

HYDROCOLLOIDES

PECTINES - ALGINATES - CARRAGHENANES - GUAR - CAROUBE
XANTHANE
GELATINE

MERO

ROUSSELOT

SATIA

CARRAGHENANES

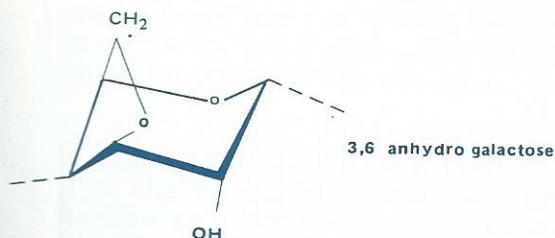
Il y a plus de 600 ans, dans le district de Carraghen sur les côtes d'Irlande du sud, on utilisait déjà l'Irish moss en médecine, et en alimentation, en particulier pour sa propriété originale qui consistait à gélifier le lait.

Cet emploi remonte également très loin dans le temps, sur les côtes françaises et bretonnes. En effet, le lichen "blanchi" ou "goémon blanc" était utilisé par la population côtière pour la préparation de flans de lait, réalisés par simple cuisson des algues dans le lait.

On retrouve tout naturellement cette utilisation sur les côtes américaines où la fabrication industrielle des extraits a débuté réellement, après la seconde guerre mondiale. A l'origine, seul le "lichen", mélange de *Chondrus crispus* et de *Gigartina stellata* était utilisé. Ensuite, les carraghénanes ont été extraits à partir de diverses algues rouges.

STRUCTURE

Les carraghénanes sont des polymères de galactoses plus ou moins sulfatés. Au fur et à mesure que les analyses se sont affinées, on en est arrivé à définir de plus en plus de fractions de carraghénane. Bien que tous ces carraghénanes soient légèrement différents, on y retrouve **toujours un squelette commun qui est une chaîne de D-galactoses liés alternativement en α - (1 → 3) et β - (1 → 4)**. Les différences sont dues ensuite à la quantité et à la position des sulfates et à la présence ou non d'un pont 3,6 anhydro sur le galactose lié en 1 et 4.



On distingue principalement :

- | | | |
|--|--------|-----------|
| <input type="checkbox"/> le carraghénane | Iota | ι |
| <input type="checkbox"/> le carraghénane | Kappa | κ |
| <input type="checkbox"/> le carraghénane | Lambda | λ |

et ensuite.....

- | | | |
|--|----|-------|
| <input type="checkbox"/> le carraghénane | Mu | μ |
| <input type="checkbox"/> le carraghénane | Nu | ν |

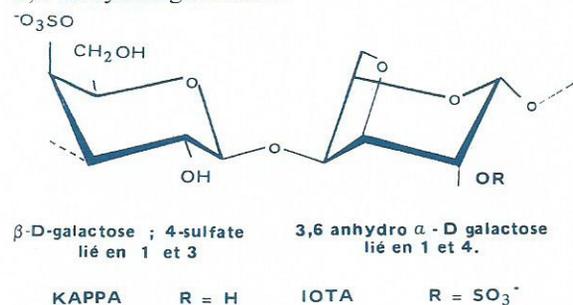
La proportion des différents constituants varie suivant l'espèce d'algues considérée mais également suivant le lieu et la saison de la récolte.

La spectroscopie infra-rouge est un moyen rapide pour identifier les carraghénanes et distinguer les fractions Iota, Kappa et Lambda.

LES CARRAGHÉNANES GÉLIFIANTS Kappa κ et Iota ι
 et leurs précurseurs biologiques Mu μ et Nu ν

Les κ et ι carraghénanes sont formés par un enchaînement de β -D-galactose 4-sulfate lié en 1 et 3 de conformation 4C_1 et de 3,6 anhydro-galactose de conformation 1C_4 lié en 1 et 4.

La seule différence vient du fait que le ι porte en plus un sulfate sur le carbone 2 du 3,6 anhydro-galactose.

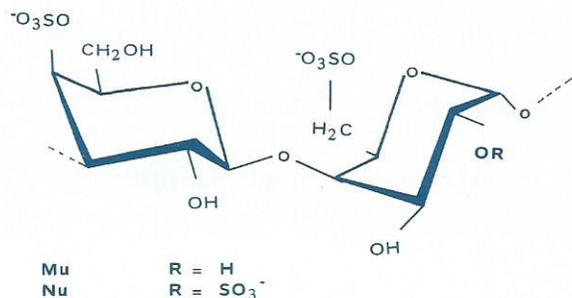


Les macromolécules de carraghénanes géliants ne sont jamais pures en κ ou en ι mais sont hybrides. Il y a toujours un peu de ι dans le κ et inversement.

Dans les macromolécules il existe en plus des unités parasites plus ou moins sulfatées, en particulier de μ et de ν carraghénanes.

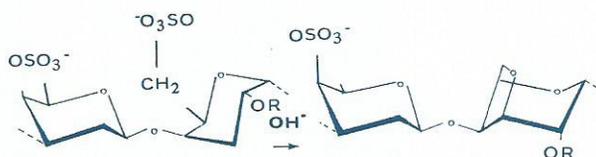
Le motif dimère de μ et ν carraghénanes est constitué d'un galactose 4-sulfate de conformation 4C_1 lié en 1 et 3 et d'un galactose 6-sulfate de conformation 4C_1 lié en 1 et 4.

La seule différence comme entre le κ et ι vient du fait que le ν porte en plus un sulfate sur le carbone 2.

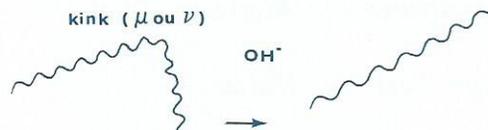


La gélification des κ et ι carraghénanes se fait par association des doubles hélices dont la formation est possible par l'alternance des conformations 4C_1 et 1C_4 . Dans les carraghénanes natifs, si il y a des μ et des ν , on rompt la régularité de la chaîne et on assiste à des déviations, ce que Rees appelle les "kinks". Les zones régulières sont alors trop courtes pour établir des liaisons stables et les carraghénanes correspondants sont très peu géliants.

C'est la raison pour laquelle, l'extraction des carraghénanes géliants se fait pratiquement toujours en milieu alcalin. Dans ces conditions, on assiste à un désulfatation sur le carbone 6 des μ et ν carraghénanes avec une cyclisation entre les carbones 3 et 6 pour former du 3,6 anhydro-galactose.



C'est à dire que l'irrégularité μ devient du κ et le ν du ι . Et là, où il y avait une irrégularité de structure, on rétablit la régularité et les forces de gel des carraghénanes correspondants sont considérablement améliorées.



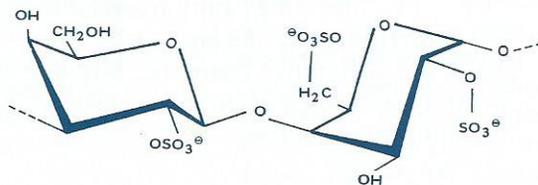
Dans l'algue, il existe une enzyme qui fait la même transformation et c'est pourquoi, les μ et ν ont été appelés les précurseurs biologiques des κ et ι carraghénanes.

CARRAGHENANES

LE CARRAGHÉNANE LAMBDA

Le λ carraghénane est constitué d'un enchaînement de β -D-galactose, 2-sulfate de conformation 4C_1 , lié en 1 et 3 et d'un α -D-galactose, 2,6-disulfate de conformation 4C_1 lié en 1 et 4.

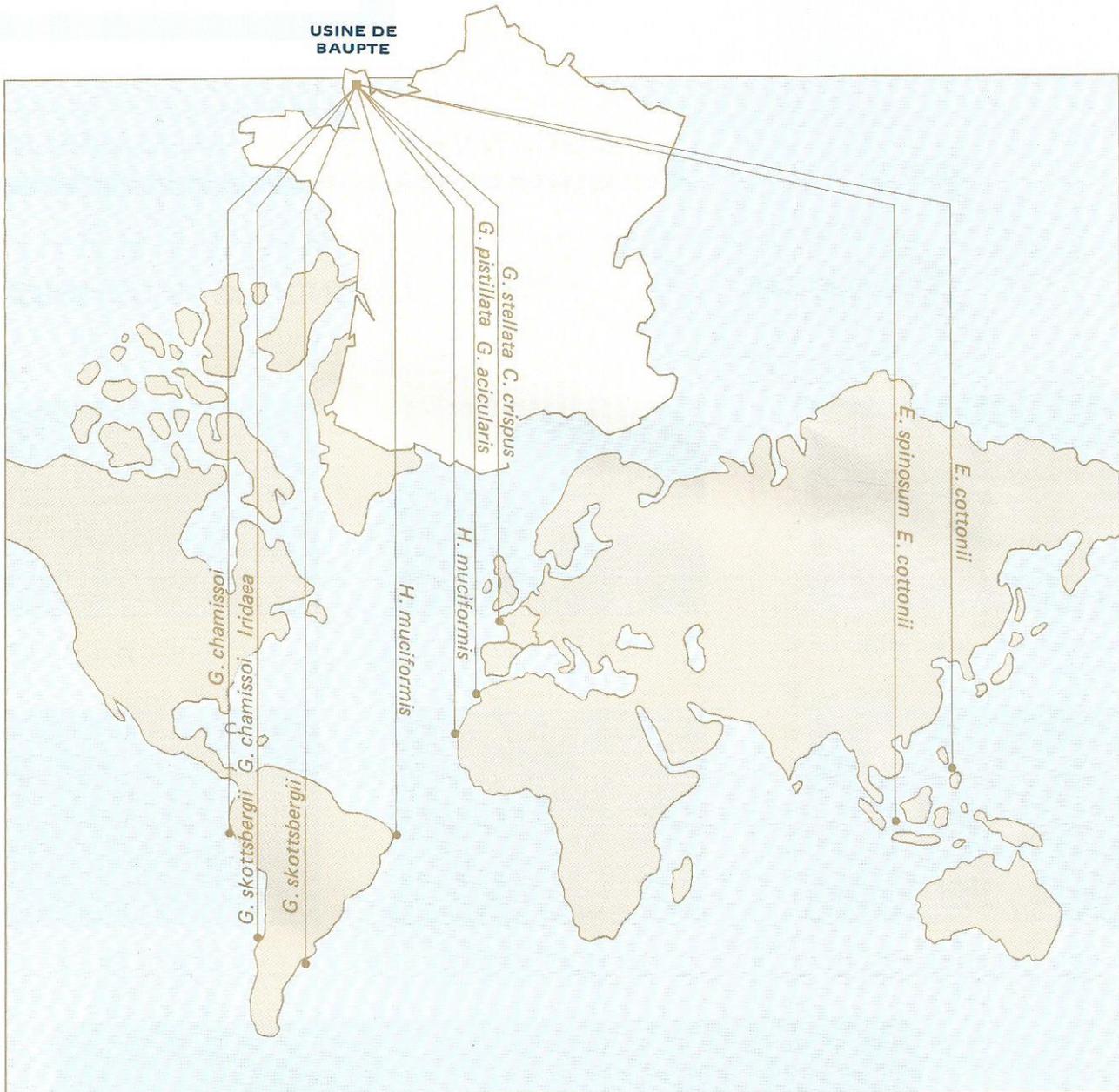
Cette conformation 4C_1 pour tous les galactoses ne permet pas la formation d'hélices et le λ carraghénane n'est pas gélifiant.



ORIGINE

<i>G. stellata</i>	France	<i>C. crispus</i>	France - Atlantique Nord
<i>G. acicularis</i>	Maroc	<i>Iridaea</i>	Chili
<i>G. skottsbergii</i>	Argentine - Chili	<i>E. cottonii</i>	Philippines - Indonésie
<i>G. pistillata</i>	Maroc	<i>E. spinosum</i>	Indonésie
<i>G. chamissoi</i>	Pérou - Chili	<i>H. muciformis</i>	Brésil - Sénégal

Répartition géographique des différentes algues rouges



RHODOPHYCEAE
ALGUES ROUGES

GIGARTINALES

GIGARTINACEAE

GIGARTINA

CHONDRUS

IRIDAEA



G stellata



G skottsbergii



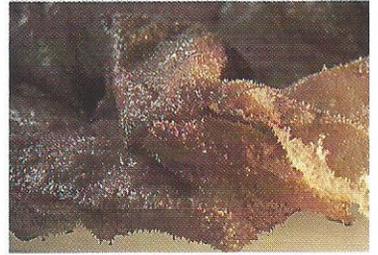
G canaliculata



G pistillata



G chamissoi



Iridaea sp

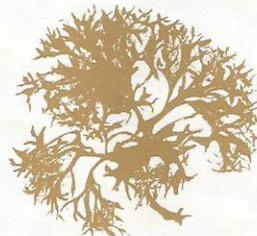


C crispus

ORIGINE

QUELQUES
ESPECES
D'ALGUES ROUGES
UTILISEES
POUR LA
FABRICATION DES

CARRAGHENANES



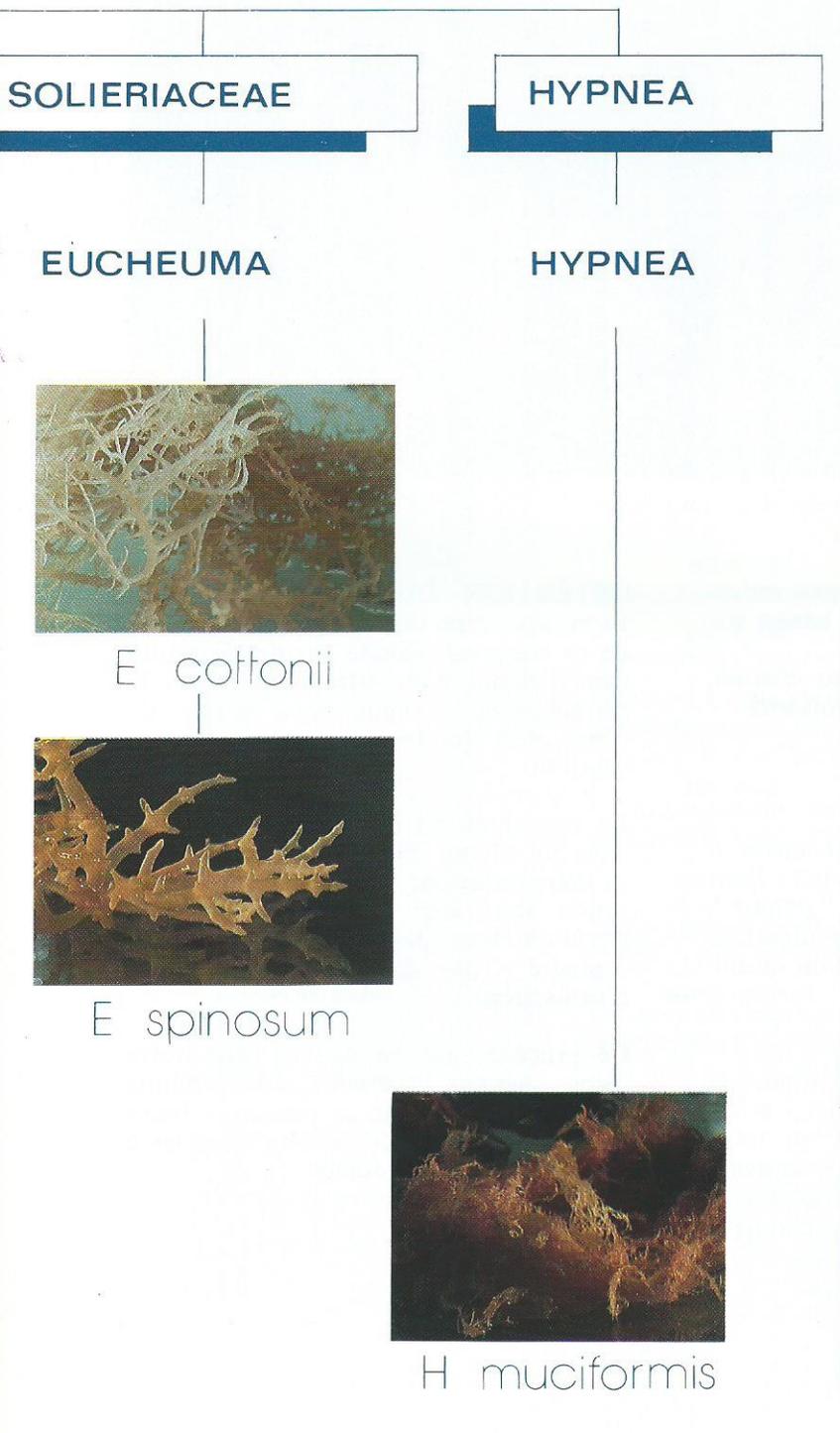
Chondrus crispus

L'industrie des carraghénanes en France s'est développée à partir du "lichen" ramassé sur les côtes françaises. Le "lichen", mélange de *Chondrus crispus* et de *Gigartina stellata* est toujours récolté sur les côtes normandes et bretonnes. Il se ramasse à la main, à marée basse, pendant les périodes de grandes marées.

La part du "lichen" dans nos matières premières a néanmoins diminué au fil des ans et plusieurs autres espèces d'algues rouges sont maintenant utilisées, et permettent ainsi d'adapter les formulations aux besoins de la clientèle.

composition de quelques
ALGUES ROUGES

<i>eucheuma cottonii</i>	κ
<i>eucheuma spinosum</i>	ι
<i>gigartina acicularis</i>	λ
<i>chondrus crispus</i>	
<i>gigartina stellata</i>	κ + ι + λ
<i>iridea sp.</i>	



CARRAGHENANES

PROCEDE DE FABRICATION



Les carraghénanes sont préparés industriellement par des méthodes basées sur deux de leurs propriétés :

- ils sont solubles dans l'eau chaude,
- ils sont insolubles dans les solvants organiques polaires.

EXTRACTION

Après lavage, les algues sont mises à macérer dans de l'eau chaude. Pour faciliter l'extraction de la "gomme", les algues sont broyées et la digestion est effectuée en présence d'un alcali.

PURIFICATION

On sépare la gomme des impuretés insolubles (cellulose, protéines, sable, etc...) par filtration à chaud sur toile, sous pression, en présence d'un adjuvant (terre filtrante) qui permet d'obtenir un sirop limpide contenant le carraghénane en solution.

OBTENTION DU CARRAGHÉNANE

La récupération du carraghénane à partir de ce sirop est réalisée par précipitation dans l'alcool haut titre dans lequel le carraghénane coagule sous forme de fibres alors que les impuretés restent en solution.

Le coagulum est relavé, après essorage, dans un alcool haut titre pour parfaire sa déshydratation, puis séché par évaporation sous vide, et enfin broyé à granulométrie désirée. L'alcool est régénéré par distillation avant sa réutilisation.

Ce procédé, mis en oeuvre dans notre usine, permet d'obtenir des produits d'une grande pureté se présentant sous forme de poudre de couleur blanche à crème, sans goût ni odeur.

BIOPOLYMERES

