in stem cell therapy », *Life Sci.*, vol. 143, p. 139-146, déc. 2015, doi: 10.1016/j.lfs.2015.11.007.
- [223] G. Choe, J. Park, H. Park, et J. Y. Lee, « Hydrogel Biomaterials for Stem Cell Microencapsulation », *Polymers*, vol. 10, n° 9, Art. n° 9, sept. 2018, doi: 10.3390/polym10090997.
- [224] K. Adamiak et A. Sionkowska, « State of Innovation in Alginate-Based Materials », *Mar. Drugs*, vol. 21, n° 6, Art. n° 6, juin 2023, doi: 10.3390/md21060353.
- [225] V. Đorđević *et al.*, « Encapsulation Technologies for Food Industry », in *Emerging and Traditional Technologies for Safe, Healthy and Quality Food*, V. Nedović, P. Raspor, J. Lević, V. Tumbas Šaponjac, et G. V. Barbosa-Cánovas, Éd., in Food Engineering Series, Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 329-382. doi: 10.1007/978-3-319-24040-4_18.
- [226] T. Ramdhan, S. H. Ching, S. Prakash, et B. Bhandari, « Physical and mechanical properties of alginate based composite gels », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 106, p. 150-159, déc. 2020, doi: 10.1016/j.tifs.2020.10.002.
- [227] S. Gholamian, M. Nourani, et N. Bakhshi, « Formation and characterization of calcium alginate hydrogel beads filled with cumin seeds essential oil », *Food Chem.*, vol. 338, p. 128143, févr. 2021, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128143.

- [228] N. Kamaly, B. Yameen, J. Wu, et O. C. Farokhzad, « Degradable Controlled-Release Polymers and Polymeric Nanoparticles: Mechanisms of Controlling Drug Release », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 4, p. 2602-2663, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00346.
- [229] M. Ma *et al.*, « Core-shell Hydrogel Microcapsules for Improved Islets Encapsulation », *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 2, n° 5, p. 10.1002/adhm.201200341, mai 2013, doi: 10.1002/adhm.201200341.
- [230] C. Liu, Z. Xia, et J. T. Czernuszka, « Design and Development of Three-Dimensional Scaffolds for Tissue Engineering », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 85, n° 7, p. 1051-1064, janv. 2007, doi: 10.1205/cherd06196.
- [231] D. Jain et D. Bar-Shalom, « Alginate drug delivery systems: application in context of pharmaceutical and biomedical research », *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 40, n° 12, p. 1576-1584, déc. 2014, doi: 10.3109/03639045.2014.917657.
- [232] X. Zhang, X. Wang, W. Fan, Y. Liu, Q. Wang, et L. Weng, « Fabrication, Property and Application of Calcium Alginate Fiber: A Review », *Polymers*, vol. 14, n° 15, Art. n° 15, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14153227.
- [233] V. Ashokkumar *et al.*, « Recent developments in biorefining of macroalgae metabolites and their industrial applications - A circular economy approach », *Bioresour. Technol.*, vol. 359, p. 127235, sept. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127235.
- [234] M. S. Ferreira, D. I. S. P. Resende, J. M. S. Lobo, E. Sousa, et I. F. Almeida, « Marine Ingredients for Sensitive Skin: Market Overview », *Mar. Drugs*, vol. 19, n° 8, Art. n° 8, août 2021, doi: 10.3390/md19080464.
- [235] S. S. Rao, Athmika, et P. D. Rekha, « Biopolymers in Cosmetics, Pharmaceutical, and Biomedical Applications », in *Biopolymers: Recent Updates, Challenges and Opportunities*, A. K. Nadda, S. Sharma, et R. Bhat, Éd., in Springer Series on Polymer and Composite Materials. , Cham: Springer International Publishing, 2022, p. 223-244. doi: 10.1007/978-3-030-98392-5_11.
- [236] M. Akbari *et al.*, « Textile Technologies and Tissue Engineering: A Path Toward Organ Weaving », *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 5, n° 7, p. 751-766, 2016, doi: 10.1002/adhm.201500517.
- [237] F. Ahmad, Z. Ulker, et C. Erkey, « A novel composite of alginate aerogel with PET nonwoven with enhanced thermal resistance », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 491, p. 7-13, juill. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.023.

- [238] Y. Qin, « 7 - Seaweed Hydrocolloids as Thickening, Gelling, and Emulsifying Agents in Functional Food Products », in *Bioactive Seaweeds for Food Applications*, Y. Qin, Éd., Academic Press, 2018, p. 135-152. doi: 10.1016/B978-0-12-813312-5.00007-8.
- [239] Shahid-ul-Islam, M. Shahid, et F. Mohammad, « Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers—A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 15, p. 5245-5260, avr. 2013, doi: 10.1021/ie303627x.
- [240] C. C. Berton-Carabin, M.-H. Ropers, et C. Genot, « Lipid Oxidation in Oil-in-Water Emulsions: Involvement of the Interfacial Layer », *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 13, n° 5, p. 945-977, 2014, doi: 10.1111/1541-4337.12097.
- [241] C. Vauthier et K. Bouchemal, « Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles », *Pharm. Res.*, vol. 26, n° 5, p. 1025-1058, mai 2009, doi: 10.1007/s11095-008-9800-3.
- [242] D. B. Bennion, « An Overview of Formation Damage Mechanisms Causing a Reduction in the Productivity and Injectivity of Oil and Gas Producing Formations », *J. Can. Pet. Technol.*, vol. 41, n° 11, nov. 2002, doi: 10.2118/02-11-DAS.
- [243] A. A. Aleem, « Some new records of marine Algae from the Mediterranean Sea. With reference to their geographical distribution », *Acta Horti Göthoburgensis Medd. Från Göteb. Bot. Trädg.*, 1950, Consulté le: 9 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.marinespecies.org/imis.php?module=ref&refid=246211>
- [244] E. Okudan, B. Dural, V. Demir, H. Erduğan, et V. Aysel, « Biodiversity of Marine Benthic Macroflora (Seaweeds/Macroalgae and Seagrasses) of the Mediterranean Sea », 2016, p. 107-135.
- [245] T. Gallardo *et al.*, « Check-list of Mediterranean Seaweeds. II. Chlorophyceae Wille s.l. », vol. 36, n° 5, p. 399-422, janv. 1993, doi: 10.1515/botm.1993.36.5.399.
- [246] A. G. Garreta *et al.*, « Checklist of Mediterranean Seaweeds. III. Rhodophyceae Rabenh. 1. Ceramiales Oltm. », vol. 44, n° 5, p. 425-460, sept. 2001, doi: 10.1515/BOT.2001.051.
- [247] S. Benhissoune, C.-F. Boudouresque, M. Perret-Boudouresque, et M. Verlaque, « A Checklist of the Seaweeds of the Mediterranean and Atlantic Coasts of Morocco. III. Rhodophyceae (Excluding Ceramiales) », vol. 45, n° 5, p. 391-412, sept. 2002, doi: 10.1515/BOT.2002.041.
- [248] V. K. Dhargalkar et D. P. Kavlekar, *Seaweeds - a field manual*. National Institute of Oceanography, Goa, 2004. Consulté le: 9 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://drs.nio.res.in/drs/handle/2264/96>

- [249] S. H. Shabaka, « Checklist of seaweeds and seagrasses of Egypt (Mediterranean Sea): A review », *Egypt. J. Aquat. Res.*, vol. 44, n° 3, p. 203-212, sept. 2018, doi: 10.1016/j.ejar.2018.08.001.
- [250] R. S. Quilliam, J. Jamieson, et D. M. Oliver, « Seaweeds and plastic debris can influence the survival of faecal indicator organisms in beach environments », *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 84, n° 1, p. 201-207, juill. 2014, doi: 10.1016/j.marpolbul.2014.05.011.
- [251] A. Manilal *et al.*, « Antifouling Potentials of Seaweeds Collected from the Southwest Coast of India », *J. Mar. Sci. Technol.*, vol. 17, mars 2009.
- [252] A. R. Moulazadeh *et al.*, « Evaluation of Phenolic Content, Antioxidant Activity and Cytotoxic Effects of *Ulva lactuca* and *Hypnea Musiformis* Marine Algae on MDA-MB-468 Cell Line », *J. Adv. Biomed. Sci.*, févr. 2022, doi: 10.18502/jabs.v11i3.8785.
- [253] W. Zahnit *et al.*, « Phytochemical Profiling, Mineral Elements, and Biological Activities of *Artemisia campestris* L. Grown in Algeria », *Horticulturae*, vol. 8, n° 10, Art. n° 10, oct. 2022, doi: 10.3390/horticulturae8100914.
- [254] M. R. Torres *et al.*, « Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil », *Carbohydr. Res.*, vol. 342, n° 14, p. 2067-2074, oct. 2007, doi: 10.1016/j.carres.2007.05.022.
- [255] E. Marinho-Soriano, « Agar polysaccharides from *Gracilaria* species (Rhodophyta, Gracilariaceae) », *J. Biotechnol.*, vol. 89, n° 1, p. 81-84, juill. 2001, doi: 10.1016/S0168-1656(01)00255-3.
- [256] N. González-López, A. Moure, et H. Domínguez, « Hydrothermal fractionation of *Sargassum muticum* biomass », *J. Appl. Phycol.*, vol. 24, n° 6, p. 1569-1578, déc. 2012, doi: 10.1007/s10811-012-9817-1.
- [257] A. Robic, « Etude de la variabilité chimique, physico-chimique et rhéologique des ulvanes, polysaccharides des parois cellulaires d'algues marines vertes de la famille des Ulves (Ulvales, Chlorophyta) », These de doctorat, Nantes, 2008. Consulté le: 8 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2008NANT2104>
- [258] H. Pliego-Cortés *et al.*, « Sulfated Polysaccharides from Seaweed Strandings as Renewable Source for Potential Antivirals against Herpes simplex Virus 1 », *Mar. Drugs*, vol. 20, n° 2, p. 116, févr. 2022, doi: 10.3390/md20020116.
- [259] R. A. Barford, « Interactions of proteins with bonded-phase ion exchangers », *J. Chromatogr. A*, vol. 185, p. 393-402, déc. 1979, doi: 10.1016/S0021-9673(00)85616-2.

- [260] Michel. DuBois, K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers, et Fred. Smith, « Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances », *Anal. Chem.*, vol. 28, n° 3, p. 350-356, mars 1956, doi: 10.1021/ac60111a017.
- [261] V. L. Singleton et J. A. Rossi, « Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents », *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, n° 3, p. 144-158, janv. 1965, doi: 10.5344/ajev.1965.16.3.144.
- [262] L. Müller, S. Gnoyke, A. M. Popken, et V. Böhm, « Antioxidant capacity and related parameters of different fruit formulations », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, n° 6, p. 992-999, juill. 2010, doi: 10.1016/j.lwt.2010.02.004.
- [263] G. Topçu, M. Ay, A. Bilici, C. Sarıkürkcü, M. Öztürk, et A. Ulubelen, « A new flavone from antioxidant extracts of *Pistacia terebinthus* », *Food Chem.*, vol. 103, n° 3, p. 816-822, janv. 2007, doi: 10.1016/j.foodchem.2006.09.028.
- [264] M. S. Blois, « Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical », *Nature*, vol. 181, n° 4617, p. 1199-1200, avr. 1958, doi: 10.1038/1811199a0.
- [265] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, et C. Rice-Evans, « Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 26, n° 9-10, p. 1231-1237, mai 1999, doi: 10.1016/S0891-5849(98)00315-3.
- [266] M. Oyaizu, « Studies on products of browning reaction. Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. », *Jpn. J. Nutr. Diet.*, vol. 44, n° 6, p. 307-315, 1986, doi: 10.5264/eiyogakuzashi.44.307.
- [267] A. Szydłowskaczerniak, C. Dianoczki, K. Recseg, G. Karlovits, et E. Szlyk, « Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods », *Talanta*, vol. 76, n° 4, p. 899-905, août 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.04.055.
- [268] M. Özyürek, N. Güngör, S. Baki, K. Güçlü, et R. Apak, « Development of a Silver Nanoparticle-Based Method for the Antioxidant Capacity Measurement of Polyphenols », *Anal. Chem.*, vol. 84, n° 18, p. 8052-8059, sept. 2012, doi: 10.1021/ac301925b.
- [269] S. Sas et S. U. Guide, « SAS Institute Inc », *SAS Campus Drive Cary NC*, vol. 27513, 1995.
- [270] K. S. Bordens et B. B. Abbott, *Research design and methods: A process approach, 5th ed.* in *Research design and methods: A process approach, 5th ed.* New York, NY, US: McGraw-Hill, 2002, p. xv, 490.

- [271] J. S. Craigie et Z. C. Wen, « Effects of temperature and tissue age on gel strength and composition of agar from *Gracilaria tikvahiae* (Rhodophyceae) », *Can. J. Bot.*, vol. 62, n° 8, p. 1665-1670, août 1984, doi: 10.1139/b84-224.
- [272] P. W. Hartzfeld, R. Forkner, M. D. Hunter, et A. E. Hagerman, « Determination of Hydrolyzable Tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after Reaction with Potassium Iodate », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, n° 7, p. 1785-1790, mars 2002, doi: 10.1021/jf0111155.
- [273] F. Llanes, F. Sauriol, F. G. Morin, et A. S. Perlin, « An examination of sodium alginate from Sargassum by NMR spectroscopy », *Can. J. Chem.*, vol. 75, n° 5, p. 585-590, mai 1997, doi: 10.1139/v97-069.
- [274] H. M. Jensen, F. H. Larsen, et S. B. Engelsen, « Characterization of Alginates by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Vibrational Spectroscopy (IR, NIR, Raman) in Combination with Chemometrics », in *Natural Products From Marine Algae: Methods and Protocols*, D. B. Stengel et S. Connan, Éd., in *Methods in Molecular Biology*, New York, NY: Springer, 2015, p. 347-363. doi: 10.1007/978-1-4939-2684-8_22.
- [275] Z. Belattmania *et al.*, « Isolation and FTIR-ATR and ¹H NMR Characterization of Alginates from the Main Alginophyte Species of the Atlantic Coast of Morocco », *Molecules*, vol. 25, n° 18, p. 4335, sept. 2020, doi: 10.3390/molecules25184335.
- [276] H. F. Castro, H. I. Farfán, I. V. Abril, R. A. Paredes, et K. L. Roa, « Study of factors affecting hardness behavior of biopolymers based on potato and plantain peels: a factorial experimental evaluation », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1938, n° 1, p. 012009, mai 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1938/1/012009.
- [277] J. Irissin-Mangata, G. Bauduin, B. Boutevin, et N. Gontard, « New plasticizers for wheat gluten films », *Eur. Polym. J.*, vol. 37, n° 8, p. 1533-1541, août 2001, doi: 10.1016/S0014-3057(01)00039-8.
- [278] J. Chang *et al.*, « Preparation, properties, and structural characterization of β -glucan/pullulan blend films », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 140, p. 1269-1276, nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.208.
- [279] B. Belhaouari et Z. Bezzina, « Study of the macroalgae and application of ecological evaluation index (EEI-c) in the coastal waters of Algeria | International Journal of Aquatic Biology », oct. 2019, Consulté le: 5 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://ij-aquaticbiology.com/index.php/ijab/article/view/695>
- [280] Z. Benattouche, G. B. Raho, F. Sahnouni, A. Hariri, G. Bouhadi, et M. Benchohra, « ANTIOXIDANT ACTIVITIES OF SULFATED POLYSACCHARIDE OBTAINED

- FROM RED ALGAE CORALLINA OFFICINALIS », *Int. J. Pharmacogn.*, vol. 4, mars 2017.
- [281] R. Benfares *et al.*, « Chemical characterization of essential oils and antioxidant activity of *Dictyota dichotoma* and *Dictyopteris membranacea* », *Acta Period. Technol.*, n° 50, p. 33-42, 2019.
- [282] A. Kozak-Balkan *et al.*, « Seaweed Extracts as a Promising Natural Source Exert a Therapeutic Approach via Inducing Cytotoxicity and Apoptosis in Chronic Myeloid Leukemia Cell Model », août 2023.
- [283] D. Dixit, P. Suthar, M. H. Trivedi, C. R. K. Reddy, et D. Gadhavi, « Evaluation of Tropical Edible Seaweeds Across the Untapped Frontier of Gok for Boosting the Expanse's Fiscal Valorization », *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B Biol. Sci.*, vol. 93, n° 3, p. 577-588, sept. 2023, doi: 10.1007/s40011-023-01459-2.
- [284] S. Houchi *et al.*, « Investigation of common chemical components and inhibitory effect on GES-type β -lactamase (GES22) in methanolic extracts of Algerian seaweeds », *Microb. Pathog.*, vol. 126, p. 56-62, janv. 2019, doi: 10.1016/j.micpath.2018.10.034.
- [285] K. H. S. Farvin, A. Surendraraj, A. Al-Ghunaim, et F. Al-Yamani, « Chemical profile and antioxidant activities of 26 selected species of seaweeds from Kuwait coast », *J. Appl. Phycol.*, vol. 31, n° 4, p. 2653-2668, août 2019, doi: 10.1007/s10811-019-1739-8.
- [286] S. Aziz, N. Jafarah, S. Sabri, A. Wahab, et Z. N. Balia Yusof, « Antifungal activities against oil palm pathogen *Ganoderma boninense* from seaweed sources », *Asia Pac. J. Mol. Biol. Biotechnol.*, p. 75-83, févr. 2019, doi: 10.35118/apjmbb.2019.027.1.08.
- [287] G. Sanger, L. K. Rarung, B. E. Kaseger, J. R. Assa, et T. Agustin, « Phenolic content and antioxidant activities of five seaweeds from North Sulawesi, Indonesia », vol. 12, n° 6, 2019.
- [288] M. M. El-Sheekh, E. Bases, S. M. El Shafay, et R. El-shenody, « Influence of Seasonal Variations on Extract Yield and Antioxidant Activities of Some Seaweed Species », *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. B Biol. Sci.*, mai 2023, doi: 10.1007/s40011-023-01493-0.
- [289] A. Petchsomrit *et al.*, « Extraction, antioxidant activity, and hydrogel formulation of marine *Cladophora glomerata* », *Algal Res.*, vol. 71, p. 103011, avr. 2023, doi: 10.1016/j.algal.2023.103011.
- [290] K. Dangar, V. Varsani, et S. Vyas, « Characterization of sodium alginate extracted from brown seaweeds growing on Veraval coast, Gujarat », *Plant Sci. Today*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2021, doi: 10.14719/pst.2021.8.1.932.

- [291] N. Osman, T. Suliman, et K. Osman, « Characterization of Native Alginates of Common Alginophytes from the Red Sea Coast of Sudan », *Int. J. Second. Metab.*, vol. 7, n° 4, p. 266-274, déc. 2020, doi: 10.21448/ijsm.685864.
- [292] E. M. Balboa, S. Rivas, A. Moure, H. Domínguez, et J. C. Parajó, « Simultaneous Extraction and Depolymerization of Fucoidan from *Sargassum muticum* in Aqueous Media », *Mar. Drugs*, vol. 11, n° 11, Art. n° 11, nov. 2013, doi: 10.3390/md11114612.
- [293] M. M. Ismail et M. S. Amer, « Characterization and biological properties of sulfated polysaccharides of *Corallina officinalis* and *Pterocladia capillacea* », *Acta Bot. Bras.*, vol. 34, p. 623-632, janv. 2021, doi: 10.1590/0102-33062020abb0121.
- [294] P. Chidambaram, A. Jeyprakash, et P. Chinnathambi, « Characterisation of carrageenan extracted from fresh and defatted red algae along the Pamban coast, Tamilnadu, India », *Vegetos*, vol. 32, n° 3, p. 281-287, sept. 2019, doi: 10.1007/s42535-019-00045-0.
- [295] D. B. Scholz, D. G. Örlýgsson, D. C. Moss, et D. U. Karsten, « Biorefinery of Red Algae for Multiple High-Value Products », oct. 2022.
- [296] M. A. Madany, M. S. Abdel-Kareem, A. K. Al-Oufy, M. Haroun, et S. A. Sheweita, « The biopolymer ulvan from *Ulva fasciata*: Extraction towards nanofibers fabrication », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 177, p. 401-412, avr. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.047.
- [297] Y.-H. R. Hung, G.-W. Chen, C.-L. Pan, et H.-T. V. Lin, « Production of Ulvan Oligosaccharides with Antioxidant and Angiotensin-Converting Enzyme-Inhibitory Activities by Microbial Enzymatic Hydrolysis », *Fermentation*, vol. 7, n° 3, Art. n° 3, sept. 2021, doi: 10.3390/fermentation7030160.
- [298] L. Qin, Y. Yang, et W. Mao, « Anticoagulant Property of a Sulfated Polysaccharide with Unique Structural Characteristics from the Green Alga *Chaetomorpha aerea* », *Mar. Drugs*, vol. 21, n° 2, Art. n° 2, févr. 2023, doi: 10.3390/md21020088.
- [299] I. Díez, A. Santolaria, et J. M. Gorostiaga, « The relationship of environmental factors to the structure and distribution of subtidal seaweed vegetation of the western Basque coast (N Spain) », *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 56, n° 5, p. 1041-1054, avr. 2003, doi: 10.1016/S0272-7714(02)00301-3.
- [300] F. Breuer, P. Janz, E. Farrelly, et K.-P. Ebke, « Environmental and structural factors influencing algal communities in small streams and ditches in central Germany », *J. Freshw. Ecol.*, vol. 32, n° 1, p. 65-83, janv. 2017, doi: 10.1080/02705060.2016.1241954.

- [301] S. S. Sumayya, A. S. Lubaina, et K. Murugan, « Phytochemical, HPLC and FTIR Analysis of Methanolic Extract from *Gracilaria dura* (C Agardh) J Agardh. », *J. Drug Deliv. Ther.*, vol. 10, n° 3, Art. n° 3, mai 2020, doi: 10.22270/jddt.v10i3.3996.
- [302] J. P. P. John Peter Paul, « Phytochemical analysis of *Sargassum linearifolium* (Turner) C.Ag. (Brown seaweed) using UV-VIS, FTIR and HPLC », p. 14-17, janv. 2017.
- [303] A. Aravinth, S. Dhanasundaram, P. Perumal, T. D. Vengateshwaran, S. Thavamurugan, et R. Rajaram, « Biological activities of the brown seaweed *Dictyota ciliolata* with special reference to the human diseases transmitting *Aedes aegypti*'s larvae », *Biomass Convers. Biorefinery*, févr. 2023, doi: 10.1007/s13399-023-03928-0.
- [304] M. Imran *et al.*, « Chemical and Nutritional Profiling of the Seaweed *Dictyota dichotoma* and Evaluation of Its Antioxidant, Antimicrobial and Hypoglycemic Potentials », *Mar. Drugs*, vol. 21, n° 5, Art. n° 5, mai 2023, doi: 10.3390/md21050273.
- [305] K. Haque, S. Chy, S. Akter, et K. Nath, « Collection, identification and biochemical analyses of different sea weeds from Saint Martin's island », *Bangladesh J. Agric. Res.*, vol. 34, août 2010, doi: 10.3329/bjar.v34i1.5754.
- [306] E. A. Waraich, R. Ahmad, M. Y. Ashraf, Saifullah, et M. Ahmad, « Improving agricultural water use efficiency by nutrient management in crop plants », *Acta Agric. Scand. Sect. B — Soil Plant Sci.*, vol. 61, n° 4, p. 291-304, mai 2011, doi: 10.1080/09064710.2010.491954.
- [307] T. M. Thompson, B. R. Young, et S. Baroutian, « Efficiency of hydrothermal pretreatment on the anaerobic digestion of pelagic *Sargassum* for biogas and fertiliser recovery », *Fuel*, vol. 279, p. 118527, nov. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118527.
- [308] İ. Yavaş et A. Ünay, « The Role of Silicon under Biotic and Abiotic Stress Conditions », *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Derg.*, vol. 4, n° 2, Art. n° 2, juin 2017, doi: 10.19159/tutad.300023.
- [309] S. Marsham, G. W. Scott, et M. L. Tobin, « Comparison of nutritive chemistry of a range of temperate seaweeds », *Food Chem.*, vol. 100, n° 4, p. 1331-1336, janv. 2007, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.11.029.
- [310] M. Parsa, H. Jalilzadeh, M. Pazoki, R. Ghasemzadeh, et M. Abduli, « Hydrothermal liquefaction of *Gracilaria gracilis* and *Cladophora glomerata* macro-algae for biocrude production », *Bioresour. Technol.*, vol. 250, p. 26-34, févr. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.059.
- [311] M. Tabarsa, M. Rezaei, Z. Ramezanpour, et J. R. Waaland, « Chemical compositions of the marine algae *Gracilaria salicornia* (Rhodophyta) and *Ulva lactuca* (Chlorophyta) as

- a potential food source », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 92, n° 12, p. 2500-2506, sept. 2012, doi: 10.1002/jsfa.5659.
- [312] U. W. Hawas, S. Hussein, L. T. A. El-Kassem, H. A. A. Taie, et M. M. El-Sherbiny, « Biochemical assessment of some Red Sea brown algae with potential of antioxidant and antimicrobial agents », In Review, preprint, juin 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-3035796/v1.
- [313] Y. Kumar, S. Singhal, A. Tarafdar, A. Pharande, M. Ganesan, et P. C. Badgujar, « Ultrasound assisted extraction of selected edible macroalgae: Effect on antioxidant activity and quantitative assessment of polyphenols by liquid chromatography with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) », *Algal Res.*, vol. 52, p. 102114, déc. 2020, doi: 10.1016/j.algal.2020.102114.
- [314] F. Grina *et al.*, « In vitro enzyme inhibitory properties, antioxidant activities, and phytochemical fingerprints of five Moroccan seaweeds », *South Afr. J. Bot.*, vol. 128, p. 152-160, janv. 2020, doi: 10.1016/j.sajb.2019.10.021.
- [315] S. Yarnpakdee, T. Senphan, S. Wangtueai, C. Jaisan, et S. Nalinanon, « Characteristic and antioxidant activity of *Cladophora glomerata* ethanolic extract as affected by prior chlorophyll removal and drying methods », *J. Food Process. Preserv.*, vol. 46, n° 8, août 2022, doi: 10.1111/jfpp.15534.
- [316] K. Korzeniowska, B. Łęska, et P. P. Wiczorek, « Isolation and determination of phenolic compounds from freshwater *Cladophora glomerata* », *Algal Res.*, vol. 48, p. 101912, juin 2020, doi: 10.1016/j.algal.2020.101912.
- [317] P. A. Tester, R. W. Litaker, et E. Berdalet, « Climate change and harmful benthic microalgae », *Harmful Algae*, vol. 91, p. 101655, janv. 2020, doi: 10.1016/j.hal.2019.101655.
- [318] S. J. Theuerkauf, L. T. Barrett, H. K. Alleway, B. A. Costa-Pierce, A. St. Gelais, et R. C. Jones, « Habitat value of bivalve shellfish and seaweed aquaculture for fish and invertebrates: Pathways, synthesis and next steps », *Rev. Aquac.*, vol. 14, n° 1, p. 54-72, 2022, doi: 10.1111/raq.12584.
- [319] İ. Gür et S. Polat, « Seasonal Changes in Proximate and Bioactive Compounds of Brown and Red Seaweeds from İskenderun Bay, the North-Eastern Mediterranean Sea », *Çanakkale Onsekiz Mart Univ. J. Mar. Sci. Fish.*, vol. 6, n° 1, p. 33-43, juill. 2023, doi: 10.46384/jmsf.1265503.

- [320] A. W. Almutairi, A. E.-K. B. El-Sayed, et M. M. Reda, « Combined effect of salinity and pH on lipid content and fatty acid composition of *Tisochrysis lutea* », *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 27, n° 12, p. 3553-3558, déc. 2020, doi: 10.1016/j.sjbs.2020.07.027.
- [321] S. M. U. Shah, C. Che Radziah, S. Ibrahim, F. Latiff, M. F. Othman, et M. A. Abdullah, « Effects of photoperiod, salinity and pH on cell growth and lipid content of *Pavlova lutheri* », *Ann. Microbiol.*, vol. 64, n° 1, Art. n° 1, mars 2014, doi: 10.1007/s13213-013-0645-6.
- [322] A. M. Savage, H. Trapido-Rosenthal, et A. E. Douglas, « On the functional significance of molecular variation in *Symbiodinium*, the symbiotic algae of *Cnidaria*: photosynthetic response to irradiance », *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, vol. 244, p. 27-37, nov. 2002, doi: 10.3354/meps244027.
- [323] S. Sharma, L. Neves, J. Funderud, L. T. Mydland, M. Øverland, et S. J. Horn, « Seasonal and depth variations in the chemical composition of cultivated *Saccharina latissima* », *Algal Res.*, vol. 32, p. 107-112, juin 2018, doi: 10.1016/j.algal.2018.03.012.
- [324] A. Bartwal, R. Mall, P. Lohani, S. K. Guru, et S. Arora, « Role of Secondary Metabolites and Brassinosteroids in Plant Defense Against Environmental Stresses », *J. Plant Growth Regul.*, vol. 32, n° 1, p. 216-232, mars 2013, doi: 10.1007/s00344-012-9272-x.
- [325] S. G. Ratnasonia, B. A. Fachri, et B. Palupi, « Extraction of Antioxidant Compounds from *Sargassum* sp. Using Water and Ultrasound Assisted Extraction Method as A Derivation of Green Chemistry Principles », *J. Biobased Chem.*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, août 2022, doi: 10.19184/jobc.v2i1.118.
- [326] L. Hsaine, « Radical Scavenging Activity and Phenolic Contents of Brown Seaweeds Harvested from the Coast of Sidi Bouzid », janv. 2019, Consulté le: 30 août 2023. [En ligne].
Disponible sur:
https://www.academia.edu/es/72459873/Radical_Scavenging_Activity_and_Phenolic_Contents_of_Brown_Seaweeds_Harvested_from_the_Coast_of_Sidi_Bouzid
- [327] A. Aleksandrova, M. Nesterkina, S. Gvozdi, et I. Kravchenko, « Phytochemical analysis and anti-inflammatory activity of *Cladophora aegagropila* extract », *J. Herbmed Pharmacol.*, vol. 9, n° 1, Art. n° 1, juill. 2019, doi: 10.15171/jhp.2020.12.
- [328] A. Mridha et S. Paul, « *Cladophora glomerata*, a newly emerging green alga, acting as a repository of potent antioxidant », *Res. J. Biotechnol.*, vol. 16, p. 155-161, sept. 2021.
- [329] A. El-Shaibany, M. AL-Habori, T. Al-Maqtari, et H. Al-Mahbashi, « The Yemeni Brown Algae *Dictyota dichotoma* Exhibit High *In Vitro* Anticancer Activity Independent of Its

- Antioxidant Capability », *BioMed Res. Int.*, vol. 2020, p. e2425693, févr. 2020, doi: 10.1155/2020/2425693.
- [330] A. Chouh, T. Nouadri, M. D. Catarino, A. M. S. Silva, et S. M. Cardoso, « Phlorotannins of the Brown Algae *Sargassum vulgare* from the Mediterranean Sea Coast », *Antioxidants*, vol. 11, n° 6, p. 1055, mai 2022, doi: 10.3390/antiox11061055.
- [331] S. V. Velankanni, « Extraction Of Bioactive Compounds From Seaweed *Dictyota Dichotoma* (Hudson) J.V. Lamouroux And Assessment Of Its Antioxidant Activity », *J. Pharm. Negat. Results*, p. 3528-3539, déc. 2022, doi: 10.47750/pnr.2022.13.S10.423.
- [332] E. S. Prasedya *et al.*, « Antioxidant activity of brown macroalgae *Sargassum* ethanol extract from Lombok coast, Indonesia », *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 712, n° 1, p. 012038, mars 2021, doi: 10.1088/1755-1315/712/1/012038.
- [333] Y. Li *et al.*, « Evaluation of Antimicrobial Activities of Seaweed Resources from Zhejiang Coast, China », *Sustainability*, vol. 10, n° 7, Art. n° 7, juill. 2018, doi: 10.3390/su10072158.
- [334] F. N. Baleta, J. M. Bolaños, O. C. Ruma, A. N. Baleta, et J. D. Cairel, « Phytochemicals screening and antimicrobial properties of *Sargassum oligocystum* and *Sargassum crassifolium* Extracts », 2016.
- [335] B. Zouaoui et B. R. Ghalem, « The Phenolic Contents and Antimicrobial Activities of Some Marine Algae from the Mediterranean Sea (Algeria) », *Russ. J. Mar. Biol.*, vol. 43, n° 6, p. 491-495, nov. 2017, doi: 10.1134/S1063074017060128.
- [336] S. Saadatmand, R. Khavarinejad, T. Nejdassattari, et S. Soltani, « Antioxidant and antibacterial activities of *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. in Caspian Sea Coast, Iran », *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 10, n° 39, Art. n° 39, 2011, doi: 10.4314/ajb.v10i39.
- [337] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G. L. Delogu, et A. Kumar, « Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications », *Polymers*, vol. 14, n° 5, Art. n° 5, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14050983.
- [338] N. K. Singh, J. Baranwal, S. Pati, B. Barse, R. H. Khan, et A. Kumar, « Application of plant products in the synthesis and functionalisation of biopolymers », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 237, p. 124174, mai 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124174.
- [339] S. Ghosh, T. Sarkar, S. Pati, Z. A. Kari, H. A. Edinur, et R. Chakraborty, « Novel Bioactive Compounds From Marine Sources as a Tool for Functional Food Development », *Front. Mar. Sci.*, vol. 9, 2022, Consulté le: 27 mai 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2022.832957>

- [340] A. Leandro, D. Pacheco, J. Cotas, J. C. Marques, L. Pereira, et A. M. M. Gonçalves, « Seaweed's Bioactive Candidate Compounds to Food Industry and Global Food Security », *Life*, vol. 10, n° 8, Art. n° 8, août 2020, doi: 10.3390/life10080140.
- [341] P. Raigond, R. Ezekiel, et B. Raigond, « Resistant starch in food: a review », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 95, n° 10, p. 1968-1978, 2015, doi: 10.1002/jsfa.6966.
- [342] S. Sugiono, M. Masruri, T. Estiasih, et S. B. Widjarnako, « Structural and Rheological Characteristics of Alginate from *Sargassum cristaefolium* Extracted by Twin Screw Extruder », *J. Aquat. Food Prod. Technol.*, vol. 28, n° 9, p. 944-959, oct. 2019, doi: 10.1080/10498850.2019.1665603.
- [343] A. Shahbaz, N. Hussain, M. A. R. Basra, et M. Bilal, « Polysaccharides-Based Nano-Hybrid Biomaterial Platforms for Tissue Engineering, Drug Delivery, and Food Packaging Applications », *Starch - Stärke*, vol. 74, n° 7-8, p. 2200023, 2022, doi: 10.1002/star.202200023.
- [344] P. Szymczyk-Ziółkowska, M. B. Łabowska, J. Detyna, I. Michalak, et P. Gruber, « A review of fabrication polymer scaffolds for biomedical applications using additive manufacturing techniques », *Biocybern. Biomed. Eng.*, vol. 40, n° 2, p. 624-638, avr. 2020, doi: 10.1016/j.bbe.2020.01.015.
- [345] J. A. Rossignolo, A. J. Felicio Peres Duran, C. Bueno, J. E. Martinelli Filho, H. Savastano Junior, et F. G. Tonin, « Algae application in civil construction: A review with focus on the potential uses of the pelagic *Sargassum* spp. biomass », *J. Environ. Manage.*, vol. 303, p. 114258, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114258.
- [346] S. El Atouani *et al.*, « The invasive brown seaweed *Sargassum muticum* as new resource for alginate in Morocco: Spectroscopic and rheological characterization », *Phycol. Res.*, vol. 64, n° 3, p. 185-193, 2016, doi: 10.1111/pre.12135.
- [347] S. Kumar et D. Sahoo, « A comprehensive analysis of alginate content and biochemical composition of leftover pulp from brown seaweed *Sargassum wightii* », *Algal Res.*, vol. 23, p. 233-239, avr. 2017, doi: 10.1016/j.algal.2017.02.003.
- [348] B. Soukaina *et al.*, « Radical Depolymerization of Alginate Extracted from Moroccan Brown Seaweed *Bifurcaria bifurcata* », *Appl. Sci.*, vol. 10, n° 12, Art. n° 12, janv. 2020, doi: 10.3390/app10124166.
- [349] S. H. Rashedy, M. S. M. Abd El Hafez, M. A. Dar, J. Cotas, et L. Pereira, « Evaluation and Characterization of Alginate Extracted from Brown Seaweed Collected in the Red Sea », *Appl. Sci.*, vol. 11, n° 14, Art. n° 14, janv. 2021, doi: 10.3390/app11146290.

- [350] S. Chang, J. Hu, B. Zhu, L. You, S. Pedisić, et K. Hileuskaya, « The effects of alginate lyase treatment on structural characteristics and anti-photoaging activity of alginate from *Sargassum fusiforme* », *Food Front.*, vol. 4, n° 2, p. 807-817, 2023, doi: 10.1002/fft2.218.
- [351] M. Dhahri *et al.*, « Extraction, Characterization, and Anticoagulant Activity of a Sulfated Polysaccharide from *Bursatella leachii* Viscera », *ACS Omega*, vol. 5, n° 24, p. 14786-14795, juin 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01724.
- [352] M. Zubia, V. Stiger-Pouvreau, L. Mattio, C. E. Payri, et H. L. Stewart, « A comprehensive review of the brown macroalgal genus *Turbinaria* J.V. Lamouroux (Fucales, Sargassaceae) », *J. Appl. Phycol.*, vol. 32, n° 5, p. 2743-2760, oct. 2020, doi: 10.1007/s10811-020-02188-z.
- [353] K. J. Azcorra-May *et al.*, « *Sargassum* biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products », *Biomass Convers. Biorefinery*, févr. 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02407-2.
- [354] S. Chen *et al.*, « Characterization of polysaccharides from different species of brown seaweed using saccharide mapping and chromatographic analysis », *BMC Chem.*, vol. 15, n° 1, p. 1, déc. 2021, doi: 10.1186/s13065-020-00727-w.
- [355] T. A. Olasehinde, L. V. Mabinya, A. O. Olaniran, et A. I. Okoh, « Chemical characterization, antioxidant properties, cholinesterase inhibitory and anti-amyloidogenic activities of sulfated polysaccharides from some seaweeds », *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre*, vol. 18, p. 100182, avr. 2019, doi: 10.1016/j.bcdf.2019.100182.
- [356] L. Fan, J. Li, K. Deng, et L. Ai, « Effects of drying methods on the antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Ganoderma lucidum* », *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, n° 2, p. 1849-1854, janv. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.10.018.
- [357] J. Chen *et al.*, « Physicochemical properties and anti-oxidation activities of ulvan from *Ulva pertusa* Kjellm », *Algal Res.*, vol. 55, p. 102269, mai 2021, doi: 10.1016/j.algal.2021.102269.
- [358] R. Belcher, « THE APPLICATION OF CHELATE COMPOUNDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY », in *Analytical Chemistry-4*, Elsevier, 1973, p. 13-27. doi: 10.1016/B978-0-408-70463-2.50020-9.
- [359] L. Azeez, A. Lateef, et S. A. Adebisi, « Silver nanoparticles (AgNPs) biosynthesized using pod extract of *Cola nitida* enhances antioxidant activity and phytochemical composition of *Amaranthus caudatus* Linn », *Appl. Nanosci.*, vol. 7, n° 1-2, p. 59-66, févr. 2017, doi: 10.1007/s13204-017-0546-2.

- [360] X. Gao, Y. Zhang, et Y. Zhao, « Biosorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by thiourea modified alginate », *Carbohydr. Polym.*, vol. 159, p. 108-115, mars 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.11.095.
- [361] S. Thakur, S. Pandey, et O. A. Arotiba, « Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue », *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, p. 34-46, nov. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.06.104.
- [362] T. A. Fenoradosa *et al.*, « Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow », *J. Appl. Phycol.*, vol. 22, n° 2, p. 131-137, avr. 2010, doi: 10.1007/s10811-009-9432-y.
- [363] F. Hentati *et al.*, « Structural characterization and antioxidant activity of water-soluble polysaccharides from the Tunisian brown seaweed *Cystoseira compressa* », *Carbohydr. Polym.*, vol. 198, p. 589-600, oct. 2018, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.06.098.
- [364] M. Mathlouthi et J. L. Koenig, « Vibrational Spectra of Carbohydrates », in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, vol. 44, R. S. Tipson et D. Horton, Éd., Academic Press, 1987, p. 7-89. doi: 10.1016/S0065-2318(08)60077-3.
- [365] E. Gómez-Ordóñez, A. Jiménez-Escrig, et P. Rupérez, « Dietary fibre and physicochemical properties of several edible seaweeds from the northwestern Spanish coast », *Food Res. Int.*, vol. 43, n° 9, p. 2289-2294, nov. 2010, doi: 10.1016/j.foodres.2010.08.005.
- [366] A. Boucelkha, E. Petit, R. Elboutachfai, R. Molinié, S. Amari, et R. Z.- Yahaoui, « Production of guluronate oligosaccharide of alginate from brown algae *Stypocaulon scoparium* using an alginate lyase », *J. Appl. Phycol.*, vol. 29, n° 1, p. 509-519, févr. 2017, doi: 10.1007/s10811-016-0928-y.
- [367] L.-E. Rioux, S. L. Turgeon, et M. Beaulieu, « Characterization of polysaccharides extracted from brown seaweeds », *Carbohydr. Polym.*, vol. 69, n° 3, p. 530-537, juin 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.01.009.
- [368] I. W. Sutherland, « Alginates », in *Biomaterials: Novel Materials from Biological Sources*, D. Byrom, Éd., London: Palgrave Macmillan UK, 1991, p. 307-331. doi: 10.1007/978-1-349-11167-1_7.
- [369] A. K. SenGupta, *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances, Volume 18*. CRC Press, 2007.
- [370] Y. A. Mørch, « Novel Alginate Microcapsules for Cell Therapy – A study of the structure-function relationships in native and structurally engineered alginates »,

Doctoral thesis, Fakultet for naturvitenskap og teknologi, 2008. Consulté le: 16 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/227943>

- [371] M. Aitouguinane *et al.*, « Polysaccharides from Moroccan Green and Brown Seaweed and Their Derivatives Stimulate Natural Defenses in Olive Tree Leaves », *Appl. Sci.*, vol. 12, n° 17, Art. n° 17, janv. 2022, doi: 10.3390/app12178842.
- [372] A. Mohammed, A. Rivers, David. C. Stuckey, et K. Ward, « Alginate extraction from Sargassum seaweed in the Caribbean region: Optimization using response surface methodology », *Carbohydr. Polym.*, vol. 245, p. 116419, oct. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116419.
- [373] N. Flórez-Fernández, H. Domínguez, et M. D. Torres, « A green approach for alginate extraction from Sargassum muticum brown seaweed using ultrasound-assisted technique », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, p. 451-459, mars 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.232.
- [374] T. A. Davis, F. Llanes, B. Volesky, et A. Mucci, « Metal Selectivity of Sargassum spp. and Their Alginates in Relation to Their α -L-Guluronic Acid Content and Conformation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 2, p. 261-267, janv. 2003, doi: 10.1021/es025781d.
- [375] K. Østgaard, « Enzymatic microassay for the determination and characterization of alginates », *Carbohydr. Polym.*, vol. 19, n° 1, p. 51-59, janv. 1992, doi: 10.1016/0144-8617(92)90054-T.
- [376] N. A. M. Zain, M. S. Suhaimi, et A. Idris, « Development and modification of PVA–alginate as a suitable immobilization matrix », *Process Biochem.*, vol. 46, n° 11, p. 2122-2129, nov. 2011, doi: 10.1016/j.procbio.2011.08.010.
- [377] Y. Dong, W. Dong, Y. Cao, Z. Han, et Z. Ding, « Preparation and catalytic activity of Fe alginate gel beads for oxidative degradation of azo dyes under visible light irradiation », *Catal. Today*, vol. 175, n° 1, p. 346-355, oct. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.03.035.
- [378] Z. Liu *et al.*, « One-Pot Synthesis of Amphiphilic Biopolymers from Oxidized Alginate and Self-Assembly as a Carrier for Sustained Release of Hydrophobic Drugs », *Polymers*, vol. 14, n° 4, Art. n° 4, janv. 2022, doi: 10.3390/polym14040694.
- [379] T. Tripathy et R. P. Singh, « Characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate: A novel polymeric flocculant », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, n° 13, p. 3296-3308, 2001, doi: 10.1002/app.1786.

- [380] K. Kanimozhi, S. Khaleel Basha, V. Sugantha Kumari, K. Kaviyarasu, et M. Maaza, « In vitro cytocompatibility of chitosan/PVA/methylcellulose – Nanocellulose nanocomposites scaffolds using L929 fibroblast cells », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 449, p. 574-583, août 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.197.
- [381] M. Manjuladevi, R. Anitha, et S. Manonmani, « Kinetic study on adsorption of Cr(VI), Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from Cucumis melo peel », *Appl. Water Sci.*, vol. 8, n° 1, p. 36, févr. 2018, doi: 10.1007/s13201-018-0674-1.
- [382] Helmiyati et M. Aprilliza, « Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 188, n° 1, p. 012019, avr. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/188/1/012019.
- [383] I. Bose *et al.*, « Unveiling the Potential of Marine Biopolymers: Sources, Classification, and Diverse Food Applications », *Materials*, vol. 16, n° 13, Art. n° 13, janv. 2023, doi: 10.3390/ma16134840.
- [384] F. Hentati *et al.*, « Rheological investigations of water-soluble polysaccharides from the Tunisian brown seaweed *Cystoseira compressa* », *Food Hydrocoll.*, vol. 103, p. 105631, juin 2020, doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.105631.
- [385] Wo. Ostwald et R. Auerbach, « Ueber die Viskosität kolloider Lösungen im Struktur-, Laminar- und Turbulenzgebiet », *Kolloid-Z.*, vol. 38, n° 3, p. 261-280, sept. 1926, doi: 10.1007/BF01460846.
- [386] C. K. Larsen, O. Gåserød, et O. Smidsrød, « A novel method for measuring hydration and dissolution kinetics of alginate powders », *Carbohydr. Polym.*, vol. 51, n° 2, p. 125-134, févr. 2003, doi: 10.1016/S0144-8617(02)00139-X.
- [387] J. Larsson *et al.*, « Shear-induced nanostructural changes in micelles formed by sugar-based surfactants with varied anomeric configuration », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 606, p. 328-336, janv. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.08.007.
- [388] S. Zaim *et al.*, « Extraction of polysaccharides from brown algae: rheological studies », *Iran. Polym. J.*, vol. 29, n° 12, p. 1137-1145, déc. 2020, doi: 10.1007/s13726-020-00867-9.
- [389] S. Amariei, F. Ursachi, et A. Petraru, « Development of New Biodegradable Agar-Alginate Membranes for Food Packaging », *Membranes*, vol. 12, n° 6, Art. n° 6, juin 2022, doi: 10.3390/membranes12060576.

- [390] A. S. Giz *et al.*, « A detailed investigation of the effect of calcium crosslinking and glycerol plasticizing on the physical properties of alginate films », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 148, p. 49-55, avr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.103.
- [391] B. Van Rooyen, M. De Wit, G. Osthoff, J. Van Niekerk, et A. Hugo, « Effect of Native Mucilage on the Mechanical Properties of Pectin-Based and Alginate-Based Polymeric Films », *Coatings*, vol. 13, n° 9, Art. n° 9, sept. 2023, doi: 10.3390/coatings13091611.
- [392] E. L. Hanry, N. F. M. Redzwan, N. F. A. K. Badeges, et N. Surugau, « Characterization of biofilms developed from alginate extracted from *Padina* sp. incorporated with calcium chloride (CaCl₂) », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2314, n° 1, p. 012022, août 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2314/1/012022.
- [393] L. C. Paixão, I. A. Lopes, A. K. D. Barros Filho, et A. A. Santana, « Alginate biofilms plasticized with hydrophilic and hydrophobic plasticizers for application in food packaging », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, n° 48, p. 48263, déc. 2019, doi: 10.1002/app.48263.
- [394] A. Sharma, C. Verma, S. Mukhopadhyay, A. Gupta, et B. Gupta, « Development of sodium alginate/glycerol/tannic acid coated cotton as antimicrobial system », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 216, p. 303-311, sept. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.168.
- [395] Z. Eslami, S. Elkoun, M. Robert, et K. Adjallé, « A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films », *Molecules*, vol. 28, n° 18, Art. n° 18, janv. 2023, doi: 10.3390/molecules28186637.
- [396] Q. Xiao, X. Gu, et S. Tan, « Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy », *Food Chem.*, vol. 164, p. 179-184, déc. 2014, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.05.044.
- [397] S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapolidis, G. E. Romanos, et F. K. Katsaros, « Metal–carboxylate interactions in metal–alginate complexes studied with FTIR spectroscopy », *Carbohydr. Res.*, vol. 345, n° 4, p. 469-473, févr. 2010, doi: 10.1016/j.carres.2009.12.010.
- [398] G. Taşkın, O. Şanlı, et G. Asman, « Swelling assisted photografting of itaconic acid onto sodium alginate membranes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 22, p. 9444-9450, sept. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.06.030.
- [399] J. Ostrowska-Czubenko et M. Gierszewska-Drużyńska, « Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes », *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, n° 3, p. 590-598, juill. 2009, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.036.

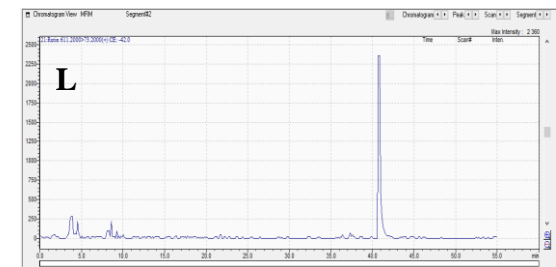
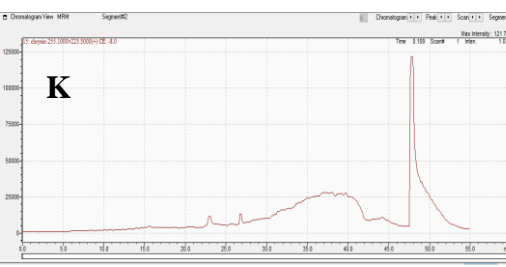
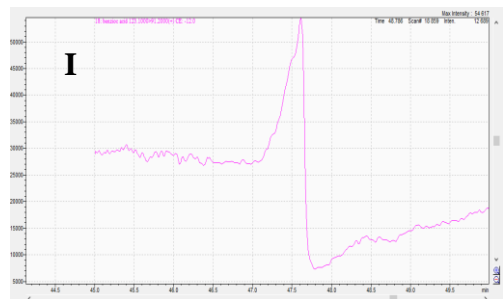
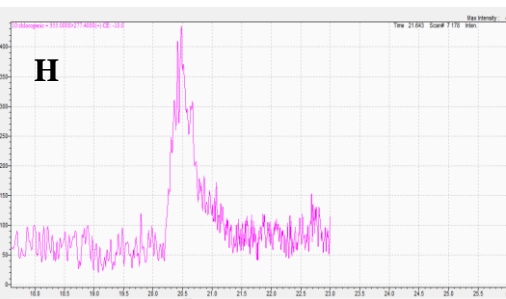
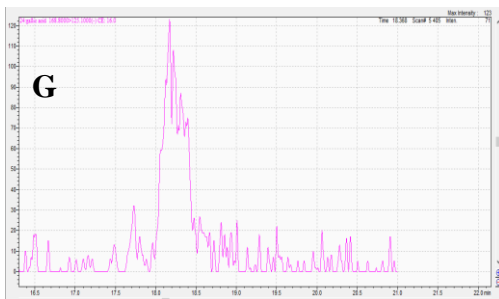
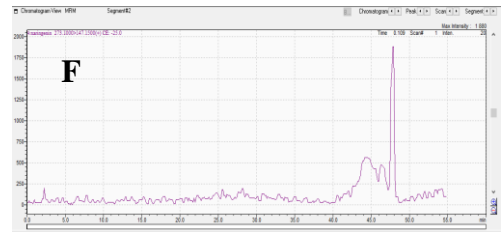
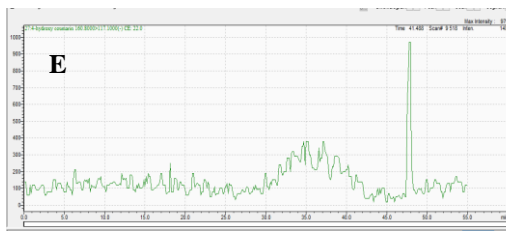
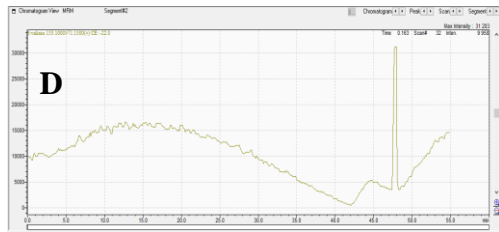
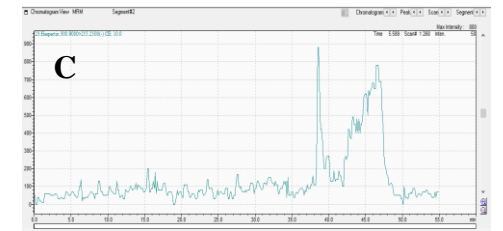
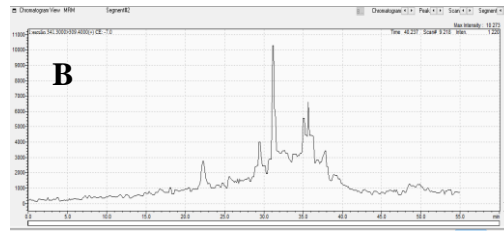
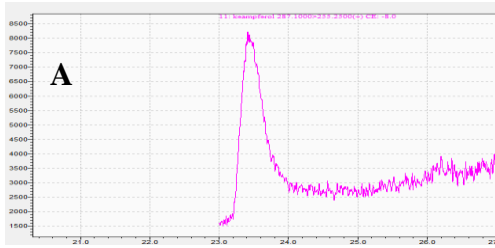
- [400] H. Sudhakar, C. Venkata Prasad, K. Sunitha, K. Chowdoji Rao, M. C. S. Subha, et S. Sridhar, « Pervaporation separation of IPA-water mixtures through 4A zeolite-filled sodium alginate membranes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 121, n° 5, p. 2717-2725, sept. 2011, doi: 10.1002/app.33695.
- [401] S. Roger, D. Talbot, et A. Bee, « Preparation and effect of Ca²⁺ on water solubility, particle release and swelling properties of magnetic alginate films », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 305, n° 1, p. 221-227, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.005.
- [402] X. Li, H. Xie, J. Lin, W. Xie, et X. Ma, « Characterization and biodegradation of chitosan–alginate polyelectrolyte complexes », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 1, p. 1-6, janv. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.017.
- [403] B. A. Harper, S. Barbut, A. Smith, et M. F. Marcone, « Mechanical and Microstructural Properties of “Wet” Alginate and Composite Films Containing Various Carbohydrates: Properties of wet alginate composite films... », *J. Food Sci.*, vol. 80, n° 1, p. E84-E92, janv. 2015, doi: 10.1111/1750-3841.12716.
- [404] T. M. M. Swamy, B. Ramaraj, et Siddaramaiah, « Sodium Alginate and Poly(ethylene glycol) Blends: Thermal and Morphological Behaviors », *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 47, n° 9, p. 877-881, juill. 2010, doi: 10.1080/10601325.2010.501296.
- [405] C. Xiao, L. Weng, et L. Zhang, « Improvement of physical properties of crosslinked alginate and carboxymethyl konjac glucomannan blend films », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, n° 13, p. 2554-2560, juin 2002, doi: 10.1002/app.10582.
- [406] L. Bastarrachea, S. Dhawan, et S. S. Sablani, « Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging: A Review », *Food Eng. Rev.*, vol. 3, n° 2, p. 79-93, juin 2011, doi: 10.1007/s12393-011-9034-8.
- [407] P. Song et H. Wang, « High-Performance Polymeric Materials through Hydrogen-Bond Cross-Linking », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 18, p. 1901244, 2020, doi: 10.1002/adma.201901244.
- [408] M. Lee, N. Rüegg, et S. Yildirim, « Evaluation of the antimicrobial activity of sodium alginate films integrated with cinnamon essential oil and citric acid on sliced cooked ham », *Packag. Technol. Sci.*, vol. 36, n° 8, p. 647-656, 2023, doi: 10.1002/pts.2733.
- [409] C. B. B. Luna, D. D. Siqueira, E. D. S. B. Ferreira, E. M. Araújo, et R. M. R. Wellen, « Effect of injection parameters on the thermal, mechanical and thermomechanical properties of polycaprolactone (PCL) », *J. Elastomers Plast.*, vol. 53, n° 8, p. 1045-1062, déc. 2021, doi: 10.1177/00952443211015345.

- [410] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, F. Pineiro, A. Jorda-Vilaplana, et S. Torres-Giner, « Ductility and Toughness Improvement of Injection-Molded Compostable Pieces of Polylactide by Melt Blending with Poly(ϵ -caprolactone) and Thermoplastic Starch », *Materials*, vol. 11, n° 11, Art. n° 11, nov. 2018, doi: 10.3390/ma11112138.
- [411] K. Vishal, K. Rajkumar, P. Sabarinathan, et V. Dhinakaran, « Mechanical and Wear Characteristics Investigation on 3D Printed Silicon Filled Poly (Lactic Acid) Biopolymer Composite Fabricated by Fused Deposition Modeling », *Silicon*, vol. 14, n° 15, p. 9379-9391, oct. 2022, doi: 10.1007/s12633-022-01712-9.
- [412] N. Benbettaïeb, M. Kurek, S. Bornaz, et F. Debeaufort, « Barrier, structural and mechanical properties of bovine gelatin-chitosan blend films related to biopolymer interactions: Properties of gelatin-chitosan films », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 94, n° 12, p. 2409-2419, sept. 2014, doi: 10.1002/jsfa.6570.
- [413] I. Choi, Y. Lee, J. S. Lyu, J.-S. Lee, et J. Han, « Characterization of ionically crosslinked alginate films: Effect of different anion-based metal cations on the improvement of water-resistant properties », *Food Hydrocoll.*, vol. 131, p. 107785, oct. 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.107785.
- [414] M. J. Costa, A. M. Marques, L. M. Pastrana, J. A. Teixeira, S. M. Sillankorva, et M. A. Cerqueira, « Physicochemical properties of alginate-based films: Effect of ionic crosslinking and mannuronic and guluronic acid ratio », *Food Hydrocoll.*, vol. 81, p. 442-448, août 2018, doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.03.014.
- [415] Y. Bai *et al.*, « UV-shielding alginate films crosslinked with Fe³⁺ containing EDTA », *Carbohydr. Polym.*, vol. 239, p. 115480, juill. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115480.
- [416] J. A. Sirviö, A. Kolehmainen, H. Liimatainen, J. Niinimäki, et O. E. O. Hormi, « Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials », *Food Chem.*, vol. 151, p. 343-351, mai 2014, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.11.037.
- [417] Z. Zou *et al.*, « A sodium alginate-based sustained-release IPN hydrogel and its applications », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 65, p. 39722-39730, 2020, doi: 10.1039/D0RA04316H.
- [418] S. Bekin, S. Sarmad, K. Gürkan, G. Yenici, G. Keçeli, et G. Gürdağ, « Dielectric, thermal, and swelling properties of calcium ion-crosslinked sodium alginate film », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 54, n° 6, p. 1372-1382, mai 2014, doi: 10.1002/pen.23678.
- [419] X.-L. Chen *et al.*, « Characterization of a New Cold-Adapted and Salt-Activated Polysaccharide Lyase Family 7 Alginate Lyase from *Pseudoalteromonas* sp. SM0524 », *Front. Microbiol.*, vol. 7, juill. 2016, doi: 10.3389/fmicb.2016.01120.

- [420] C. M. O. Müller, F. Yamashita, et J. B. Laurindo, « Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach », *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, n° 1, p. 82-87, avr. 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.07.026.
- [421] I. Rasheed, S. Riaz, et S. Shafique, « Seaweed as natural raw material for industrial applications; extraction, physio-chemical characterization and antioxidant potential of alginate based biofilm », juill. 2023, doi: 10.36721/PJPS.2023.36.4.REG.1241-1248.1.
- [422] I. Sathisaran et M. Balasubramanian, « Physical characterization of chitosan/gelatin-alginate composite beads for controlled release of urea », *Heliyon*, vol. 6, n° 11, p. e05495, nov. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e05495.
- [423] V. C. Resconi, A. Escudero, J. A. Beltrán, J. L. Olleta, C. Sañudo, et M. del Mar Campo, « Color, Lipid Oxidation, Sensory Quality, and Aroma Compounds of Beef Steaks Displayed under Different Levels of Oxygen in a Modified Atmosphere Package », *J. Food Sci.*, vol. 77, n° 1, p. S10-S18, 2012, doi: 10.1111/j.1750-3841.2011.02506.x.
- [424] V. Jost, K. Kobsik, M. Schmid, et K. Noller, « Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films », *Carbohydr. Polym.*, vol. 110, p. 309-319, sept. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.096.
- [425] W. Al-Gethami et N. Al-Qasmi, « Antimicrobial Activity of Ca-Alginate/Chitosan Nanocomposite Loaded with Camptothecin », *Polymers*, vol. 13, n° 20, Art. n° 20, janv. 2021, doi: 10.3390/polym13203559.
- [426] S. Jin, K. Li, C. Xia, et J. Li, « Sodium alginate-assisted route to antimicrobial biopolymer film combined with aminoclay for enhanced mechanical behaviors », *Ind. Crops Prod.*, vol. 135, p. 271-282, sept. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.04.052.
- [427] Y. Han et L. Wang, « Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogalllic acid: physical and antibacterial properties: Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogalllic acid », *J. Sci. Food Agric.*, vol. 97, n° 4, p. 1295-1301, mars 2017, doi: 10.1002/jsfa.7863.
- [428] I. Sanmartín-Santos, S. Gandía-Llop, B. Salesa, M. Martí, F. Lillelund Aachmann, et Á. Serrano-Aroca, « Enhancement of Antimicrobial Activity of Alginate Films with a Low Amount of Carbon Nanofibers (0.1% w/w) », *Appl. Sci.*, vol. 11, n° 5, Art. n° 5, janv. 2021, doi: 10.3390/app11052311.
- [429] S. Sayın *et al.*, « Characterization and evaluation of the antimicrobial properties of algal alginate; a potential natural protective for cosmetics », 2022, doi: 10.29228/jrp.117.

- [430] Z. Belattmania *et al.*, « Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Sodium Alginate from the Invasive Macroalga *Sargassum muticum* », *BioNanoScience*, vol. 8, n° 2, p. 617-623, juin 2018, doi: 10.1007/s12668-018-0518-3.
- [431] A. Soumia *et al.*, « Fe₃O₄-alginate nanocomposite hydrogel beads material: One-pot preparation, release kinetics and antibacterial activity », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 145, p. 466-475, févr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.211.

Annexe



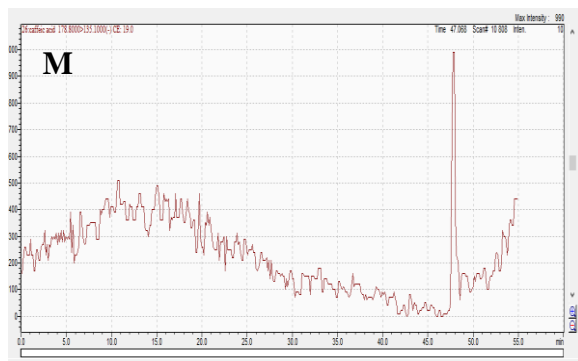
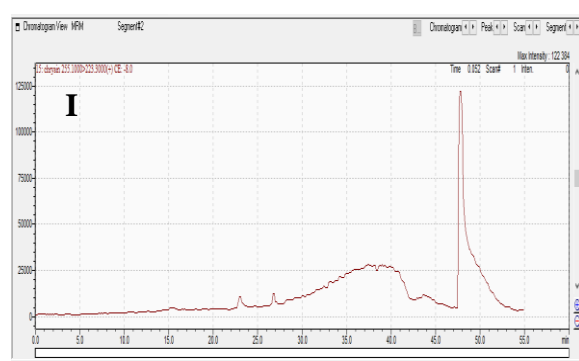
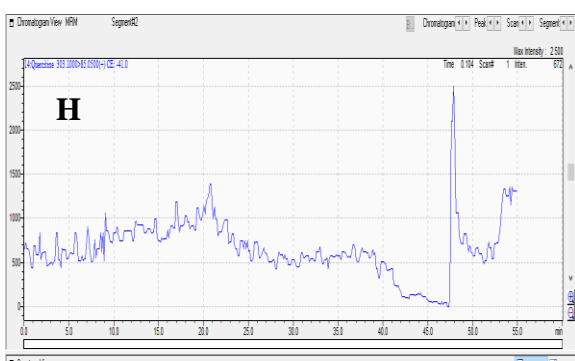
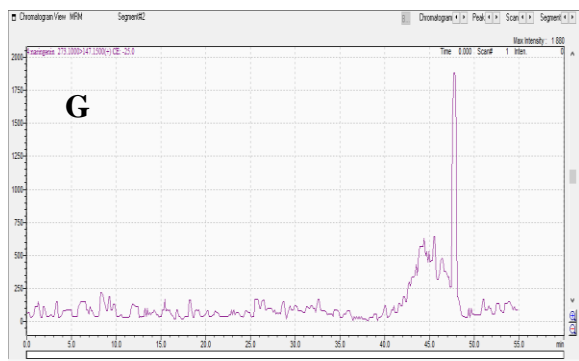
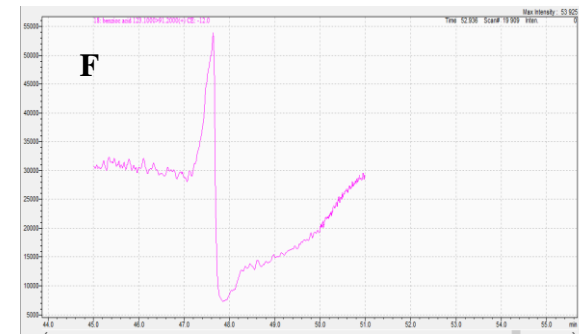
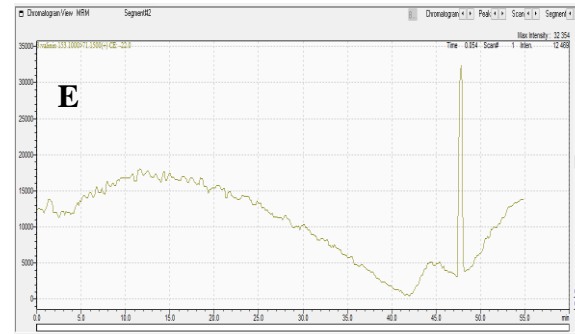
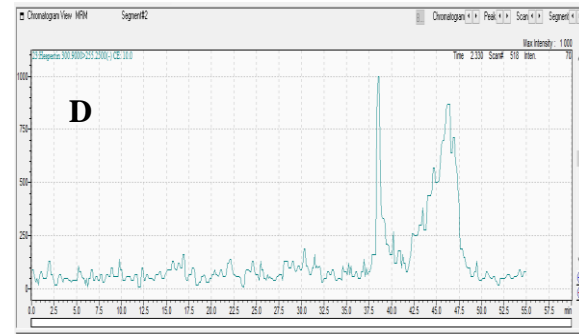
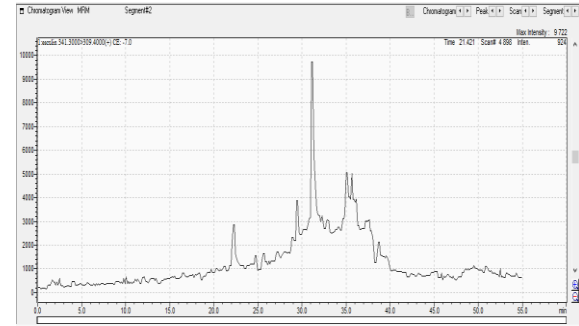
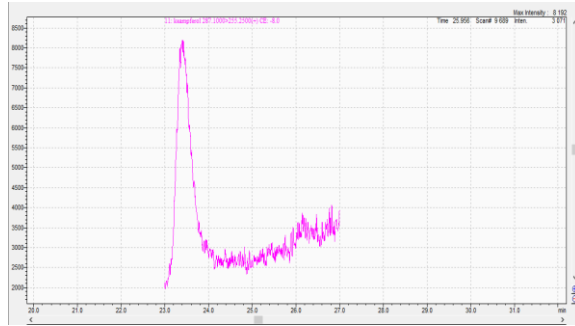
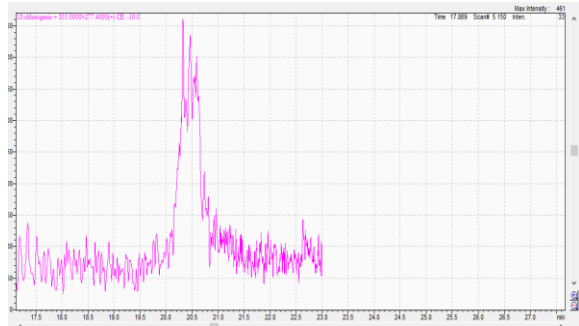


Figure S1: Profile phénolique de *Dictyota dichotoma* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = « non détecté » : +/- : positif/négatif ; Rt : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Voltage CE : Capillary electrospray; **(A)**: Kaempferol; **(B)**: Esculin; **(C)**: Hespertin; **(D)**: Vanillin; **(E)**: 4-Hydroxy Coumarin Acid; **(F)**: Naringenin; **(G)**: Gallic acid; **(H)**: Chlorogenic Acid; **(I)**: Benzoic Acid; **(J)**: Quercetin. **(K)**: Chrysin; **(L)**: Rutin; **(M)**: Caffeic acid



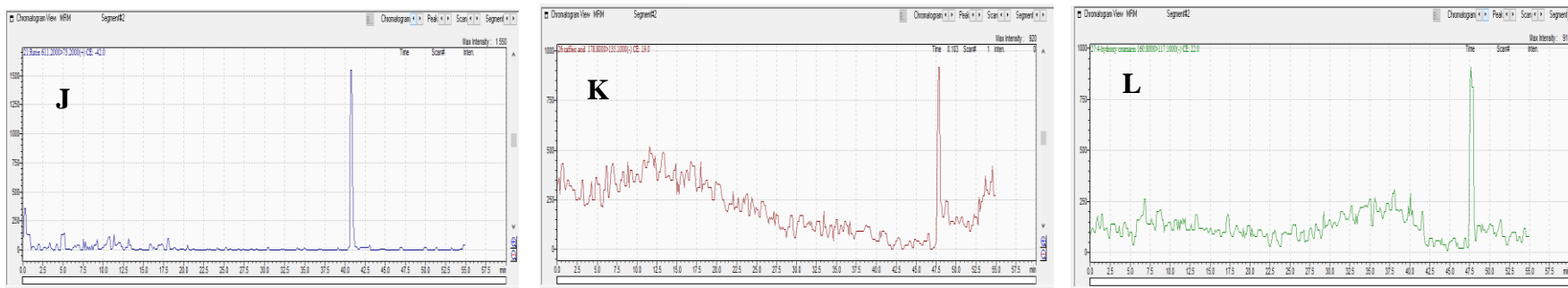
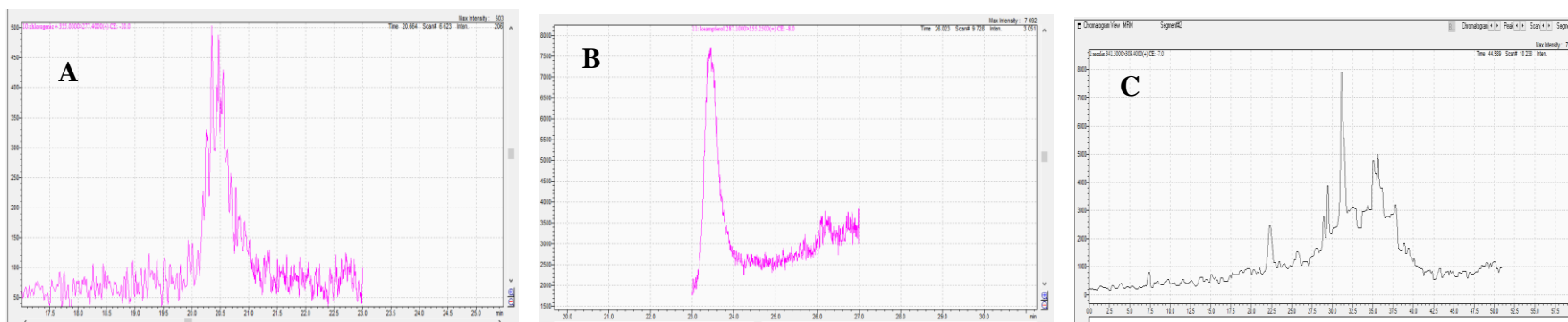


Figure S2: Profile phénolique de *Sargassum muticum* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = « non détecté » ; +/- : positif/négatif ; Rt : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Voltage CE : Capillary electrospray; **(A)**: Chlorogenic Acid; **(B)**: Kaempferol; **(C)**: Esculin; **(D)**: Hesperitin; **(E)**: Vanillin; **(F)**: Benzoic Acid; **(G)**: Naringenin; **(H)**: Quercetin; **(I)**: Chrysin; **(J)**: Rutin. **(K)**: Caffeic acid; **(L)**: 4-Hydroxy Coumarin Acid



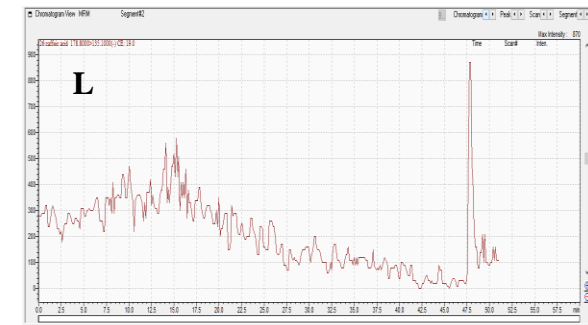
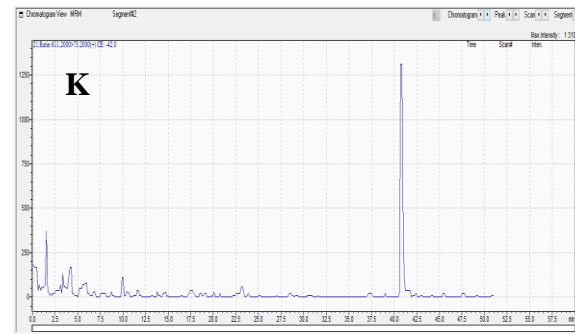
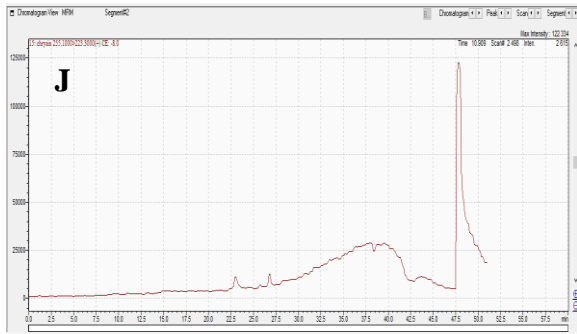
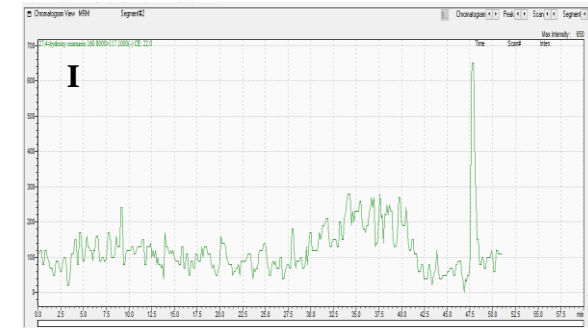
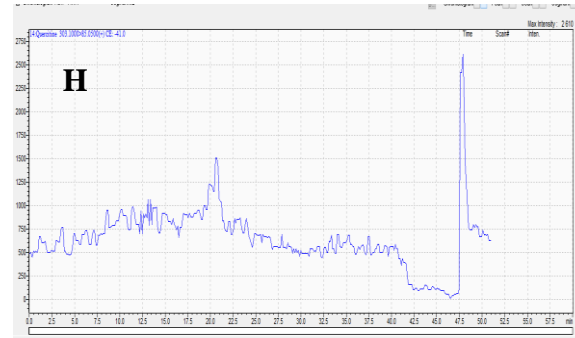
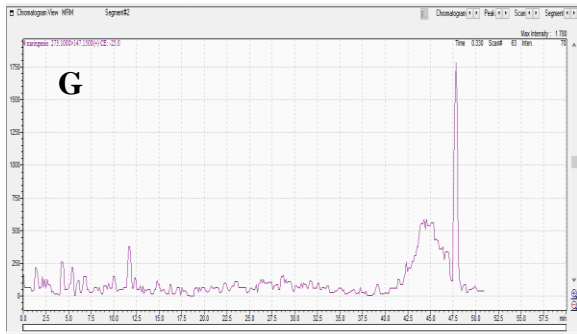
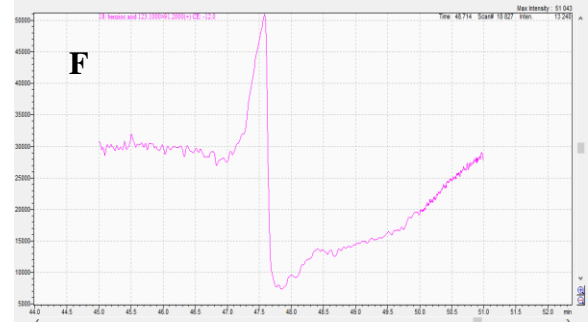
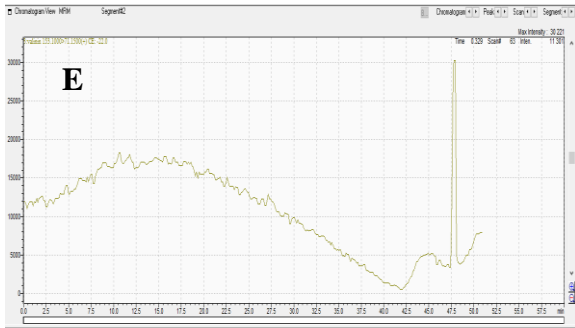
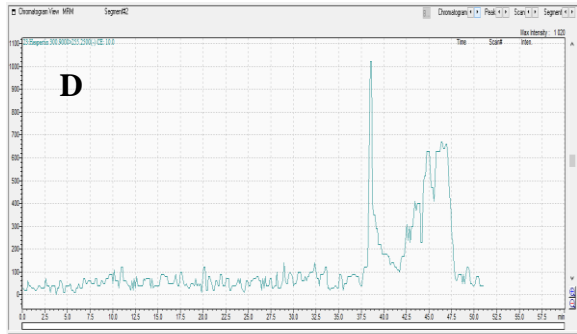
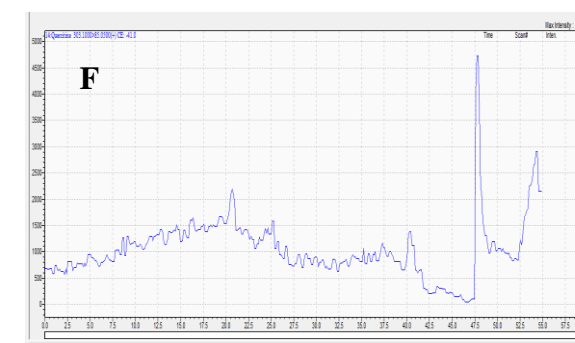
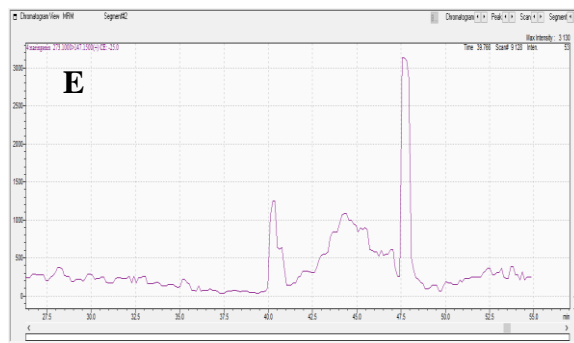
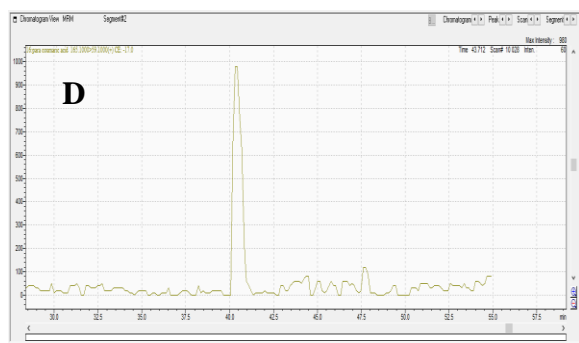
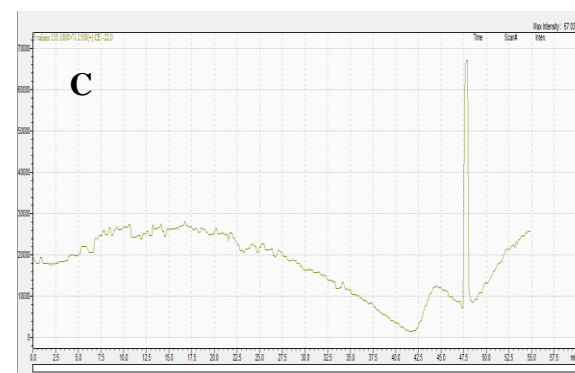
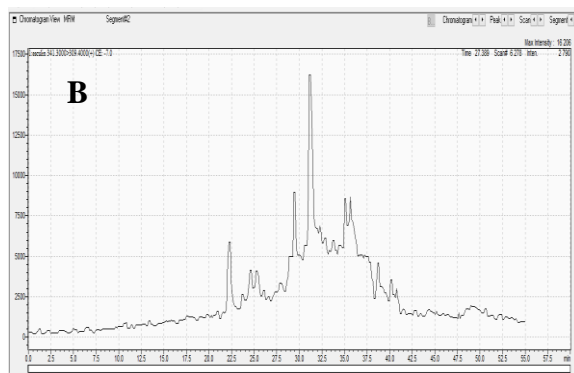
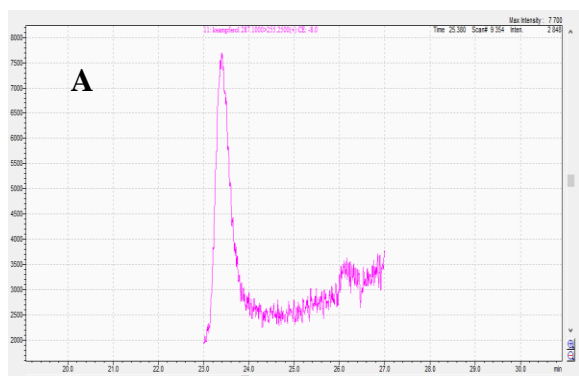


Figure S3: Profile phénolique de *Coralina officinalis* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = « non détecté » : +/- : positif/négatif ; Rt : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Voltage CE : Capillary electrospray; **(A)**: Chlorogenic Acid; **(B)**: Kaempferol; **(C)**: Esculin; **(D)**: Hesperitin; **(E)**: Vanillin; **(F)**: Benzoic Acid; **(G)**: Naringenin; **(H)**: Quercetin; **(I)**: 4-Hydroxy Coumarin Acid; **(J)**: Chrysin; **(K)**: Rutin. **(L)**: Caffeic acid.



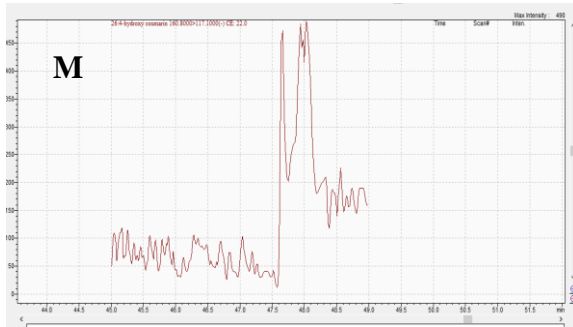
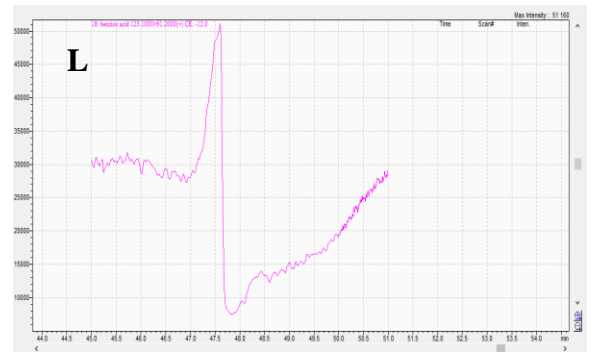
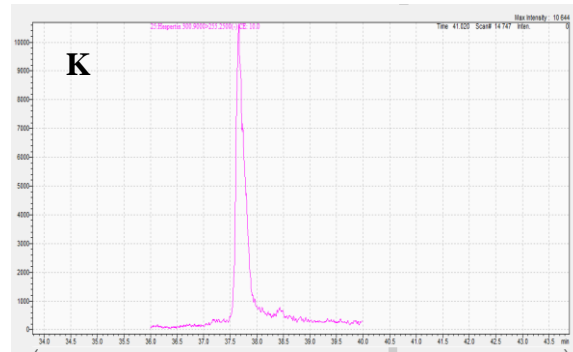
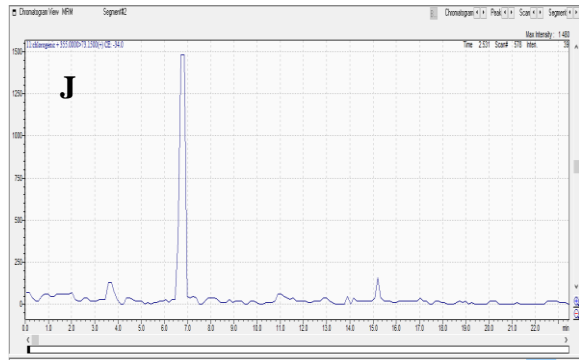
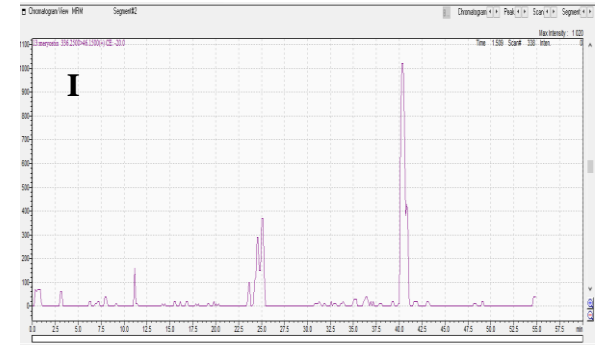
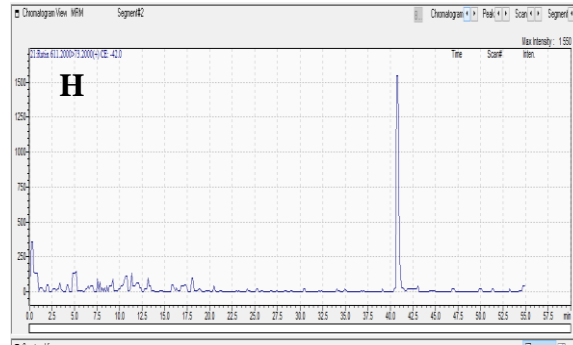
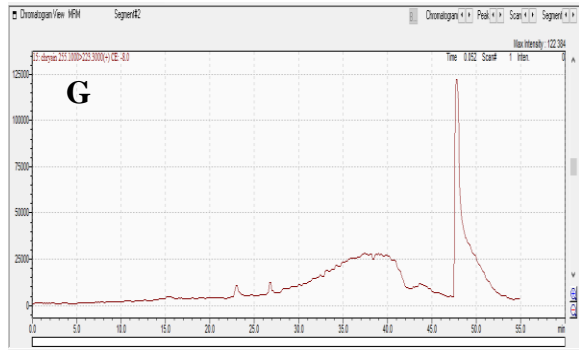
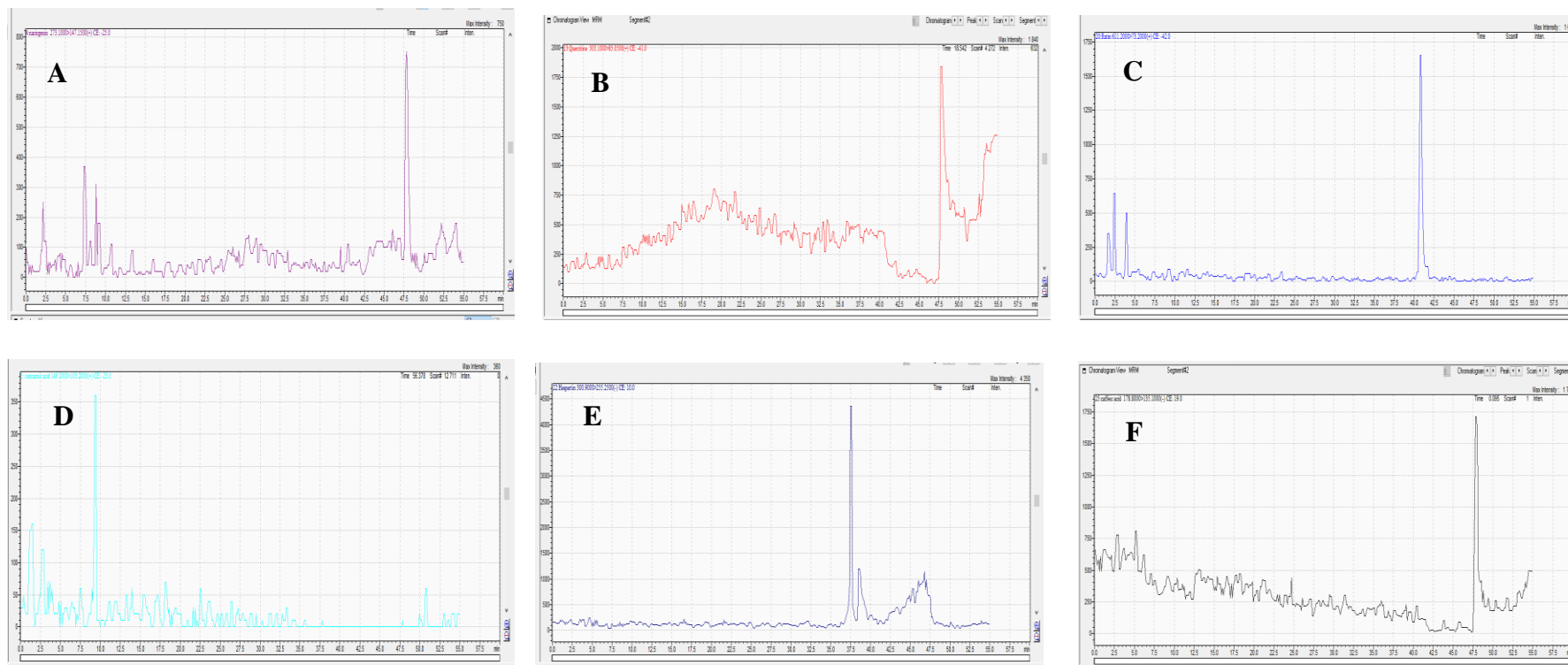


Figure S4: Profile phénolique de l'*Ulva lactuca* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = « non détecté » ; +/- : positif/négatif ; Rt : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Voltage CE : Capillary electrospray; **(A)**: Kaempferol; **(B)**: Esculin; **(C)**: Vanillin; **(D)**: P-cumaric acid; **(E)**: Naringenin; **(F)**: Quercetin; **(G)**: Chrysin; **(H)**: Rutin; **(I)**: Myricetin; **(J)**: Chlorogenic Acid; **(K)**: Hespertin; **(L)**: Benzoic Acid; **(M)**: 4-Hydroxy Coumarin Acid.



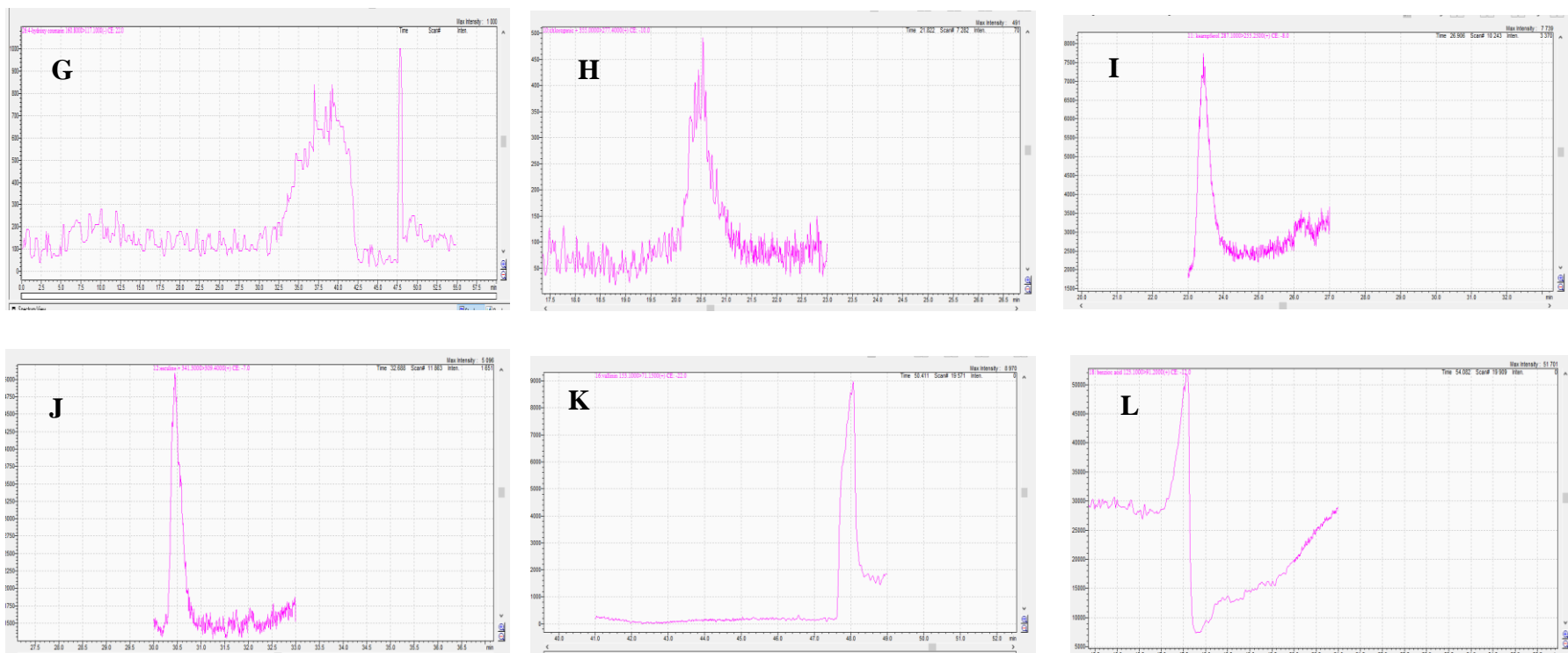


Figure S5: Profile phénolique de *Cladophora laetevirens* déterminé par UPLC-ESI-MS-MS. Nd = « non détecté » ; +/- : positif/négatif ; Rt : Temps de rétention ESI : Electrospray ionization ; Voltage CE : Capillary electro spray; (A): Naringenin; (B): Quercetin;; (C): Rutin; (D): Cinnamic acid; (E): Hespertin; (F): Caffeic acid; (G): 4-Hydroxy Coumarin Acid; (H): Chlorogenic Acid; (I): Kaempferol; (J): Esculin; (K): Vanillin; (L): Benzoic Acid.

