

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



## THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : CHIMIE

Spécialité: CHIMIE APPLIQUEE

Présentée par :

**YOUCEFI Djamila**

Sujet :

**Contribution à l'étude phytochimique des extraits du *Sapindus mukorossi* : valorisation des activités biologiques, thérapeutiques et environnementales**

Devant le jury d'examen composé de :

Mme. ALI AHMED Djamila	Professeur	UMMTO	Président(e)
Mme. HADJZIANE Amel	Professeur	USD-Blida	Rapporteur
Mme. FERNANE Farida	Professeur	UMMTO	Co- Rapporteur
Mr. BOUTOUMI Hocine	Professeur	USD-Blida	Examineur
Mme. LARIBI Hassiba	Professeur	USD-Blida	Examinatrice
Mme. AZIRA Hakima Fatima	Professeur	UMMTO	Examinatrice

**Année universitaire : 2022/2023**

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



**THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

Filière : CHIMIE

Spécialité: CHIMIE APPLIQUEE

Présentée par :

**YOUCEFI Djamila**

Sujet :

**Contribution à l'étude phytochimique des extraits du *Sapindus mukorossi* : valorisation des activités biologiques, thérapeutiques et environnementales**

Devant le jury d'examen composé de :

Mme. ALI AHMED Djamila	Professeur	UMMTO	Président(e)
Mme. HADJZIANE Amel	Professeur	USD-Blida	Rapporteur
Mme. FERNANE Farida	Professeur	UMMTO	Co- Rapporteur
Mr. BOUTOUMI Hocine	Professeur	USD-Blida	Examineur
Mme. LARIBI Hassiba	Professeur	USD-Blida	Examinatrice
Mme. AZIRA Hakima Fatima	Professeur	UMMTO	Examinatrice

**Année universitaire : 2022/2023**

# *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail*

*à toute ma famille*

*à mes sœurs et mes frères*

*à tous mes enseignants et toutes mes enseignantes*

*à tous ce qui ont participé à la réussite de ce  
travail.*

## Remerciements

Louanges à ALLAH le Tout-Puissant, le plus miséricordieux et le plus bienfaisant qui a déversé sur moi ses bénédictions tout au long de mes efforts pour réaliser ce travail de recherche. Il nous guide dans les ténèbres et nous aide dans les difficultés et nous donne la force de mener à terme notre travail. Tous les respects et louanges pour le Saint Prophète MUHAMMAD ) qui nous a permis de reconnaître notre créateur. Il a montré le bon chemin et nous a donné un code de vie complet.

Je remercie mes deux promotrices Pr Hadj ziane Amel et Pr Fernane Farida pour m'avoir accompagné dans l'élaboration de cette thèse. Un grand hommage pour vous ; pour votre disponibilité, patience, inconditionnel soutien et encouragement. Vous étiez des chandelles qui ont illuminé mon chemin, veuillez agréer mes salutations les plus respectueuses. LE GRAND DIEU ALLAH tout seul peut vous récompenser pour l'immense joie que vous avez introduit dans ma vie.

La présidence de ce jury est honorablement assurée par Pr Mme Ali Ahmed Djamila, je vous exprime ma gratitude pour avoir accepté de juger et supervisé ce travail. Je souhaite également présenter mes remerciements pour Pr Laribi Hassiba, Pr Azira Hakima-Fatima et Pr Boutoumi Hocine qui m'ont fait l'immense joie de faire partie des membres de ce jury.

Je présente mes remerciements à tous les masters qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce travail.

Je remercie Dr Zouhaier BOUALLAGUI directeur du laboratoire des Bioprocédés Environnementaux Centre de Biotechnologie de Sfax en Tunisie et Pr Sami Sayadi. Ils m'ont permis d'exercer les travaux qui concernent le chapitre VI, je vous remercie infiniment pour votre accueil chaleureux et inconditionnel, votre soutien, pour votre professionnalisme et pour votre accompagnement durant ma présence au sein de votre laboratoire.

Je présente mes remerciements au Pr Benamar Amine pour sa disponibilité et pour avoir aidé à réaliser et interpréter les caractérisations par XRF auprès du laboratoire FUNDAPL.

Je remercie tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette recherche, je remercie tous les techniciens des laboratoires, zahira, farida, assia, zahra,

Je ne cesserai de remercier tous les membres de ma famille ; mon mari, mes enfants ahlem, raouf, chahrazed, mes frères, mes sœurs houda, nora et salima pour leur soutien incontestable et infaillible à surmonter les obstacles.

# Le Sommaire

Dédicace

Remerciement

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Glossaire

Résumé

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>I. Généralités sur <i>Sapindus mukorossi</i></b> .....	<b>4</b>
I.1. Famille des <i>Sapindacées</i> .....	4
I.2. Espèces de <i>Sapindus</i> .....	4
I.3. Espèce <i>Sapindus mukorossi</i> .....	6
I.4. Composition chimique du <i>Sapindus mukorossi</i> .....	8
I.5. Quelques applications ethnomédecinales et pharmacologiques des parties du <i>Sapindus mukorossi</i> .....	10
<b>II. Biosorption du bleu de méthylène et des ions Pb(II) en milieu aqueux</b> .....	<b>14</b>
II.1. La pollution des eaux.....	14
II.2. La biosorption.....	15
II.3. Les mécanismes de biosorption .....	16
II.4. Biosorption des colorants en milieu aqueux.....	16
II.4.1. Classification des colorants .....	16
II.4.2. Mécanisme d'adsorption du colorant bleu de méthylène .....	16
II.5. Synthèse des travaux sur l'usage des résidus du <i>S.mukorossi</i> comme biosorbant .....	17
II.5.1. Adsorption des colorants en milieu aqueux .....	17
II.5.2. Adsorption du plomb en milieu aqueux .....	18
II.6. Etude expérimentale de biosorption du méthylène bleu.....	18
II.6.1. Etat de l'art sur l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées.....	19
II.6.2. Caractérisation des trois biosorbants .....	20
II.6.3. Expériences de biosorption du bleu de méthylène .....	21
II.6.4. Résultats et discussion.....	23
II.7. Discussion.....	35
II.8. Conclusion.....	36

II.9. Biosorption d'ions Pb (II) sur les résidus des péricarpes de <i>Sapindus mukorossi</i> .....	37
II.9.1. Expériences de biosorption des ions Pb(II).....	37
II.9.2. Résultats et discussion.....	38
II.9.3. Discussion : .....	45
<b>III- Evaluation des propriétés tensioactives des extraits du <i>Sapindus mukorossi</i> .....</b>	<b>47</b>
III.1. Les surfactants naturels .....	47
III.1.1. Les saponines en tant que biosurfactants.....	47
III.2. Partie expérimentale .....	49
III.2.1. Matériel et méthodes .....	50
III.2.2. Préparation et conservation du fruit.....	50
III.2.3. Extraction du biosurfactant.....	50
III.2.4. Caractérisation des extraits .....	51
III.2.5. Formulation d'un gel antiseptique.....	54
III.2.6. Résultats de la caractérisation de l'extrait du fruit en tant que biosurfactant. ....	58
III.3. Conclusion .....	70
<b>IV. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits du <i>Sapindus mukorossi</i> .....</b>	<b>72</b>
IV.1. Le stress oxydant .....	72
IV.1.1. Les antioxydants .....	73
IV.1.2. Matériel et méthodes .....	75
IV.1.3. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits du <i>Sapindus</i> .....	77
IV.1.4. Résultats.....	80
IV.1.5. Discussions générale.....	89
IV.2. Conclusion .....	94
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>96</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>100</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>116</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1-</b> Carte des zones d'habitat appropriées pour <i>Sapindus</i> dans les conditions climatiques actuelles (Liu et al., 2021) .....	5
<b>Figure I.2</b> - Aire de répartition des habitats de <i>Sapindus</i> sur six continents dans l'environnement actuel (Liu et al., 2021).....	5
<b>Figure I.3</b> - Les différentes parties du <i>Sapindus mukorossi</i> ( <a href="https://www.ceuxdebougie.com/05-HIST/5.43">https://www.ceuxdebougie.com/05-HIST/5.43</a> ) .....	7
<b>Figure II.1</b> – Péricarpes du <i>S.mukorossi</i> et parties aériennes de <i>T.numidicus</i> et <i>O.glandulosu</i> .....	19
<b>Figure II.2</b> - Spectres FT-IR des biosorbants SMPF (a), RTN (b) et ROG (c).....	24
<b>Figure II.3</b> - Images MEB du biosorbant SMPF avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.....	25
<b>Figure II.4</b> - Images MEB du biosorbant RTN avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.....	26
<b>Figure II.5</b> - Images SEM du biosorbant ROG avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.....	26
<b>Figure II.6</b> - Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM par les biosorbants SMPF, ROG et RTN ( $C_0 = 100$ mg/L, dose de biosorbant =2 g/L, 25 °C, pH5).....	27
<b>FigureII.7</b> - Effet du rapport solide/liquide sur la biosorption de BM par RTN, ROG et SMPF ( $C_0 = 100$ mg/L, 25 °C, pH 5, temps de contact 60min). .....	28
<b>FigureII.8</b> - Effet du pH de la solution sur la biosorption du BM par SMPF, ROG et RTN ( $C_0 = 100$ mg/L, rapport solide/liquide =2 g/L, 25 °C, temps de contact 60min). .....	28
<b>Figure II.9</b> - Tracé de la transformée linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN .....	30
<b>Figure II.10</b> – Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN. ....	32
<b>Figure II.11</b> – Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN. ....	32
<b>Figure II.12-</b> Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant RTN.....	34
<b>Figure II.13</b> - Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant ROG .....	34
<b>Figure II.14-</b> Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant SMPF .....	34
<b>Figure II.15</b> - Cinétique de biosorption des ions Pb(II) sur les résidus de <i>Sapindus mukorossi</i> .....	38
<b>Figure II.16</b> - Tracé des transformées linéaires des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre pour le cas de la biosorption des ions $Pb^{2+}$ par les résidus de <i>Sapindus mukorossi</i> sous agitation mécanique. ....	39
<b>Figure II.17</b> - Tracé des transformées linéaires des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre pour le cas de la biosorption des ions $Pb^{2+}$ par les résidus de <i>Sapindus mukorossi</i> sous agitation à ultrasons.....	39
<b>Figure II.18</b> – Spectre XRF du biosorbant natif .....	41

<b>Figure II.19</b> – Spectres XRF du biosorbant après adsorption des ions Pb <sup>2+</sup> .....	41
<b>Figure II.20</b> - Spectres FTIR du biosorbant natif (en noir) et du biosorbant ayant fixé les ions Pb <sup>2+</sup> (en jaune).....	43
<b>Figure II.21</b> - Principales fonctions oxygénées de surface impliquées dans la biosorption (Lautrette, 2004).....	44
<b>Figure III.1</b> - Structure des aglycones de saponines isolées du <i>Sapindus mukorossi</i> (Sochacki & Vogt, 2022) .....	48
<b>Figure III.2</b> - Représentation schématique d'une émulsion .....	52
<b>Figure III.3</b> - Mesure du volume de la mousse.....	53
<b>Figure III.4</b> - Variation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant. 58	
<b>Figure III.5</b> – Evolution de l'activité émulsifiante de la solution du biosurfactant. ....	60
<b>Figure III.6</b> - Evolution de l'activité émulsifiante de la solution du SDS. ....	60
<b>Figure III.7</b> - Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant.....	62
<b>Figure III.8</b> – Aspect du gel formulé à base de l'extrait de <i>Sapindus mukorossi</i> .....	63
<b>Figure III.9</b> - Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement (du gel à base d'extrait). ....	64
<b>Figure III.10</b> - Courbe d'écoulement du gel à base de SLES : La viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. ....	66
<b>Figure III.11</b> - Résultats du DGAT et DMLT.....	66
<b>Figure III.12</b> - Structure de la saponine détectée dans l'extrait éthanolique des péricarpes (Sharma et al., 2013). ....	67
<b>Figure III.13</b> - Les zones d'inhibition de l'extrait éthanolique du <i>Sapindus mukorossi</i> .....	68
<b>Figure III.14</b> - Les zones d'inhibition du gel à base de l'extrait alcoolique. ....	69
<b>Figure III.15</b> - Effet attendu du biosurfactant sur le coronavirus. (Smith et al., 2020). ....	70
<b>Figure IV.1</b> - Aperçu des différentes espèces oxygénées activées (ERO) et des antioxydants régulateurs de leur production (Milbury & Richer, 2008). ....	73
<b>Figure IV.2</b> - Evaluation de la teneur totale en polyphénols (Munteanu & Apetrei, 2021)...	76
<b>Figure IV.3</b> - Mécanisme réactionnel du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (RH) (Munteanu & Apetrei, 2021).....	77
<b>Figure IV.4</b> - Mécanisme réactionnel mis en jeu entre le réactif ABTS et l'antioxydant (Munteanu & Apetrei, 2021).....	78
<b>Figure IV.5</b> - Réaction de l'antioxydant avec le sel de Fer (Fe(III)(TPTZ)2Cl3 (TPTZ ) 2,4,6-tripyridyls-triazine) (Munteanu & Apetrei, 2021). ....	79
<b>Figure IV.6</b> - Courbe d'étalonnage de la mesure de l'absorbance des solutions d'acide gallique à 768 nm .....	81
<b>Figure IV.7</b> - Courbe d'étalonnage de la quercétine pour le dosage UV des flavonoïdes à 415nm.....	81
<b>Figure IV.8</b> - Courbe du pouvoir réducteur de l'acide ascorbique .....	83
<b>Figure IV.9</b> - Variation du pouvoir de piégeage du radical ABTS avec les extraits de feuilles. ....	83
<b>Figure IV.10</b> - Variation du pouvoir de piégeage du radical ABTS avec les extraits des péricarpes. ....	84

<b>Figure IV.11</b> -Effet scavenger de l'extrait LEE et LWE vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro .....	85
<b>Figure IV.12</b> -Effet scavenger de l'extrait PWED et PEED vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro .....	85
<b>Figure IV.13</b> -Effet scavenger de l'extrait PEEND et PWEND vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro.....	85
<b>Figure IV.14</b> -Activité de piégeage du DPPH par les extraits de feuilles.....	86
<b>Figure IV.15</b> -Activité de piégeage du DPPH par les extraits des péricarpes.....	86
<b>Figure IV.16</b> - Valeurs de CI50 des extraits de feuilles par les deux méthodes .....	86
<b>Figure IV.17</b> -Valeurs de CI50 des extraits de péricarpes par les deux méthodes.....	87
<b>Figure IV.18</b> - Courbe du pouvoir réducteur du standard Trolox à 593nm .....	87
<b>Figure IV.19</b> - Courbe du pouvoir réducteur du Blanc .....	88
<b>Figure IV.20</b> - Pouvoir réducteur des extraits de feuilles et péricarpes obtenu par la méthode FRAP.....	88
<b>Figure IV.21</b> -Les sites de chélation des ions métalliques (M) des flavonoïdes (Hammerstone et al., 2000).....	94

## Liste des tableaux :

Tableau II-1- Quelques caractéristiques du bleu de méthylène. ....	20
Tableau II-2 - Conditions opératoires des expériences de biosorption du BM. ....	22
Tableau II-3 - Valeurs de la surface spécifique ( $S_p$ ), du volume total, de la taille des pores et du $pH_{pzc}$ des biosorbants RTN, ROG et SMPF .....	23
Tableau II-4 - Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier et second ordre relatives à la biosorption du bleu de méthylène sur les trois biosorbants.....	30
Tableau II-5- Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour la biosorption du bleu de méthylène sur les biosorbants RTN, ROG et SMPF. ....	33
Tableau II-6 - Données thermodynamiques de la sorption du bleu de méthylène sur les biosorbants ROG ; RTN et SMPF.....	35
Tableau II-7 - Comparaison entre la capacité de biosorption du bleu de méthylène sur différents biosorbants .....	36
Tableau II-8 Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier et second ordre relatives à la biosorption des ions Pb(II) sur les résidus de <i>Sapindus mukorossi</i> .....	40
Tableau II-9 - Comparaison entre la capacité de biosorption des ions $Pb^{2+}$ sur différents biosorbants .....	40
Tableau II-10 – Principales données des spectres XRF .....	42
Tableau II-11 - Affectation des principales bandes FTIR pour le biosorbant avant et après biosorption des ions Pb(II) .....	44
Tableau III-1 – Liste des équipements et appareils utilisés .....	50
Tableau III-2 - Composition du gel à base d'extrait du <i>Sapindus mukorossi</i> .....	55
Tableau III-3 - Données comparatives de la CMC et de la tension superficielle de quelques espèces de plantes renfermant des saponines. ....	59
Tableau III-4 - Stabilités moussantes du biosurfactant en fonction du temps. ....	61
Tableau III-5 - Aspect physique des gels formulés.....	63
Tableau III-6 - Valeurs du pH et de la viscosité des deux gels à base d'extrait et de SLES....	63
Tableau III-7 - Les paramètres rhéologiques du gel à base d'extrait. ....	64
Tableau III-8 - Paramètres rhéologiques du gel de SLES.....	66
Tableau III-9 - Les diamètres de la zone d'inhibition de l'extrait du <i>Sapindus mukorossi</i> dans l'éthanol.....	68
Tableau III-10 - Les diamètres de la zone d'inhibition du gel de l'extrait.....	69
Tableau IV-1 - Rendements d'extraction des substances bioactives .....	80
Tableau IV-2- Teneur en phénols totaux et flavonoïdes des différents extraits.....	82
Tableau IV-3 -Structure des flavonoïdes des feuilles du <i>Sapindus mukorossi</i> .....	93

## **Glossaire**

Analgésique : supprime ou atténue la sensibilité à la douleur.

Anthelminthique : ou vermifuge est une classe de médicament antiparasitaire qui permet d'éradiquer les vers parasites.

Anti-dermatophyte : anti champignons qui nécessitent de la kératine pour leur développement et donc doivent vivre sur la couche cornée, les poils ou les ongles.

Antipyrétique : qui combat la fièvre.

Anxiolytique: traiter les symptômes psychologiques et/ou somatiques de l'anxiété et le stress.

Apoptose : mort cellulaire programmée.

Athérome : Dépôt lipidique sur la surface interne de la paroi des artères.

Cytotoxique : servent à tuer les cellules cancéreuses ou à en freiner la croissance chez les humains et les animaux.

Emétique : un produit qui provoque des vomissements.

Expectorant : contiennent un ingrédient médicinal ou naturel qui éclaircit les mucosités dans les poumons et facilite leur expulsion des voies respiratoires (poumons, bronches et trachée).

Fébrifuge : combat et guérit la fièvre.

Histopathologique : l'application clinique des méthodes histologiques pour examiner des cellules et des tissus malades en vue d'une analyse diagnostique ou pronostique de diverses affections médicales comme le cancer et des pathologies multi-organes.

Naturaceutique : substance de type aliment ou partie d'aliment qui apporte une action bénéfique au niveau médical et au niveau de la santé.

Neuroleptique : utilisé pour traiter les troubles psychotiques sévères aigus.

Perméabilité intestinale : décrivant le contrôle de substances passant de la lumière du tractus gastro-intestinal à travers la paroi de l'intestin, dans le reste du corps.

Purgatif : un remède qui a la propriété de purger, de nettoyer, de faciliter les évacuations intestinales.

Spermicide : des substances qui rendent inactifs ou détruisent les spermatozoïdes.

Taches de rousseur : des taches qui apparaissent dans l'enfance sous l'effet de l'exposition au soleil.

Téломère : une région hautement répétitive, donc a priori non codante, d'ADN à l'extrémité d'un chromosome.

## الملخص

هذا المشروع البحثي هو مساهمة في تثمين نوع نباتي جزائري وهو *Sapindus mukorossi* من أجل اكتشاف تطبيقات بيئية أو صيدلانية أو تجميلية جديدة. تستخدم قشور الفاكهة كمتص حيوي للميثيلين الأزرق. تم تحليل المواد الماصة الأصلية والمحملة بالملوثات بواسطة FTIR و SEM و BET و XRF وأظهرت أسطحًا مسامية وغير متجانسة. المجموعات الوظيفية الكربوكسيل والهيدروكسيل والكاربونيل والفينيل تفاعلية وتتفاعل مع الأسطح الخارجية للمواد الماصة الحيوية ، وقد أظهر تحليل XRF تبادل أيون الكالسيوم والبوتاسيوم بشكل تفضيلي مع الملوثات الدقيقة. المعلمات المحسنة (جرعة الممتزات 2 جم / لتر ، وقت التلامس عند التوازن 60 دقيقة ودرجة الحموضة 5). أظهر نموذج الدرجة الثانية الزائف توافقًا جيدًا مع البيانات التجريبية حيث كانت معاملات الارتباط أكبر من 0.96 مما يؤكد أن عملية إزالة MB كانت مدفوعة بآلية الامتصاص.

أظهرت نتائجنا أيضًا أن نموذج Langmuir يصف بشكل أفضل امتزاز الميثيلين الأزرق على المواد الماصة الحيوية *Sapindus* وأوراق النفايات من *Thymus* و *Origanum* للمقارنة. أشارت قيم المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن الامتصاص الحيوي للميثيلين الأزرق كان تلقائيًا وممتصًا للحرارة مع بقايا الأوريجانوم والساييندوس ولكنه طارد للحرارة مع تلك الموجودة في الصعتر. في ظل ظروف الأس الهيدروجيني المحايد ودرجة حرارة الغرفة ، تبلغ قدرات الامتصاص القصوى التي تم الوصول إليها 24.2 ؛ 33.3 و 41 مجم من الميثيلين الأزرق لكل جرام من مادة الامتصاص الحيوي على التوالي لألياف القشرة من *Sapindus mukorossi* و *Thymus* و *Origanum*.

ثبت أن معدل إزالة الرصاص وصل إلى ما يقرب من 100٪ وهذا يسلط الضوء على التقارب الكبير للمعدن مع مادة الامتصاص الحيوي (SMPF).

دراسة النشاط السطحي للمستخلص المائي من قشرة الفاكهة عن طريق تحديد CMC عن طريق قياس الموصلية وقياس التوترات السطحية : قيمة CMC هي 0.18 جم / 100 مل. تم تقييم نشاط الاستحلاب أيضًا. مؤشر الاستحلاب لاثنين من حلول *Sapindus mukorossi* ، أحدهما في CMC والآخر فوق CMC. بالمقارنة مع حلول SDS ؛ أظهرت المستخلصات فعالية استحلاب جيدة مع الكيروسين وزيت الزيتون مقارنة بـ SDS. تم اختبار ثبات الرغوة الجيد بواسطة طريقة Ross Mills.

أظهرت المستخلصات المائية والإيثانولية للفاكهة والأوراق أقوى نشاط مضاد للأكسدة للتطبيقات في المجالات الصيدلانية والتجميلية.

الكلمات الدالة: النشاط المضاد للأكسدة ، الامتصاص الحيوي ، *Sapindus mukorossi* ، *Thymus numidicus* ، *Origanum glandulosum* ، الميثيلين الأزرق ، الرصاص.

## Résumé

Ce projet de recherche est une contribution à la valorisation d'une espèce végétale Algérienne qui est le *Sapindus mukorossi* afin de découvrir de nouvelles applications environnementales, pharmaceutiques ou cosmétiques. Les écorces du fruit utilisés comme biosorbant du Bleu de Méthylène. Les biosorbants natifs et chargés en polluants ont été analysés par FTIR, MEB, BET, et XRF et ont montré des surfaces poreuses et hétérogènes. Les groupements fonctionnels carboxyle, hydroxyle, carbonyle et phényle sont réactifs et interagissent avec les surfaces externes des biosorbants. L'analyse par XRF a mis en évidence des échanges d'ions de Ca et de K préférentiellement avec les micropolluants.

Les paramètres optimisés (dosage de l'adsorbant est de 2 g/L, temps de contact à l'équilibre de 60 min et pH 5). Le modèle de pseudo second ordre a montré un bon accord avec les données expérimentales où les coefficients de corrélation étaient supérieurs à 0,96 confirmant que le processus d'élimination du MB était géré par le mécanisme de sorption.

Nos résultats ont montré aussi que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du bleu de méthylène sur les biosorbants du *Sapindus* et les déchets de feuilles de *Thymus* et *Origanum* à titre de comparaison.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ont indiqué que la biosorption du bleu de méthylène était spontanée et endothermique avec les résidus d'*Origanum* et de *Sapindus* mais exothermique avec ceux de *Thymus*. Dans des conditions de pH neutre et de température ambiante, les capacités d'adsorption maximales atteintes sont de 24,2 ; 33,3 et 41 mg de bleu de méthylène par gramme de biosorbant respectivement pour les fibres de péricarpe de *Sapindus mukorossi*, *Origanum* et *Thymus*.

Pour la rétention du Plomb sur les biosorbants, par spectroscopie d'absorption atomique, il a été prouvé que le taux d'élimination du Pb a atteint presque 100% ; ceci met en évidence l'affinité importante du métal pour le biosorbant (SMPF).

L'étude de l'activité de surface de l'extrait aqueux des péricarpes de fruits par détermination de la CMC par conductimétrie et par mesure des tensions superficielles ; la valeur de la CMC est 0.18 g/100 ml. L'activité émulsifiante a été également évaluée. L'indice d'émulsification pour les deux solutions de *Sapindus mukorossi* l'une à la CMC et l'autre supérieure à la CMC. En comparaison avec des solutions de SDS ; les extraits ont prouvé une bonne activité émulsifiante avec le kérosène et avec l'huile d'olive par rapport au SDS. Une bonne stabilité moussante a été testée par la méthode de Ross Mills

Les extraits aqueux et éthanolique des fruits et des feuilles ont exhibées la plus forte activité antioxydante pour des applications dans le domaine pharmaceutique et cosmétique.

**Mots clés :** Activité antioxydante, biosorption, *Sapindus mukorossi*, *Thymus numidicus*, *Origanum glandulosum*, Bleu de Méthylène, Plomb

## Abstract

This research project is a contribution to the valorization of an Algerian plant species which is the *Sapindus mukorossi* in order to discover new environmental, pharmaceutical or cosmetic applications. The husks of the fruit used as a biosorbent of Methylene Blue. Native and pollutant-laden biosorbents were analyzed by FTIR, SEM, BET, and XRF and showed porous and heterogeneous surfaces. The carboxyl, hydroxyl, carbonyl and phenyl functional groups are reactive and interact with the external surfaces of the biosorbents. Analysis by XRF has revealed Ca and K ion exchanges preferentially with the micropollutants.

Optimized parameters (dosage of adsorbent is 2 g/L, contact time at equilibrium 60 min and pH 5). The pseudo second-order model showed a good agreement with the experimental data where the correlation coefficients were greater than 0.96 confirming that the MB removal process was driven by the sorption mechanism.

Our results also showed that the Langmuir model better describes the adsorption of methylene blue on *Sapindus* biosorbents and the waste leaves of *Thymus and Origanum* for comparison. The values of the thermodynamic parameters indicated that the biosorption of methylene blue was spontaneous and endothermic with the residues of *Origanum and Sapindus* but exothermic with those of *Thymus*. Under conditions of neutral pH and room temperature, the maximum adsorption capacities reached are 24.2; 33.3 and 41 mg of methylene blue per gram of biosorbent respectively for the pericarp fibers of *Sapindus mukorossi, Origanum and Thymus*.

For the retention of lead on biosorbents, by atomic absorption spectroscopy, it has been proven that the removal rate of lead has reached almost 100%; this highlights the significant affinity of the metal for the biosorbent (SMPF).

The study of the surface activity of the aqueous extract of fruit pericarps by determining the CMC by conductimetry and by measuring surface tensions; the CMC value is 0.18 g/100ml. The emulsifying activity was also evaluated. The emulsification index for the two *Sapindus mukorossi* solutions, one at CMC and the other above CMC. In comparison with SDS solutions; the extracts showed good emulsifying activity with kerosene and with olive oil compared to SDS. Good foaming stability has been tested by the Ross Mills method.

The aqueous and ethanolic extracts of the fruits and leaves exhibited the strongest antioxidant activity for applications in the pharmaceutical and cosmetic fields.

### Key words:

Antioxidant activity, biosorption, *Sapindus mukorossi, Thymus numidicus, Origanum glandulosum*, Methylene blue, lead.

# Introduction

---

## ***INTRODUCTION***

Les activités anthropiques exhaustives et excessives menacent les écosystèmes terrestres et aquatiques et endommagent la qualité de l'eau. Par conséquent, elles contrarient la biodiversité et influencent la santé, l'hygiène, l'alimentation, l'éducation, l'environnement et le climat (Emmanuel, 2008).

La durabilité est définie par la commission Brundtland des Nations Unies comme étant "la satisfaction des besoins des générations présentes sans compromettre la capacité des générations futures à satisfaire leurs propres besoins" (Djeflat, 2015). Afin de ne compromettre à cette capacité, l'homme a besoin d'investir dans les techniques innovantes de remédiation et d'augmenter sa capacité à traiter avec rapidité et efficacité la pollution de l'environnement dont les eaux polluées (de Oliveira Souza, 2021). Pour se faire on s'oriente vers les phytotechnologies adéquates telles que la biosorption, la phytoextraction (Mangkoedihardjo, 2007). L'objectif principal est de réduire de manière significative la prévalence de la pollution des eaux.

Parmi les polluants rejetés dans les eaux par certaines industries, le bleu de méthylène et les sels de plomb sont sélectionnés parmi ceux nocifs pour les organismes vivants, y compris les êtres humains. Dans ce contexte, la biosorption a suscité beaucoup d'intérêt pour l'élimination des colorants et des métaux lourds (Elgarahy, 2021) à moindre coût et contribue à la dépollution des eaux. Elle est techniquement économique et écologiquement réalisable et permet aussi la valorisation des coproduits d'origine agro-alimentaire (Abbas, 2014).

Le travail de cette thèse vise à proposer un nouveau matériau "Bio" à partir d'espèces végétales telles que le *Sapindus mukorossi*, le *Thymus numidicus* et l'*Origanum glandulosum*. Ces espèces, de par leur structure lignocellulosique, possèdent une capacité d'élimination de quelques polluants des eaux tels que les colorants et les métaux lourds (Patriota, 2020). De plus, ces espèces sont riches en substances dotées de nombreuses activités physico-chimiques et biologiques (antiradicalaire, antioxydantes, anti-UV) et biologiques (anticancéreux, antibactériens, antifongiques, anti-inflammatoires (Kora, 2020).

Le *Sapindus mukorossi*, appartenant à la famille des sapindacées, a regagné ses mérites en tant qu'une source importante de biocarburant et de gaz de synthèse (Chen, et al. 2012; Velusamy, et al. 2021). Les extraits de l'arbre de cette espèce constituent des produits chimiques à valeur ajoutée pour la biocosmétique, la biopharmacie et dans l'agriculture comme biopesticide et biofertilisant (Chhetri, et al. 2007). Parmi les utilisations bénéfiques

## Introduction

---

de cette plante figure la bioremédiation des eaux et des sols pollués (Ugwu, et al. 2019). Cette plante riche en saponines est considérée comme une source naturelle de bio tensioactifs (Almutairi and Ali 2015).

Le principal objectif de ce travail de recherche porte sur la valorisation de l'espèce *Sapindus mukorossi* très abondante en Algérie afin de mettre en évidence de nouvelles applications environnementales, pharmaceutiques et cosmétiques. Son pouvoir biosorbant du colorant bleu de méthylène sera comparé à celui des résidus des feuilles de *Thymus numidicus* et *Origanum glandulosum*, deux espèces de la famille des labiées abondantes en Algérie.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres répartis comme suit :

- Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique sur l'espèce *Sapindus mukorossi*
- Le second chapitre présente les principaux résultats sur la biosorption, en milieu aqueux, du méthylène bleu par les résidus de *Sapindus mukorossi*, *Thymus numidicus* et *Origanum glandulosum*. Ainsi que les résultats de biosorption des ions Pb(II) sur les résidus du *Sapindus mukorossi*.
- Le troisième chapitre III sera consacré à étudier quelques propriétés surfactives intéressantes qui sont attribuées à cette plante : Les extraits des péricarpes des fruits ont été étudiés comme bio surfactant. Les extraits sont utilisés dans la formulation d'un gel antiseptique. Ce chapitre a été précédé par une synthèse bibliographique sur les Saponines.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des activités antioxydantes des différents extraits de *Sapindus mukorossi*.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion générale dans laquelle seront présentés les principaux résultats clés et les éventuelles perspectives pour la poursuite dans cet axe de recherche fort intéressant.

**Chapitre I :**  
**Généralités sur**  
*Sapindus mukorossi*

### I. Généralités sur *Sapindus mukorossi*

#### I.1. Famille des *Sapindacées*

Les *Sapindacées* appartiennent à la super division des spermatophytes et à la classe des angiospermes. Cette famille fait partie des eudicots de la sous-classe des *Rosidées* et de l'ordre des Sapindales.

La famille des *Sapindacées* comprend environ 140-150 genres subdivisés en 1400-2000 espèces (Abeli, et al, 2011). Selon la nouvelle évaluation proposée par Throne (2007), Buerki et al. (2009, 2010) ; les *Sapindacées* sont répartis en 4 sous-familles, à savoir : Dodonaeoidées Burnett, Hippocastanoidées Burnett, Sapindoidées Burnett et Xanthoceroïdées Thorne et Reveal (Onuminya, 2017). Les zones de répartition des *Sapindacées* les plus connues selon Takhtajan (1986) : le sous-royaume indomalésien la région la plus riche en plantes *Sapindacées* dans le monde suivi de l'Afrique, et la troisième le Néotropique. Mais la tribu la plus primitive, les *Dodonaées*, est limitée à l'Australie (Takhtajan et al., 1986).

Cette famille joue un rôle important dans le domaine agro-alimentaire, comme en témoignent ses fruits utilisés dans l'alimentation humaine, la fabrication de boissons (Buerki et al., 2009), l'extraction d'huile et la cuisine traditionnelle jamaïcaine (Sinmisola et al., 2019).

La richesse de cette famille en substances phytochimiques comme les saponines, qui ont montré un large spectre d'activités biologiques, permet sa contribution dans la guérison et la prévention de certaines maladies (Voutquenne et al., 2003).

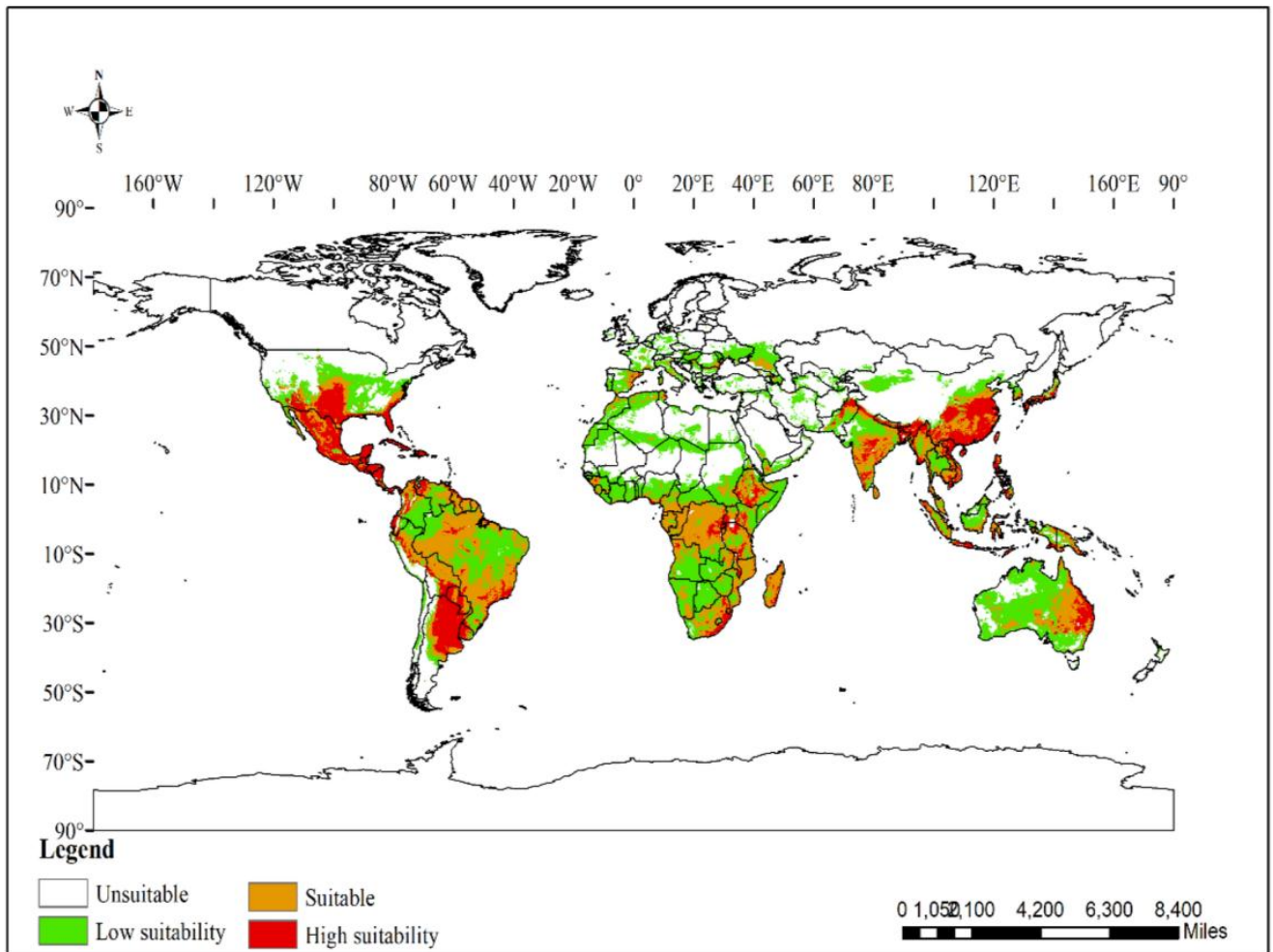
#### I.2. Espèces de *Sapindus*

Il existe environ 100 espèces de *Sapindus* comportant des arbustes et des petits arbres. Ce sont des plantes indigènes de la zone tempérée chaude de l'hémisphère nord.

Le genre *Sapindus* regroupe plusieurs espèces entre autres : *S. trifoliatus*, *S. emarginatus*, *S. oahuensis*, *S. saponaria*, *S. delavayi*, *S. rarak*, *S. marginatus*, *S. tomentosus*, *S. drummondii*, *S. laurifolia*, *S. mukorossi*, *S. vitiensis*.

Avec la déforestation mondiale et le développement économique rapide, la diversité des *Sapindus* a été constamment endommagée ou perdue. La culture moderne de ces espèces, qui se base sur les biotechnologies végétales permettant l'amélioration et la production des plantes en masse, n'a été relancée que récemment. Les rendements sont encore faibles, les variétés d'élite font défaut et la destruction du matériel génétique se poursuit. La diversité du *Sapindus* subira certainement de nouveaux dommages dans le contexte du changement climatique. Par conséquent, la protection et la gestion des principales zones de distribution de cette espèce doivent être renforcées, et les populations naturelles menacées de

destruction doivent être protégées par des efforts de conservation in situ ou ex situ (Figures I.1 et I.2).



**Figure I.1-** Carte des zones d'habitat appropriées pour *Sapindus* dans les conditions climatiques actuelles (Liu et al., 2021)



**Figure I.2 -** Aire de répartition des habitats de *Sapindus* sur six continents dans l'environnement actuel (Liu et al., 2021)

Les *Sapindus* sont des arbres à savon. Les deux principales espèces qui fournissent des noisettes à laver sont asiatiques (Inde et Népal principalement) : *Sapindus mukorossi* (gros noisetiers) et *Sapindus trifoliatus* (petits noisetiers) ( Singh et al., 2019).

### I.3. Espèce *Sapindus mukorossi*

Nom biologique : *Sapindus mukorossi*

**sap-in-dus** or **SAP-in-dus** – du Latin *sapo* (soap) and *indicus* (Indian) **moo-kew-ROW-zee** – de la traduction Japonaise

Noms communs (Bhatta et al., 2021): En Anglais : Soap Nut, En Français: Savonier

Le nom commun en Algérie est “Saboun”

Classification APG IV du *Sapindus mukorossi* (Anjali & Divya, 2018):

Règne : Plantae

Sous-royaume : Tracheobionta

Superdivision : Spermatophyta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous-classe : Rosidae

Ordre : Sapindales

Famille : Sapindacées

Genre : *Sapindus*

Espèce : *Sapindus mukorossi*

L'espèce *Sapindus mukorossi* a été introduite en Algérie par le colon français en 1845. Cet arbre possède une grande adaptabilité à nos conditions climatiques, ils ont noté qu'un arbre peut produire jusqu'à 100Kg pour 1500Kg de noix. L'intérêt du *Sapindus mukorossi* réside dans ses fruits très riches en saponine.

Actuellement, nous retrouvons une répartition de cet arbre au niveau des wilayas Alger, Sétif, Annaba, Blida, Tipaza, Sidi-Bel-Abbès, Mostaganem et Bejaia.

Le *Sapindus mukorossi* est un petit arbre au tronc court. La hauteur varie de 12 à 25 m, mais parfois elle peut atteindre une hauteur de 35m avec une circonférence de 1,8 m (Reetika et al., 2019a).

Les arbres donnent leurs premières noix après 5 à 10 ans et la récolte s'étale ensuite annuellement sur 75 ans. Elle se fait en septembre/octobre et donne généralement 100 à 1500

## Chapitre I- Généralités sur *Sapindus mukorossi*

kg de noix par arbre et par an. Les feuilles sont alternes et arrondies avec des tiges de 15 à 40 cm et contiennent 14 à 30 folioles et la foliole terminale est souvent absente (**Figure I.3**). Le feuillage est persistant dans les pays d'origine (Reetika Singh & Sharma, 2019b).

La Forme de la feuille est lancéolée et oblongue. La nervation de la feuille est pennée. La persistance de la feuille est caduque. La longueur du limbe de 2 à 4 pouces. La couleur de la feuille est verte (Orwa et al., 2009).

Ses fleurs, qui apparaissent à la fin du printemps, forment de grandes panicules d'une quinzaine de centimètres de diamètre composées de petites fleurs de couleur crème à jaune verdâtre en panicules terminales pubescentes ; pédicelle jusqu'à 4 mm dans le fruit (Erwin & Stockey, 1990).



**Figure I.3** - Les différentes parties du *Sapindus mukorossi*

(<https://www.ceuxdebougie.com/05-HIST/5.43>)

Les fruits mûrs en automne, sont rassemblés en grappes de drupes translucides de 1 à 2cm de diamètre et dotées d'une peau fine, jaune-orange au début, puis jaune-brun qui s'assombrit en mûrissant et contiennent des graines. Les plus gros fruits pèsent 6 à 7 grammes, les plus petits de 2 à 5 grammes.

La drupe est globuleuse, charnue, à une graine. Le noyau est noir, lisse, sphérique, et représente environ un tiers du poids total du fruit. Sous une enveloppe solide, se trouve un gros embryon huileux de diamètre 1,4 cm.

### **I.4. Composition chimique du *Sapindus mukorossi***

Les études phytochimiques réalisées sur la plante montrent la présence de métabolites primaires et secondaires (Kamra et al., 2006). Le fruit sec contient 11,5% de saponine, 10% de glucides et les graines contiennent 45,4% d'huile et 31% de protéines.

Les données statistiques descriptives des caractéristiques des graines et des fruits de *Sapindus mukorossi* sont les suivantes (Sun et al., 2017) : Teneur en graines dans le fruit : 43,92%, teneur en amande de la graine : 24,59 g, teneur en huile de l'amande de la graine : 35,7%, diamètre horizontal du fruit : 21,09 mm, diamètre vertical du fruit : 19,2 mm, diamètre latéral du fruit : 22,46 mm, diamètre vertical de la graine : 13,55mm, diamètre latéral de la graine : 11,94 mm.

Une analyse de la composition chimique de l'huile essentielle extraite de *Sapindus mukorossi* a révélé la présence de plusieurs composés desquels on peut citer : 2,6-Octadiène-1-ol, 3,7- diméthyl-, acétate, acide 1,2-benzènedicarboxylique, ester di-isooctyle, 3,7-diméthyl-1,6-Octadien-3- ol (Anjali & Divya, 2018).

L'huile grasse extraite du *Sapindus mukorossi* renferme une variété d'acides cités par (Kamra et al., 2006): Acide hexadécanoïque, ester méthylique, Acide 9-octadécénoïque(Z)-, ester méthylique, Acide octadécanoïque, ester méthylique, Acide octanedioïque, ester 4-isopropyl-, diméthyl-, Acide Cis-11-Eicosénoïque, ester méthylique, Acide eicosanoïque, ester méthylique, Acide docosanoïque, ester méthylique, Acide hexadécanoïque, ester méthylique.

Les travaux de Tsai et al., 2021 ont révélé la composition chimique suivante pour le fruit du *Sapindus mukorossi*: Cendres (% en poids)  $1,62 \pm 0,02$ , Matières volatiles (% en poids)  $80,82 \pm 1,90$ , Carbone fixe (% en poids) 17,56, Analyse ultime Carbone (% en poids)  $42,59 \pm 8,60$ , Hydrogène (% en poids)  $5,86 \pm 1,17$ , Oxygène (% en poids)  $37,30 \pm 0,15$ , Azote (% en poids)  $0,36 \pm 0,09$ , Soufre (% en poids)  $0,11 \pm 0,02$  sur une base sèche.

Dans une autre étude, l'analyse de la composition du péricarpe de la noix montre qu'elle contient 50,3% de carbone, 41,5% d'oxygène, 7,1% d'hydrogène et 1,1% d'autres oligo-éléments (Samanta et al., 2013).

Lors de l'identification des principaux constituants chimiques des fruits de *Sapindus mukorossi*, 9 oligoglycosides sesquiterpéniques acycliques et 8 saponines triterpénoïdes ont été signalés pour la première fois dans les fruits. Les structures chimiques de deux composés

purifiés et extraits à partir du *Sapindus mukorossi* ont été identifiées comme étant des glycosides sesquiterpéniques (Ling et al., 2020).

Le fruit du *Sapindus mukorossi* se développe rapidement au cours du stade précoce et peut atteindre sa taille maximale au début du stade de maturité et le volume du péricarpe est également le plus important à ce moment-là. La plupart des amines clés, des acides gras, des nucléotides, des acides organiques et des intermédiaires phosphorylés sont fortement accumulés dans le péricarpe (Xu et al., 2021).

Des analyses poussées sur les métabolites bioactifs de l'extrait méthanolique du *Sapindus mukorossi* (Selvaraj et al., 2021) affirme l'existence de lipides, protéines et de polysaccharides. Comme il est riche en acide oléique présentant une activité anti biofilm contre les infections liées au *Staphylococcus aureus* résistant à la méthicilline.

Dans une étude récente, un total de 67 glycosides ont été identifiés dans le péricarpe de *Sapindus mukorossi*, et 38 composés ont été rapidement criblés et identifiés. Huit composés avec des structures de nucléole similaires ont été distingués, 11 nouveaux composants ont été inférés dans la plante (Quan et al., 2018).

Les feuilles contiennent des flavonoïdes comme la Quercétine, Apigénine, Kaempférol et la Rutine (Dwivedi et al., 1990).

L'extrait des feuilles possède des métabolites secondaires comme les saponines et les alcaloïdes (Bhargava et al., 2011). Le criblage chimique de l'extrait méthanolique de feuille conduit à différents composés de grandes valeurs comme l'acide cyclopropane acétique, 2-hexyl-, des acides organiques, des aldéhydes, des alcènes, des cétones, des alcools, des esters, des amides et des glycosides (Pooja et al., 2022).

Les racines du *Sapindus mukorossi* contiennent des saponines du type Triterpène, Dammarane et Tricullane (Kuo et al., 2005).

L'amande de la graine du *Sapindus mukorossi* contient 32 % de protéines brutes et 7,9% d'azote total. Les protéines sont principalement de type globuline. L'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, la sérine, la glycine, l'arginine, l'alanine, la valine, la leucine/isoleucine, la proline et le tryptophane ont été identifiés. Cependant, les amandes de la graine manquent d'environ 44 % des acides aminés essentiels et sont donc inadéquates pour la nutrition humaine, mais des protéines industrielles pourraient être préparées à partir de la fraction globuline (Chavan & Rathod, 2022).

L'huile de graine du *Sapindus mukorossi* contient 4,78 % en poids de palmitate de méthyle (C16:0) ; 58,89 % en poids d'oléate de méthyle (C18:1) ; 1,78 % en poids de stéarate de méthyle (C18:0) ; 25,93 % en poids de 11-trans-eicosenoate de méthyle (C18:2) et 8,61 %

en poids d'arachidate de méthyle (C20:0), eicosénoate de méthyle (C20:1), docosanoate de méthyle (C22:0), erucate de méthyle (C22:1) (Sun et al., 2017).

Les composants prédominants étaient l'oléate de méthyle à 55,2 % en poids et l'eicosénoate de méthyle à 23,9 % en poids (Y.-H. Chen et al., 2013).

La quantité totale de  $\delta$ -tocophérol et de  $\beta$ -sitostérol dans l'huile de graines de *S. mukorossi* était de  $73,9 \pm 23,6 \mu\text{g/mL}$  (dans 1 % d'huile) et de  $232,64 \pm 4,5 \mu\text{g/mL}$ , respectivement (Chen et al., 2019a).

L'huile de graines de *S. mukorossi* contient une quantité substantielle d'acides gras insaturés, qui représentent 85,65 % de l'ensemble des acides gras identifiés. Parmi ces acides gras insaturés, 76,85 % étaient des acides gras mono insaturés. Il est rapporté que les acides gras mono insaturés peuvent couvrir la barrière cutanée et agir comme des agents de perméabilité (Chen et al., 2019b). L'huile de graines contient également un composant non glycéridique, (Sengupta & Basu, 1982).

L'amande de graine du *Sapindus mukorossi* délipidée est une source riche en protéines ( $33,4 \pm 2,12 \%$ ), qui présente une composition équilibrée en acides aminés pour les besoins des adultes selon l'OMS. Les extraits hydroalcooliques (eau + Ethanol) contiennent des polyphénols et des saponines qui ont montré une puissante activité antioxydante. La graine dégraissée contient également des fibres alimentaires dont  $3,8 \pm 0,01\%$  sont solubles et  $2,2 \pm 0,03\%$  sont des fibres insolubles (Chavan & Rathod, 2022).

### **I.5. Quelques applications ethnomédecinales et pharmacologiques des parties du *Sapindus mukorossi***

**Le péricarpe du fruit de *S. mukorossi*** : est connu au Japon sous le nom de "enmei-h", qui signifie péricarpe prolongeant la vie, alors qu'en Chine il est appelé "Wu-humnan-zi", le "fruit non malade" (Goyal, 2014). Les extraits du fruit sont utilisés dans plusieurs domaines :

- Un agent surfactif alternative de savon pour laver les vêtements, les cheveux et les peaux sensibles (eczéma), Elles sont également utilisées par les bijoutiers indiens pour redonner de l'éclat aux ornements ternis. Au Cachemire, les noix de lavage sont le meilleur savon pour laver les châles en laine (Goyal, 2014).
- Pour enlever les poux du cuir chevelu, les taches de rousseur, la chaleur.
- Traitement des brûlures.
- Le fruit de *S. mukorossi* est utilisé dans le traitement des morsures de serpent, des piqûres de scorpion et des pellicules (Kunwar et al., 2013). Il est également utilisé comme expectorant,

## ***Chapitre I- Généralités sur Sapindus mukorossi***

---

émétique, anthelminthique, purgatif. Dans l'état indien d'Assam, la pâte de fruit de *S. mukorossi* est utilisée comme fébrifuge et contre le choléra (Bajracharya, 1979; Baral & Kurmi, 2006).

En pharmacologie, la plante est utilisée comme : (akhtar et al., 2021; suhagia et al., 2011)

- Antimicrobien contre *Saccharomyces cerevisiae*, inhibe l'*Helicobacter pylori*.
- Salivation excessive, boutons, épilepsie, chlorose, migraines, eczéma et psoriasis.
- Antioxydant, anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique.
- Spermicide (contraceptif).
- Activité antihyperglycémique, activité antihyperlipidémique, effets hématologiques et histopathologiques chez les rats.
- Activité anxiolytique de l'extrait méthanolique de *Sapindus mukorossi* Gaertn chez la souris.
- possèdent des effets protecteurs contre la maladie du foie gras induite par un régime riche en graisses chez les rats.
- Activité anti-inflammatoire et activité antiasthmatique.
- Activités d'inhibition de la tyrosinase, de piégeage des radicaux libres, d'anti microorganisme et de prolifération anticancéreuse.
- Activité antiépileptique du péricarpe du fruit de *Sapindus mukorossi* chez le rat.
- Propriétés neuroleptiques et cytotoxiques.
- Les saponines agissent comme des agents de perméabilité intestinale.
- Biopesticide : molluscicide, insecticide, émulsifiant dans les insecticides, herbicide, piscicide, fongicide (germes humains et végétaux), nématostatique (Saha et al., 2010).

**Les feuilles de l'arbre de *Sapindus mukorossi* sont utilisées comme :**

- Fourrage pour les animaux(Suhagia et al., 2011) .
- Antimicrobien (Singh, Kumari et al. 2016).
- Activité de piégeage des radicaux libres et potentiel antimicrobien (R Singh, Kumari, & Nath, 2016).

**Les graines de *Sapindus mukorossi* sont utilisées pour :**

- Traiter l'épilepsie en Inde du Nord.
- Les graines de *S.mukorossi* sont écrasées et bouillies pour obtenir un liquide qui sera ajouté dans certains bonbons au lait indiens "Rasogullas". Les graines sont également utilisées pour blanchir les graines de cardamome afin d'améliorer la saveur et la couleur des épices (Facciola, 1998).
- Les caries dentaires sont traitées avec les graines de *S. mukorossi*

- Traiter le rhume, l'arthrite, les nausées, la constipation.
- Les graines de *Sapindus* sont également transformées en chapelets.
- Insecticide

**Les amandes des graines** sont riches en protéines et en acides gras :

- Elles sont une source de biodiesel (Y.-H. Chen et al., 2013).
- Les sous-produits sont utilisés comme engrais pour les sols.

Une étude portant sur les effets de l'huile des graines de *Sapindus mukorossi* a montré que celle-ci favorise la différenciation ostéogénique/odontogénique et la sécrétion de vésicules matricielles des DPSCs (dental pulp mesenchymal stem ) (Shiu et al., 2020).

**Le bois des arbres de *S. mukorossi*** est utilisé pour :

La fabrication de meubles, de planche à scier, de contreplaqué, etc. Au Vietnam, il participe au reboisement de colline érodée, comme ornemental (Van et al., 2004).

**En agriculture** : L'extrait éthanolique de la pulpe de la noix a complètement inhibé la production de méthane in vitro avec une réduction significative du nombre de protozoaires et du rapport acétate/propionate (Agarwal et al., 2006).

L'administration de saponines alimentaires à 150 mg/kg de régime pendant trois semaines (21-42 jours) s'est avérée optimale pour améliorer l'immunité et le bien-être des oiseaux sans effets négatifs sur les performances de croissance (Bera et al., 2019).

Le *S.mukorossi* peut être un bon additif alimentaire à base de plantes pour les bovins de boucher (Sultana et al., 2012).

**Chapitre II :**  
Biosorption du bleu de  
méthylène et des ions  
Pb(II) en milieu  
aqueux

## **II. Biosorption du bleu de méthylène et des ions Pb(II) en milieu aqueux**

Ce chapitre retrace les résultats des expériences que nous avons effectués sur la biosorption en mode batch et en milieu aqueux:

- Du bleu de méthylène sur les résidus des péricarpes des fruits du *Sapindus mukorossi* et ceux des feuilles du *Thymus numidicus* et *Origanum glandulosum*.
- Des ions Pb sur les résidus des péricarpes des fruits du *Sapindus mukorossi*.
- Au préalable, une synthèse des données de la littérature sur la dépollution et la biosorption des colorants et métaux lourds en milieu aqueux est présentée.

### **II.1. La pollution des eaux**

La pollution est définie comme étant une modification défavorable du milieu naturel par des effets directs ou indirects altérant les critères de distribution des flux d'énergie, les niveaux de rayonnement, la constitution physico-chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces vivantes (Zediri, 2018).

Les eaux urbaines usées proviennent du milieu domestique et industriel et peuvent provoquer une pollution chimique ou physique (Ahmed., 2021). La pollution d'origine agricole provient principalement des engrais (nitrates et phosphates) et des pesticides épandus dans les sols à proximité ou éloignés des cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans une phase d'industrialisation avancée (Mateo-Sagasta, 2017). Les déchets des animaux domestiques finissent par s'étendre dans les cours d'eau et même s'infiltrer dans les eaux souterraines favorisant ainsi une source de pollution bactériologique (Laitos & Ruckriegle, 2012).

Les polluants des eaux appartiennent à deux catégories : Polluants organiques et polluants inorganiques

- Les sources anthropiques sont à l'origine des polluants organiques. Les polluants organiques persistants (POP) sont les plus nombreux et les plus nocifs. Certains de ces polluants constituent une menace pour la santé humaine et les écosystèmes. Leur persistance et leur caractère lipophile augmentent le risque de toxicité. Ils sont classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides (Lebeuf, 2009).
- La quasi-totalité des polluants inorganiques sont des métaux lourds que l'on retrouve couramment dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre,

arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure (Edeline, 1993).

## **II.2. La biosorption**

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux d'origine biologique ayant un fort potentiel de fixation des polluants par adsorption. Elle est considérée comme une alternative ou un complément aux méthodes conventionnelles utilisées dans le traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants (Park et al., 2010).

La biosorption des métaux lourds (Pb, Cd, Hg...) et des composés organiques (colorants textiles, phénols...) sur des déchets de produits naturels (paille du blé, coquilles d'œufs, résidus de végétaux, déchets agricoles...) contenus dans les effluents aqueux est un nouveau procédé de grande efficacité (Demirbas, 2008). Son application semble meilleure que d'autres techniques vu sa flexibilité, sa simplicité de conception et sa facilité de mise en œuvre (Febrianto et al., 2009).

Le développement de nouveaux adsorbants ou l'amélioration de ceux qui existent, orientent la majorité des travaux de recherche à considérer les déchets agricoles qui présentent souvent un coût insignifiant. Les sous-produits agricoles se composent généralement de lignine et de cellulose comme principaux constituants et peuvent également inclure d'autres groupes tels que alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, phénols et éthers (Pagnanelli et al., 2003). D'autres biosorbants contiennent en plus des groupes amide, amine, imine, imidazole, sulfonate, sulfhydryle, thioéther, phosphate et phosphodiester (Vieira & Volesky, 2000).

L'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène (telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones) confère un caractère acide aux matériaux adsorbants. Tandis que la présence de fonctions de type pyrone, chromène induit un caractère basique (Rand et al., 2012). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption ainsi que le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle  $pH_{pcz}$  (valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle) tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente ((Lopez-Ramon et al., 1999).

Les paramètres influant sur la capacité de biosorption de ces matériaux sont nombreux et se résument en : Nature et concentration du polluant à éliminer , pH du milieu, présence d'autres composés organiques concurrent (Abbas et al., 2014).

Les matériaux biosorbants sont classés en deux catégories (Fomina & Gadd, 2014): Matériaux organiques vivants (bactéries, algues, champignons et levures) et matériaux organiques non vivants tels que les déchets de l'industrie agricole ou alimentaire (écorces de fruits, graines de soja, graines de coton, coques...).

### **II.3. Les mécanismes de biosorption**

Le phénomène complexe de bioaccumulation est basé sur le transport métabolique actif, mais la biosorption par la biomasse morte (ou par certaines molécules et/ou leurs groupes actifs) est un phénomène passif et se produit principalement en raison de "l'affinité" entre le biosorbant et l'adsorbat (Volesky, 2007).

La compréhension des mécanismes par lesquels les biosorbants éliminent les polluants est très importante pour le développement de procédés de biosorption pour l'élimination et la récupération de polluants des milieux aqueux (Muraleedharan et al., 1991). La structure complexe de la biomasse implique l'existence de plusieurs mécanismes à base desquels ces biosorbants éliminent les polluants. La biosorption des micropolluants (métaux ou colorants) se produit principalement par des interactions telles que phénomène de transport, chélation, échange d'ions, complexations, adsorption (physisorption ou chimisorption), micro précipitations et diffusion (piégeage dans les espaces intérieurs) (Mahvi, 2008).

### **II.4. Biosorption des colorants en milieu aqueux**

#### **II.4.1. Classification des colorants**

Les colorants organiques peuvent être classés en fonction de leur structure chimique en composés azoïques (60%-70%), anthraquinones (15%), triarylméthanes (3%) et les phtalocyanines (2%) (Mansour et al., 2011). Ou encore en fonction de leur application : colorants acides (16%), colorants dispersés (18%), colorants directs (16%), colorants réactifs (13%) (Kigmou et al., 2020).

Annuellement, près de  $7.10^5$  tonnes de colorants sont produits dans le monde. On estime que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont rejetés dans les flux de déchets par l'industrie textile. Leur présence dans les systèmes aquatiques, même à de faibles concentrations, est très nuisible et réduit la pénétration de la lumière et possède un effet néfaste sur la photosynthèse (Tehrani-Bagha & Holmberg, 2013).

#### **II.4.2. Mécanisme d'adsorption du colorant bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique ayant un groupe amine dans sa structure et, lors de sa dissolution dans l'eau, sa molécule se dissocie en  $BM^+$  et  $Cl^-$ .

Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène implique souvent les étapes principales suivantes :

- (a) La migration des molécules du bleu de méthylène depuis la masse de la solution vers la surface de l'adsorbant.
- (b) La diffusion des molécules du bleu de méthylène à travers la couche limite jusqu'à la surface de l'adsorbant.
- (c) Adsorption des molécules du bleu de méthylène. Lors de cette étape, il y a formation d'une liaison hydrogène entre l'atome d'azote du bleu de méthylène et le groupe hydroxyle présent dans le biosorbant.
- (d) La diffusion intra-particulaire du colorant. Lors de cette dernière étape, les molécules du colorant se rapprochent à l'intérieur des pores de l'adsorbant (Yagub et al., 2014).

## **II.5.Synthèse des travaux sur l'usage des résidus du *S.mukorossi* comme biosorbant**

### **II.5.1. Adsorption des colorants en milieu aqueux**

L'élimination du bleu basique 9 (BB-9), un colorant textile cationique, par électrocoagulation couplée à une biosorption exploitant les feuilles mortes naturelles granulées de *Sapindus mukorossi*, a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont révélé qu'une décoloration de 99,9% et une efficacité de rabattement de la DCO à 90,01% ont été obtenues après 8 minutes dans des conditions optimales de densité de courant de 20,27 mA/cm<sup>2</sup>, de pH 9, un rapport adsorbant/volume de solution de g/L et concentration initiale en colorant de 50 mg/L. La cinétique de biosorption du BB-9 est de pseudo-premier ordre avec  $K_1=0,318 \text{ min}^{-1}$  et  $R^2=0,997$  (Javed et al., 2021).

Des expériences menées sur l'élimination du colorant jaune basique sur un adsorbant composé du charbon actif préparé à partir de graines de *Sapindus mukorossi* ont montré une bonne élimination du colorant jaune basique d'environ 86% à pH 9. Le modèle de Freundlich décrit mieux les résultats de l'isotherme d'adsorption avec une valeur du coefficient de régression plus élevée que celui des modèles de Langmuir ou Temkin (Sidiqua & Priya, 2021).

La poudre des péricarpes du fruit du *S.mukorossi* a montré une excellente performance pour l'élimination du colorant bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse de concentration 50mg/L à 30°C et pH 8 (M. K. Uddin & Nasar, 2020).

D'autres travaux ont montré que plus de 95% d'élimination des colorants en milieu aqueux est atteinte avec les feuilles mortes de *Sapindus mukorossi* en enregistrant une capacité maximale d'adsorption de 8,18 mg/g (Farhan et al., 2019).

Ces dernières années, les sous-produits agricoles ont été largement étudiés pour l'élimination du bleu de méthylène BM des eaux usées car comme précédemment signalé, leurs structures lignocellulosique sont susceptibles d'adsorber les colorants des solutions

aqueuses (Patriota et al., 2020). En effet, ces biosorbants contiennent de la cellulose (polysaccharides), de l'hémicellulose (polysaccharides), des pectines (polysaccharides linéaires composés d'unités d'acide D-galacturonique liées en  $\alpha$ -1,4) et de la lignine.

### **II.5.2. Adsorption du plomb en milieu aqueux**

L'US EPA (Environment Protection Agency (**EPA**)) a été créée en 1970 aux Etats-Unis. Sa mission est de "protéger la santé humaine et de sauvegarder les éléments naturels — l'air, l'eau et la terre— essentiels à la vie." exige que la dose totale en plomb, cadmium et chrome dans l'eau potable ne doit pas dépasser 0,015, 0,005 et 0,1 mg/L respectivement.

Le plomb est absorbé et stocké dans nos os, notre sang et nos tissus. L'empoisonnement au plomb peut se produire lors de l'exposition à des niveaux très élevés de plomb sur une courte période. Lorsque cela se produit, une personne peut ressentir : des douleurs abdominales, de la constipation, de la fatigue, des maux de tête, de l'irritabilité, une perte d'appétit, des pertes de mémoire, des douleurs ou des picotements dans les mains et/ou les pieds et de la faiblesse (Torres, 2020).

Les fibres végétales riches en matériaux cellulosiques et en lignine présentent une forte tendance à attirer et à éliminer les ions métalliques en solution aqueuse (Conrad, 2008; Demirbas, 2008; Ngah & Hanafiah, 2008; A. E. Ofomaja & Ho, 2007).

Ces fibres végétales comportent généralement des groupements fonctionnels tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les groupes carboxyliques, phénoliques et éthers capables de fixer les métaux lourds par coordinence, en formant des complexes de métaux, ou par échange des ions hydrogène contre des ions de métaux lourds en solution (A. Ofomaja et al. 2010; Pagnanelli et al 2003; Sud et al 2008).

Aucune étude n'a été publiée sur l'usage des fibres de péricarpes de *Sapindus mukorossi* pour l'élimination des ions métalliques, notamment le Plomb, en milieu aqueux.

## **II.6. Etude expérimentale de biosorption du méthylène bleu**

Nos expériences de biosorption du méthylène bleu (BM) en milieu aqueux ont été conduites en mode discontinu (mode batch) sur les résidus des péricarpes de *Sapindus mukorossi*, des feuilles de *Thymus numidicus* et celles d'*Origanum glandulosum* (**Figure II-1**).

Les espèces *Thymus Numidicus* et *Origanum glandulosum* sont deux plantes médicinales et aromatiques de la famille des labiées. Un petit aperçu sur l'intérêt et l'usage de ces deux espèces est donné en Annexe 1.



(a) Péricarpes du fruit *S.mukorossi*      (b) *Thymus numidicus*      (c) *Origanum glandulosum*

**Figure II.1** – Péricarpes du *S.mukorossi* et parties aériennes de *T.numidicus* et *O.glandulosu*

(<https://www.ceuxdebougie.com/05-HIST/5.43>)

### **II.6.1. Etat de l'art sur l'élimination du bleu de méthylène des eaux usées**

Le bleu de méthylène (BM) est fréquemment prescrit comme antalgique urinaire, anti-infectieux et antispasmodique. Le bleu de méthylène présente une couleur intense dans l'eau et résiste à la biodégradation, de sorte que sa présence dans les plans d'eau peut entraîner une décoloration et entraver les activités aquatiques (Othmani et al. 2017; Uddin et al. 2017; Abu Hasan et al. 2020; Bayomie et al. 2020)

Les effets toxiques de l'exposition aux eaux usées contaminées par le bleu de méthylène ont été signalés par dans de nombreux travaux scientifiques. Ces effets comprennent l'irritation du tractus gastro-intestinal et de la peau, la cyanose, la tachycardie, la méthémoglobinémie, la dyspnée, les convulsions, les vomissements, les nausées et la diarrhée (Mohammed et al. 2014; Abu Hasan et al. 2020; Hashem et al. 2020).

Il existe diverses méthodes permettant d'éliminer le bleu de méthylène des eaux usées, notamment la précipitation et l'oxydation chimique, l'électrolyse, l'électrocoagulation, la photocatalyse, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'électrodialyse et l'osmose inverse (Mahmoud et al. 2013 ; Masoumbeigi et Rezaee 2015 ; Badis 2016 ; Madhusudan 2016 ; Abu Hasan et al. 2020 ; Samsami et al. 2020). Cependant, ces méthodes ne sont pas économiques et présentent de nombreux inconvénients tels qu'une élimination incomplète du colorant, une consommation élevée de réactifs et d'énergie, et la génération de boues toxiques ou d'autres déchets qui nécessitent une élimination ou un traitement (Masoumbeigi et Rezaee 2015 ; Badis et al. 2016 ; Madhusudan et al. 2016 ; Ben Arf et coll. 2017 ; Samsami et al. 2020).

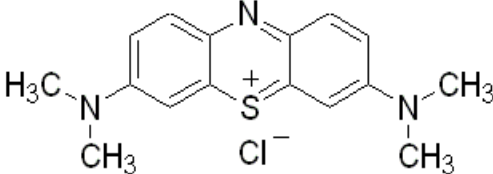
D'autre part, l'adsorption est un procédé polyvalent qui est largement utilisé pour l'élimination des polluants organiques et du bleu de méthylène des milieux aqueux (Foo et

Hameed 2010 ; Gupta et al. 2013 ; Ghazi Mokri et al. 2015 ; Ben Arf et al.2017 ; Khodabandehloo 2017 ; Zhang et al. 2017 ; Xu et al. 2018 ; Parlayici 2019 ; El-Naggar et Rabei 2020 ; Rawat 2020; Sintakindi et Ankamwar 2020). Les traitements par adsorption sont simples et ne produisent aucun produit secondaire, car les polluants sont adsorbés à la surface de l'adsorbant et peuvent, dans de nombreux cas, être régénérés et réutilisés.

Les résultats de cette partie expérimentale ont fait l'objet d'une publication, l'année 2021, dans la revue "Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration" (EMJEI).

Le bleu de méthylène (BM), de formule chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ , a été choisi comme modèle pour étudier la capacité de décoloration des fibres de péricarpes de *Sapindus mukorossi* ainsi que des feuilles de *T.numidicus* et d'*O.glandulosum*. Certaines caractéristiques de ce colorant sont regroupées sur le tableau II.1.

**Tableau II-1-** Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.

Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	Solubilité dans l'eau ( $g \cdot L^{-1}$ )	Longueur d'onde maximale d'absorption (nm)	pKa
319,852	50	608	>12
Structure Moléculaire			

Les produits chimiques utilisés (bleu de méthylène, NaOH et HCl) pour la conduite de nos expériences sont de qualité analytique (99%) et fournis par Sigma-Aldrich.

### II.6.2. Caractérisation des trois biosorbants

Les fruits secs du *Sapindus mukorossi* ont été récoltés au printemps 2016 à Tipaza. Ces fruits sont de couleur brune dorée de diamètre compris entre 1 et 3 cm. Après avoir séparé les graines, les péricarpes ont été lavés avec de l'eau désionisée. Les péricarpes ont été débarrassés de leurs saponines et de tous les métabolites secondaires. Puis ils ont été lavés et séchés à 105°C ensuite broyés et tamisés. La fraction de diamètre moyen 400  $\mu m$  a été conservée pour les expériences de biosorption du méthylène bleu (biosorbant symbolisé par SMPF dans la suite du travail expérimental).

Les parties aériennes de *Thymus Numidicus* et d'*Origanum glandulosum* (deux espèces de la famille des labiées) ont été récoltées l'été 2016 à Tizi Ouzou. Leurs feuilles ont été

séparées, séchées puis épuisées de leurs métabolites secondaires (huile essentielle et polyphénols) par une série d'opération d'extraction (hydrodistillation et extractions aux solvants organiques). Les résidus de ces feuilles épuisées sont ensuite lavés à l'eau distillée, séchés à 105°C puis broyés et tamisés. La fraction de diamètre moyen de 400 µm a été conservée pour les expériences de biosorption (biosorbants symbolisés par RTN et ROG respectivement pour les résidus des feuilles de *Thymus Numidicus* et ceux d'*Origanum glandulosum*).

Les trois biosorbants ont été caractérisés par la mesure de leur  $pH_{PZC}$  (pH de point de charge zéro) et de leur surface spécifique ainsi que par la détermination des principaux groupements fonctionnels par IRTF et de leur structure microscopique par MEB. Le  $pH_{PZC}$  est une caractéristique très importante qui détermine le pH auquel la surface du biosorbant présente une neutralité électrique nette. Il a été évalué expérimentalement par la méthode de dérive du pH : 0,1 mg de biosorbant est ajouté à 100 ml d'eau sous agitation constante durant 24h et pour des pH variables de 2 à 12 (Bayomie et al., 2020; M. K. Uddin, 2017).

Lorsque le pH de la solution est inférieur à  $pH_{pzc}$ , la surface du biosorbant est principalement positive. Lorsqu'il est supérieur à  $pH_{pzc}$ , la surface du biosorbant est principalement négative (A Salem et al., 2018). En général, une molécule ou un ion chargé positivement sera attiré par une surface chargée négativement et vis-versa via une interaction électrostatique (Alshekhli et al., 2020).

La surface spécifique, le volume total et la taille des pores des biosorbants ont été mesurés par la méthode BET par adsorption de  $N_2$  sous vide.

Les spectres FTIR des trois biosorbants ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de marque Shimadzu - modèle M 850 (Laouche et al., 2020).

La structure de la surface des biosorbants a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL30 à filament de tungstène. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des techniques de caractérisation largement utilisée pour identifier les propriétés de surface et la morphologie des matériaux adsorbants.

### **II.6.3. Expériences de biosorption du bleu de méthylène**

Les expériences de biosorption sont conduites en mode batch. Le principe de la méthode consiste à mettre en contact une masse de biosorbant avec une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration connue dans un bécher sous agitation constante et pendant une durée déterminée.

A la fin de la durée de contact requise, le mélange est filtré et la solution est dosée par UV/Visible à 668nm à l'aide d'un spectrophotomètre de marque SHIMADZU. Une courbe d'étalonnage a été établie afin d'exprimer les concentrations résiduelles en bleu de méthylène après contact avec les biosorbants. Ainsi une gamme de concentration étalon en BM a été préparée allant de 0,2 à 12 mg/l.

Au préalable une optimisation des paramètres tels que le temps de contact, le pH initial de la solution, la concentration initiale du polluant ainsi que la masse du biosorbant a été effectuée afin d'évaluer sa capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène. La concentration initiale  $C_0$  de la solution de méthylène bleu (BM) varie entre 5 et 100 mg/L. les conditions opératoires de biosorption du bleu de méthylène sur les trois biosorbants sont regroupées dans le tableau II-2.

**Tableau II-2** - Conditions opératoires des expériences de biosorption du BM.

Paramètres	Valeurs
Temps d'agitation t (min)	1 – 120
pH de la solution aqueuse de BM	2 – 10
Concentration initiale ( $C_0$ ) en BM (mg/L)	5 – 100
Rapport masse biosorbant/Volume solution (mg/L)	0,25 – 1,5
Température (°C)	25; 50; 60

L'influence des paramètres opératoires, notamment le temps de contact, le pH de la solution et la masse de biosorbant sur le pourcentage d'élimination du colorant BM a été étudiée. La modélisation des isothermes et des cinétiques de sorption a été effectuée et comparées aux données de la littérature.

Après filtration, les biosorbants sont séchés dans un four à 60°C durant 24 heures puis analysés par microscopie électronique à balayage.

L'effet du pH initial sur la quantité de BM adsorbée a été évalué sur une gamme de pH allant de 2 à 10. Le pH initial a été ajusté en utilisant des solutions de NaOH ou de HCl 0,1M.

Le pourcentage de rétention (R%) et la capacité de sorption  $q_t$  (mg de BM/gramme de biosorbant) du bleu de méthylène ont été évalués à l'aide des équations (II.1) et (II.2) :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} 100\% \quad \text{(Équation II-1)}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_r)}{m} V \quad \text{(Équation II-2)}$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de la solution de BM (mg/L).

$C_r$  : Concentration résiduelle de la solution de BM au temps t (mg/L).

V : Volume de la solution de BM (L).

m : masse de biosorbant (g).

Afin de modéliser la cinétique de sorption, 0,5g de chacun des biosorbants est mis en contact avec 100ml de solution de BM de concentration initiale  $C_0$  g/l à 25°C et sous agitation constante durant des intervalles de temps réguliers. Après une durée de contact, le mélange est filtré et la concentration finale en BM est mesurée par UV/Visible à 668nm.

## **II.6.4. Résultats et discussion**

### **II.6.4.1. Caractérisation des biosorbants**

Les résultats de mesure de la surface spécifique ( $S_p$ ), du volume total des pores, de la taille des pores et du pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des trois biosorbants sont regroupés dans le tableau II-3.

**Tableau II-3** - Valeurs de la surface spécifique ( $S_p$ ), du volume total, de la taille des pores et du  $pH_{pzc}$  des biosorbants RTN, ROG et SMPF

<b>Biosorbant</b>	<b><math>S_p</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Volume total des pores (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b>Taille des pores</b>	<b><math>pH_{pzc}</math></b>
RTN	5,56	0,0256	>500A°	5,04 ± 0,2
ROG	4,67	0,0219	>500A°	5,25 ± 0,2
SMPF	3,44	0,0161	>500A°	4,34 ± 0,2

Les résultats regroupés dans le tableau II-3 sont comparables à ceux obtenus par Hashem et al. (2020) pour les déchets de peaux de bananes biologiquement activées. Mais ils sont très faibles comparés à ceux d'autres biosorbants tels que les pétioles de *Mauritia flexuosa* pour lesquelles la surface spécifique mesurée était de l'ordre de 132  $m^2/g$  (Patriota et al. 2020).

Les spectres FTIR des trois biosorbants sont présentés sur la figure II-2. Ces derniers présentent un certain nombre de pics d'absorption indiquant la nature complexe des biosorbants examinés.

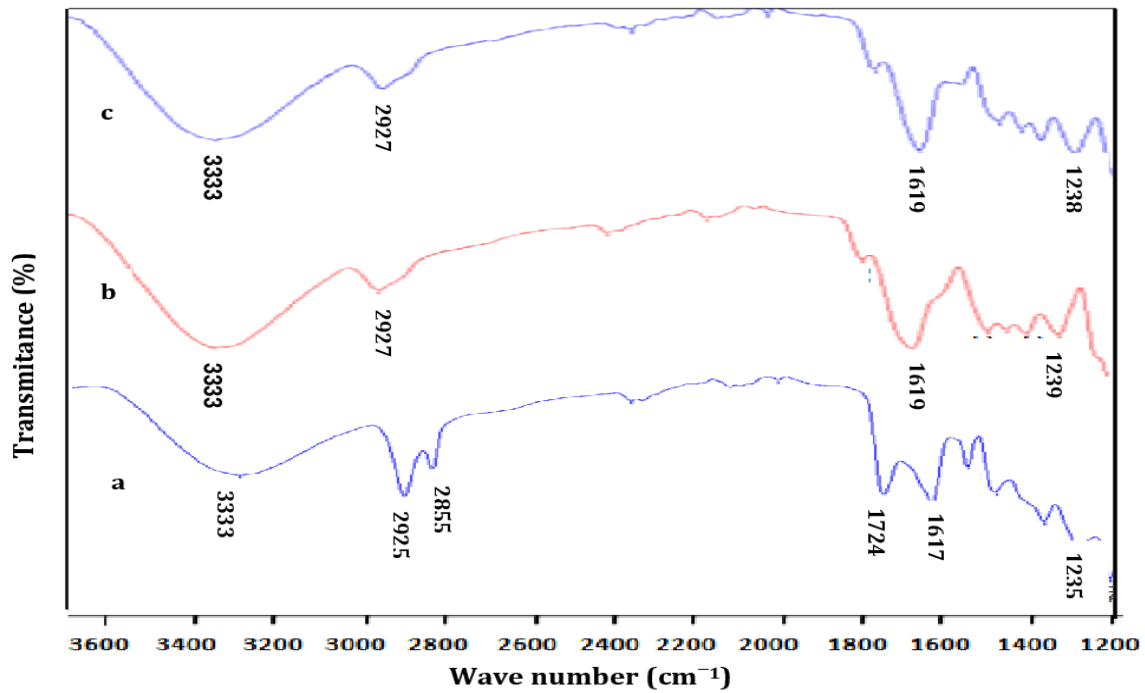


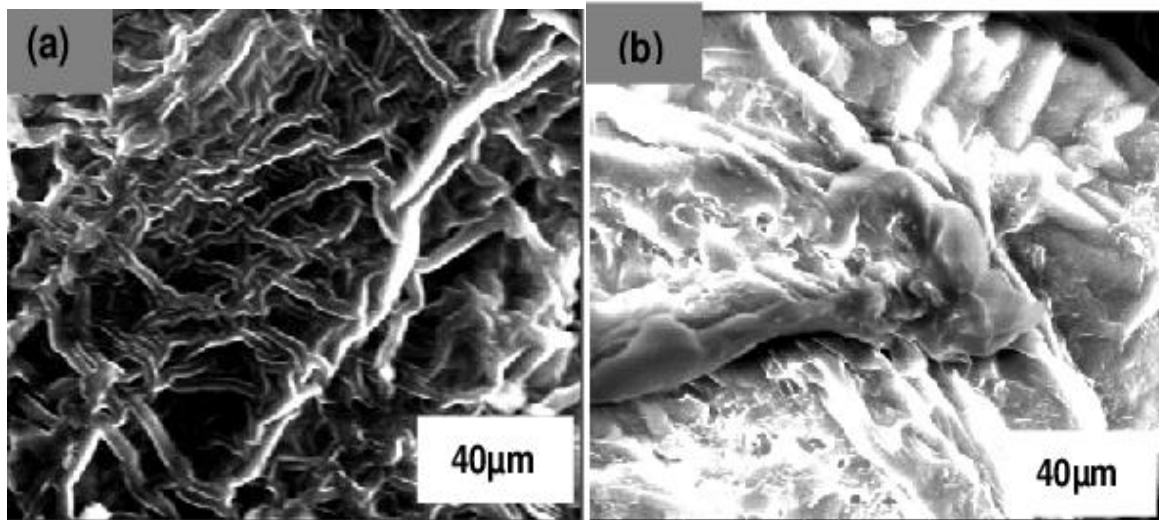
Figure II.2 - Spectres FT-IR des biosorbants SMPF (a), RTN (b) et ROG (c).

La large bande à  $3333\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'étirement des groupements  $\text{—OH}$  de l'alcool, du phénol et des groupes acides carboxyliques de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine (Hashem et al., 2020).

Les pics à  $2927\text{ cm}^{-1}$  sont relatifs à l'étirement asymétrique et symétrique des groupes fonctionnels  $\text{—CH}_3$  et  $\text{—CH}_2$ . Les bandes d'absorption à  $1619$  et  $1724\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la fonction  $\text{C=O}$  pour les groupes carboxyles et à l'étirement  $\text{C=C}$  du groupe aromatique dans la lignine.

Les pics aigus à  $1239\text{ cm}^{-1}$  montrent l'étirement  $\text{C=O}$  des hémicelluloses et de divers groupes acides. La double bande à  $2925$  et  $2855\text{ cm}^{-1}$  détectée pour SMPF correspond à un étirement  $\text{C—H}$  asymétrique et symétrique des groupes méthoxy et méthyle présents dans les unités syringyle et guaiacyle de la lignine.

Les micrographies MEB des trois biosorbants avant et après adsorption du bleu de méthylène sont présentées sur les Figures II-3 ; II-4 et II-5 respectivement pour les biosorbants SMPF ; RTN et ROG.



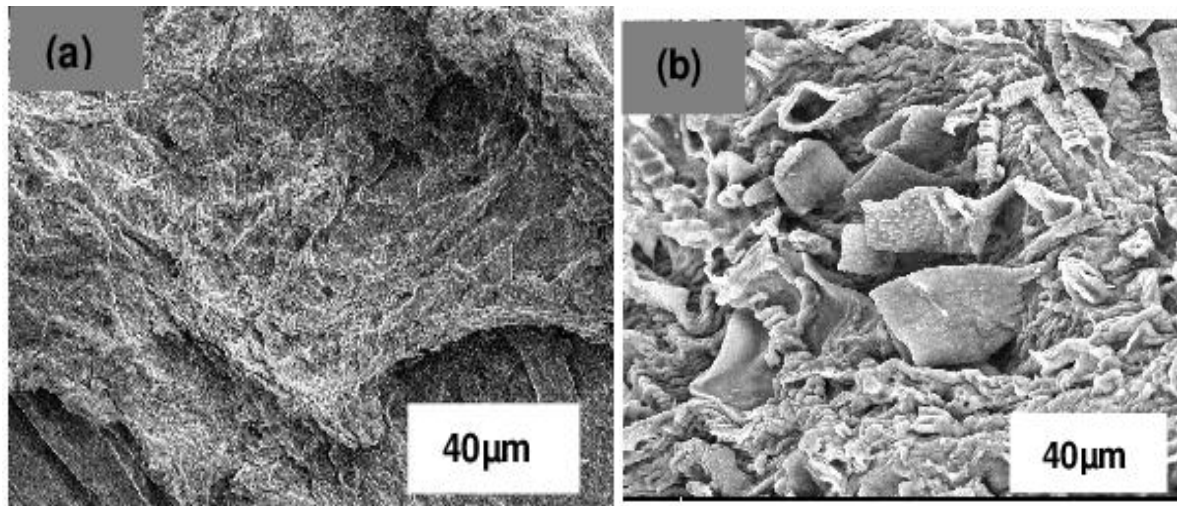
**Figure II.3** - Images MEB du biosorbant SMPF avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.

L'image MEB du SMPF montre qu'il renferme une variété de petites cavités sur la surface et présente une texture poreuse. Elle révèle aussi l'existence de vaisseaux végétaux d'orientations horizontale et verticale, sur la surface externe. Le biosorbant SMPF est doté de macro pores (Figure II-3 -a). Après adsorption du bleu de méthylène, un changement significatif a été observé sur la surface du biosorbant SMPF, il y'a formation d'agglomérats (Figure II-3-b). Une microstructure globalement similaire a été observée avec les biosorbants RTN et ROG (Figures II-4 et II-5).

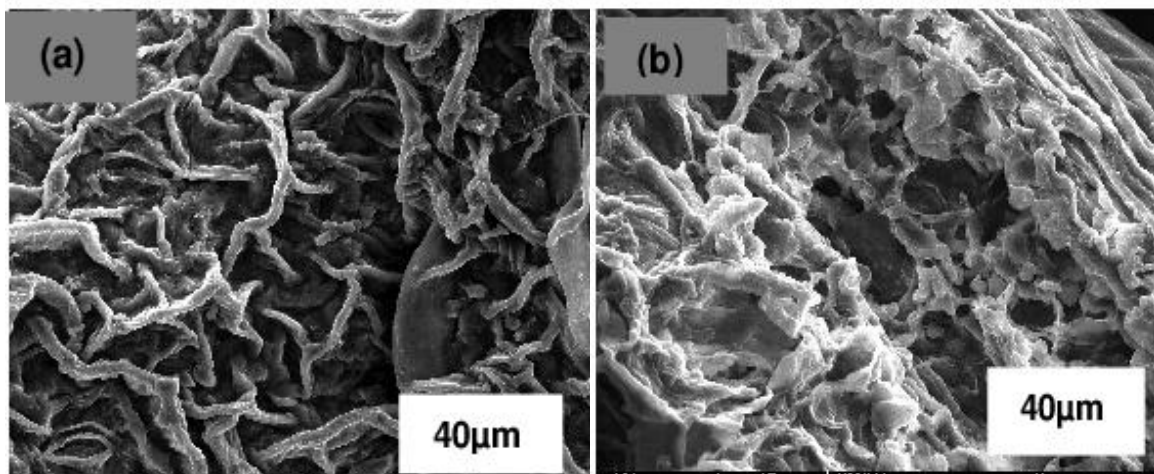
Les images MEB du biosorbant RTN avant et après adsorption de BM sont représentées sur la Figure II-4. La présence de pores à la surface interne est clairement visible sur l'image MEB du RTN avant adsorption (Figure II-4-a). La couverture de la surface et des pores par le bleu de méthylène est très nette sur l'image MEB (Figure II-4-b).

Le biosorbant ROG possède un nombre considérable de pores hétérogènes où il y a une bonne possibilité de piégeage des molécules du bleu de méthylène BM. La structure poreuse apparaissant sur la figure II-5-a se voit saturée après adsorption du BM tel qu'il est visible sur la figure II-5-b.

Cependant, il semble que le biosorbant ROG possède plus de macro pores que RTN.



**Figure II.4** - Images MEB du biosorbant RTN avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.



**Figure II.5** - Images SEM du biosorbant ROG avant (a) et après (b) biosorption du colorant BM.

#### **II.6.4.2. Effet du temps de contact sur la biosorption du BM**

L'évolution du pourcentage de rétention du bleu de méthylène BM sur les trois biosorbant en fonction du temps est présentée sur la Figure II-6.

La figure montre que pour les trois biosorbants (RTN, ROG et SMPF), l'élimination du BM augmente jusqu'à atteindre l'équilibre après 30 minutes de contact. A l'équilibre (entre 60 et 120 min), nous avons enregistré 69, 95 et 97% d'élimination du BM avec les biosorbants SMPF, ROG et RTN respectivement.

Des résultats similaires ont été enregistrés pour l'élimination du bleu de méthylène sur de nombreux biosorbants tels que le son de blé (Hamdaoui & Chiha, 2007), les déchets de thé (Uddin et al., 2009) et les feuilles de lotus.

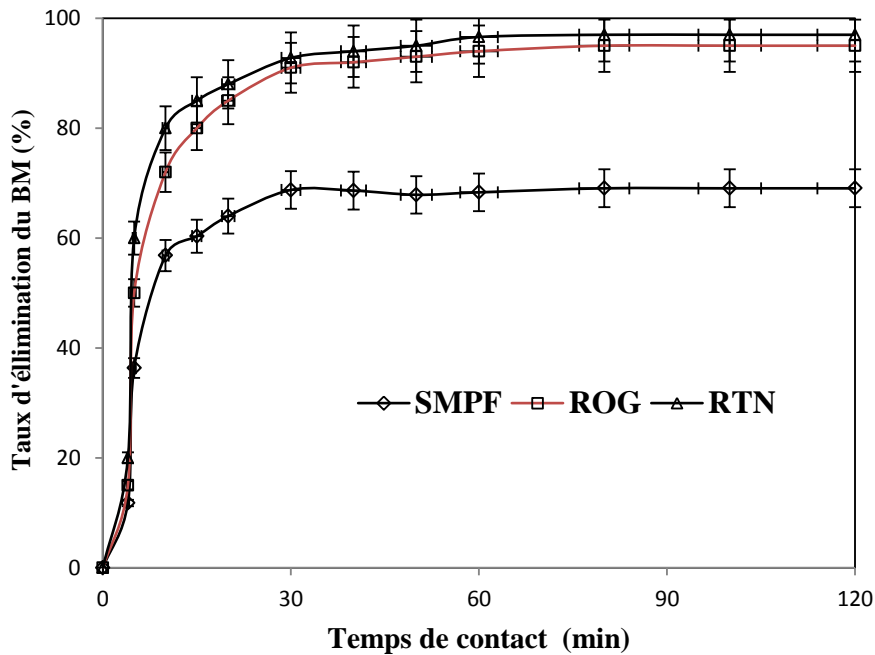
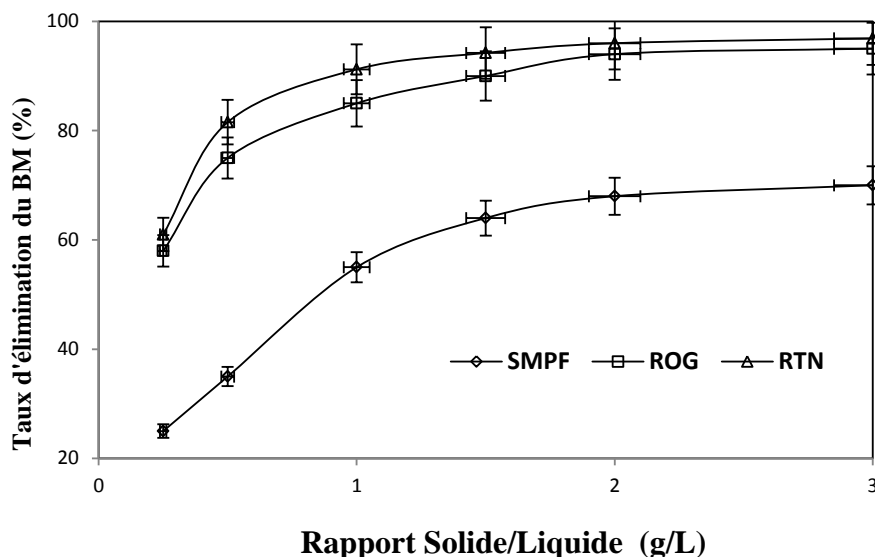


Figure II.6 - Effet du temps de contact sur le taux d'élimination du BM par les biosorbants SMPF, ROG et RTN ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , dose de biosorbant =  $2 \text{ g/L}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH5)

#### II.6.4.3. Effet de la masse du biosorbant

L'effet de la quantité du biosorbant sur le pourcentage de rétention du bleu de méthylène sur les trois biosorbants est présenté sur la figure II-7. La plus grande quantité d'élimination de colorant a été atteinte pour un rapport biosorbant/BM d'au moins  $2. \text{ g L}^{-1}$ . Pour des rapports supérieurs à cette valeur, le pourcentage de rétention devient quasiment constant. Nous constatons que lorsque le dosage du biosorbant augmente de  $0,25$  à  $3 \text{ g/L}$ , le pourcentage d'élimination de BM augmente de  $25\%$  à  $70\%$  ;  $58\%$  à  $95\%$  et  $61\%$  à  $97\%$  pour SMPF, ROG et RTN.

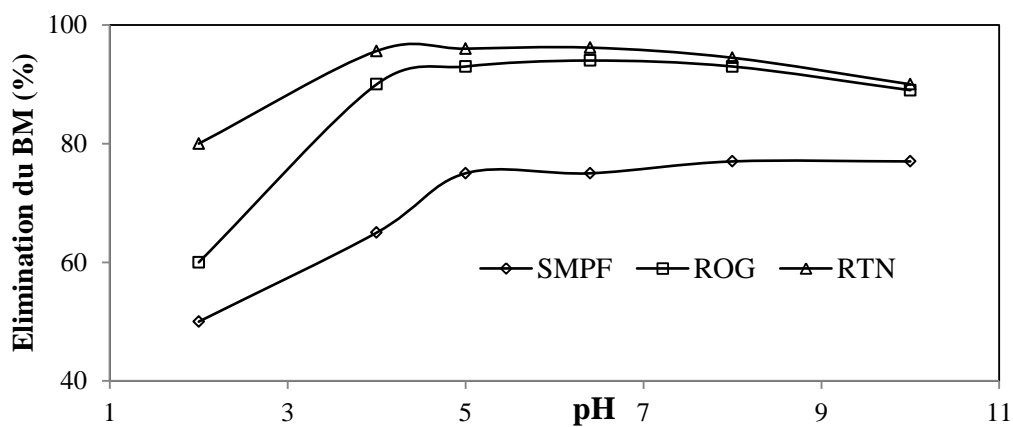
L'augmentation du pourcentage de rétention du colorant avec la masse de biosorbant est attribuée à l'augmentation de la surface d'échange, et donc des sites d'adsorption tel que rapporté par plusieurs auteurs (Pavan et al., 2008) ; (Vagheti et al., 2009) ; (Royer et al., 2010) ; (Lima et al., 2008) (Vagheti et al., 2009). D'autre part, l'augmentation de la masse du biosorbant favorise une diminution remarquable de la quantité de colorant adsorbée par gramme d'adsorbant.



**Figure II.7** - Effet du rapport solide/liquide sur la biosorption de BM par RTN, ROG et SMPF ( $C_0 = 100$  mg/L,  $25$  °C, pH 5, temps de contact 60min).

#### II.6.4.4. Effet du pH de la solution

L'effet du pH de la solution sur le taux d'élimination du BM sur les trois biosorbants est présenté sur la figure II-8.



**Figure II.8** - Effet du pH de la solution sur la biosorption du BM par SMPF, ROG et RTN ( $C_0 = 100$  mg/L, rapport solide/liquide = 2 g/L,  $25$  °C, temps de contact 60min).

La figure II-8 montre que le pourcentage d'élimination du BM augmente avec la valeur du pH dans la gamme de 2-5. Par contre, pour un intervalle de pH compris entre 7 et 10, le taux de rétention diminue approximativement notamment pour les biosorbants RTN et ROG. Cela peut s'expliquer par une diminution de la compétition entre les ions  $H^+$  chargés positivement et les molécules du méthylène bleu (BM) pour les sites de surface et aussi par la diminution de la charge positive de la surface de l'adsorbant, ce qui entraîne une moindre

répulsion électrostatique entre la surface et le BM. L'effet du pH peut également être expliqué en termes du pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) de l'adsorbant. Le  $pH_{PZC}$  du RTN ; ROG et SMPF déterminé précédemment est de  $(5,04 \pm 0,2)$  ;  $(5,25 \pm 0,2)$  et  $(4,34 \pm 0,2)$  respectivement. Le pH optimal pour la biosorption du BM sur RTN ; ROG et SMPF se trouve dans la gamme de 5-10 (Fig. II-8), ce qui est largement supérieur à la valeur du  $pH_{PZC}$  (Salem et al. 2018 ; Patriota et al. 2020).

Des résultats similaires ont été rapportés par Runping Han et al. (2007) concernant la sorption du bleu de méthylène sur des feuilles de Phoenix.

#### **II.6.4.5. Modélisation de la cinétique de biosorption**

Les modèles cinétiques de pseudo-premier (équation II.4) et second ordre (équation II.5) ont été appliqués pour modéliser nos données expérimentales (Badis et al., 2016; Fernane et al., 2019; M. Uddin et al., 2017).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Équation II-3})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{(1+k_2 q_e t)} \quad (\text{Équation II-4})$$

Avec,

$q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$k_1$  (en  $\text{min}^{-1}$ ) et  $k_2$  (en  $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) sont les constantes cinétiques d'adsorption dans le cas du modèle de pseudo-premier et de pseudo-second ordre respectivement.

Le modèle du pseudo-premier ordre suppose que le taux de variation de l'adsorption du soluté dans le temps est directement proportionnel à la différence de concentration de saturation et à la quantité d'absorption de soluté dans le temps (Han et al., 2009).

Le modèle cinétique de pseudo second ordre exprime des mécanismes de sorption complexes où la vitesse n'est pas seulement fonction des sites vacants mais aussi des processus associés tels que l'échange d'ions (Bahare et al., 2015).

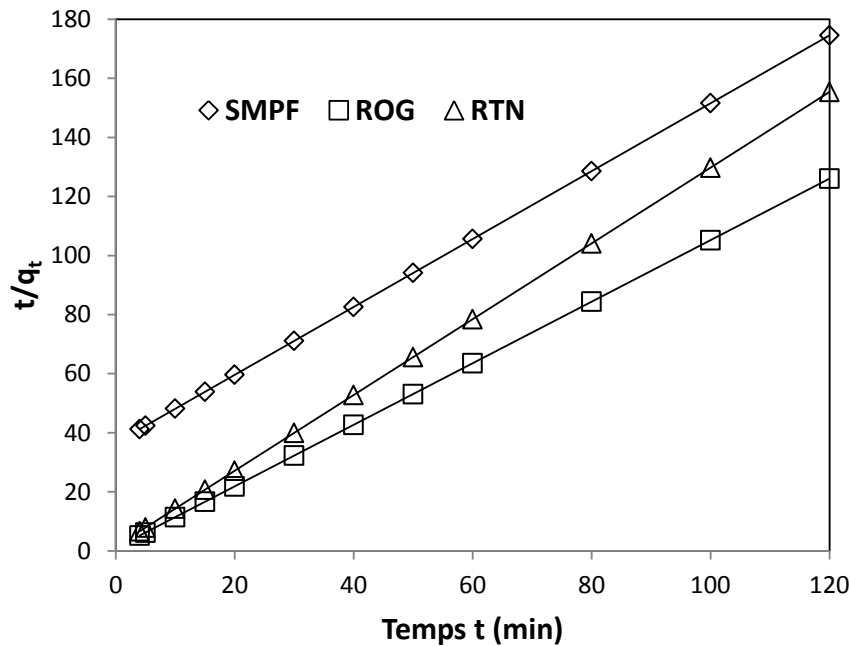
Les paramètres des modèles de pseudo-premier et du pseudo-second ordre sont obtenus par le tracé graphique des transformées linéaires des équations II-3 et II-4.

Les équations linéaires sont respectivement :

$$\text{Pseudo-premier ordre : } \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Équation II-5})$$

$$\text{Pseudo-second ordre : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Équation II-6})$$

Le tracé de la transformée linéaire du modèle de pseudo second ordre est représenté sur la figures II-9. Les valeurs obtenues pour les paramètres de chacun des deux modèles sont regroupées dans le tableau II- 4.



**Figure II.9** - Tracé de la transformée linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN ( $C_0 = 100$  mg/L, rapport solide/liquide = 2 g/L, 25 °C, pH5).

**Tableau II-4** - Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier et second ordre relatives à la biosorption du bleu de méthylène sur les trois biosorbants

	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$q_e$	$k_2$	$R^2$
<b>ROG</b>	0,96	0,01	0,718	0,96	1,03	<b>0,998</b>
<b>RTN</b>	0,96	0,01	0,962	0,78	1,06	<b>0,967</b>
<b>SMPF</b>	0,47	0,026	0,960	0,87	0,036	<b>0,980</b>

Avec  $q_e$  en mg/g ;  $k_1$  en  $\text{min}^{-1}$  ;  $k_2$  en g/mg.min

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre présente des valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ) plus élevées que celles du modèle de pseudo-premier ordre. Les résultats montrent que le modèle cinétique de pseudo-second ordre représente mieux les données de sorption du bleu de méthylène sur les biosorbants RTN, ROG et SMPF et que le processus d'adsorption implique une chimisorption (Bahare et al., 2015; Han et al., 2009).

#### **II.6.4.6. Modélisation des isothermes de biosorption**

Les modèles isothermes classiques, Langmuir et Freundlich, sont utilisés pour prédire les tendances de biosorption du BM à l'équilibre (Cheng et al., 2013; Im, Cho, Kim, & Zoh, 2012; Yadav et al., 2013).

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation II-7 :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Équation II-7})$$

Où :

$q_e$  : quantité de BM adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : concentration de BM en solution à l'équilibre (mg/L),

$q_m$  : quantité maximale de BM adsorbée ou la capacité de sorption (mg/g),

et  $K_L$  (L/mg) est la constante d'équilibre déduite du modèle de Langmuir (A Salem et al., 2018; Wong et al., 2013).

Le modèle de Freundlich, qui décrit les systèmes hétérogènes généraux, utilise une expression semi-empirique exprimée par l'équation II-6:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Équation II-8})$$

Où  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) et  $n$  sont des constantes qui décrivent les interactions adsorbant - adsorbant (Wong et al. 2013 ; Salem et al. 2018).

Les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich sont obtenus par le tracé graphique des transformées linéaires (équations II-9 et II-10) des équations II-7 et II-8.

Transformée linéaire de l'équation de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e} \left( \frac{1}{K_L q_m} \right) \quad (\text{Équation II-9})$$

Transformée linéaire de l'équation de Freundlich :

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Équation II-10})$$

Les tracés des transformées linéaires sont représentés sur les figures II-10 et II-11 respectivement pour le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les valeurs des paramètres des deux modèles sont regroupées dans le tableau II-5.

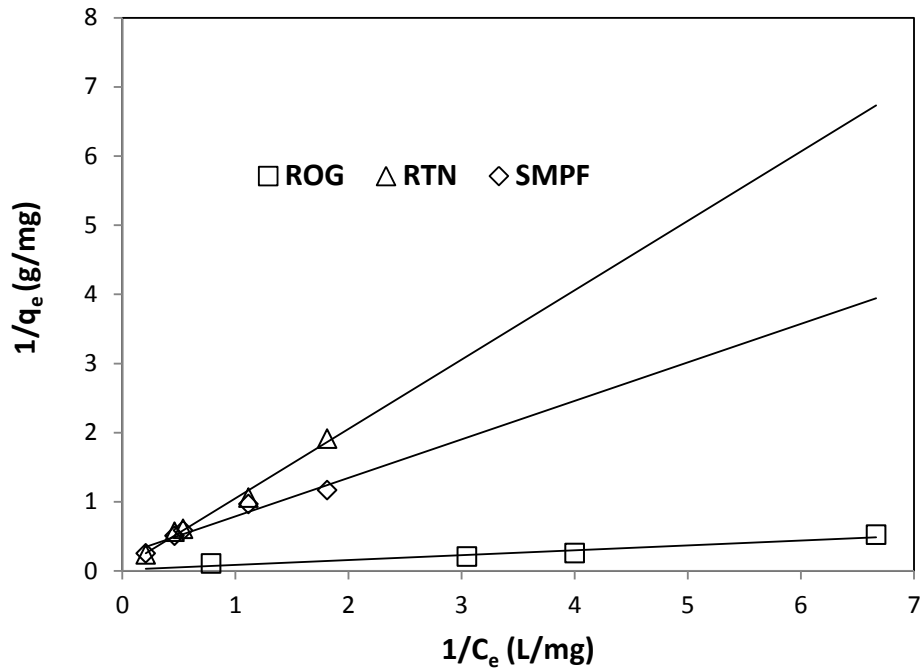


Figure II.10 – Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN.

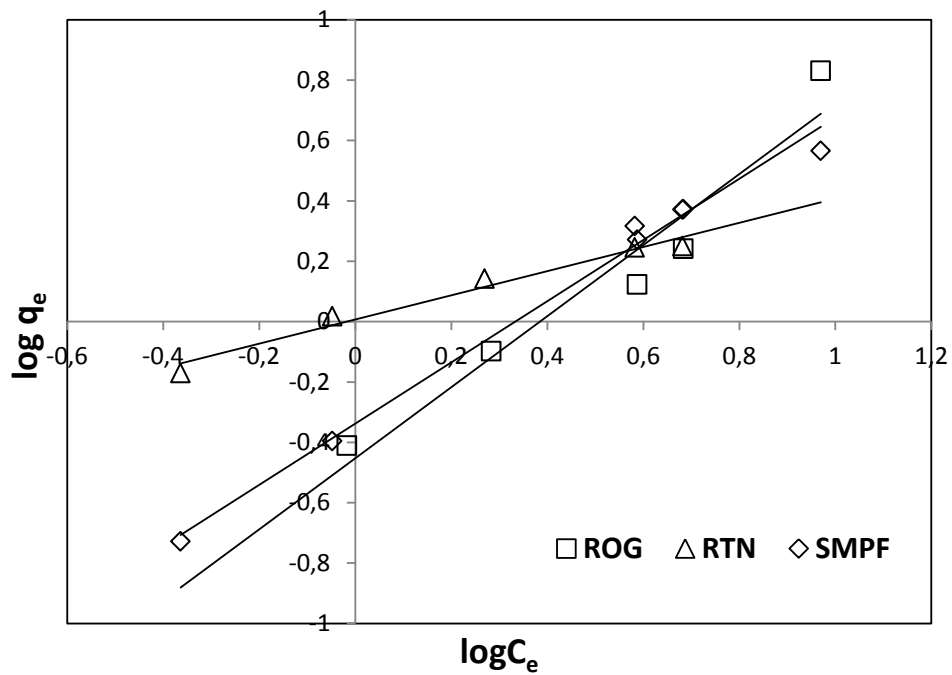


Figure II.11 – Tracé de la transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour le cas de la biosorption du BM sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN.

**Tableau II-5-** Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour la biosorption du bleu de méthylène sur les biosorbants RTN, ROG et SMPF.

Biosorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	q <sub>m</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
<b>RTN</b>	<b>41,00</b>	0,024	<b>0,992</b>	1,016	0,400	0,971
<b>ROG</b>	<b>33,30</b>	0,039	<b>0,999</b>	0,353	1,176	0,941
<b>SMPF</b>	<b>24,20</b>	0,041	<b>0,989</b>	0,451	1,051	0,942

D'après les valeurs du coefficient de régression R<sup>2</sup>, il demeure évident que le modèle de Langmuir décrit mieux la biosorption du méthylène bleu sur les biosorbants RTN ; ROG et SMPF. Nos données du tableauII-5, montrent que la capacité maximale, q<sub>m</sub>, de sorption du méthylène bleu (BM) sur les biosorbants SMPF, ROG et RTN est de 24,2 ; 33,3 et 41 mg/g respectivement.

#### **II.6.4.7. Etude thermodynamique de la biosorption du bleu de méthylène**

Les données de biosorption pour trois valeurs de température ont été utilisées pour estimer les fonctions d'état thermodynamiques, accompagnant la sorption telles que la variation d'enthalpie (ΔH), d'enthalpie libre (ΔG) et d'entropie (ΔS) exprimés par l'équation II-7 (Bahare et al., 2015; Fernane et al., 2019; Han et al., 2009):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Équation II-11})$$

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (\text{Équation II-12})$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Équation II-13})$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits (vaut 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),

T est la température absolue (Kelvin),

et K représente la constante d'adsorption à l'équilibre estimée par le modèle de Langmuir.

Les valeurs de ΔH et ΔS sont évaluées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de ln(K) en fonction de 1/T (Bahare et al., 2015; Fernane et al., 2019; Han et al., 2009).

Le tracé ln(K) en fonction de 1/T est représenté sur les figures II-12 ; II-13 et II-14 pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène respectivement sur RTN ; ROG et SMPF.

Les valeurs des différents paramètres thermodynamiques sont rassemblées dans le tableau II- 6.

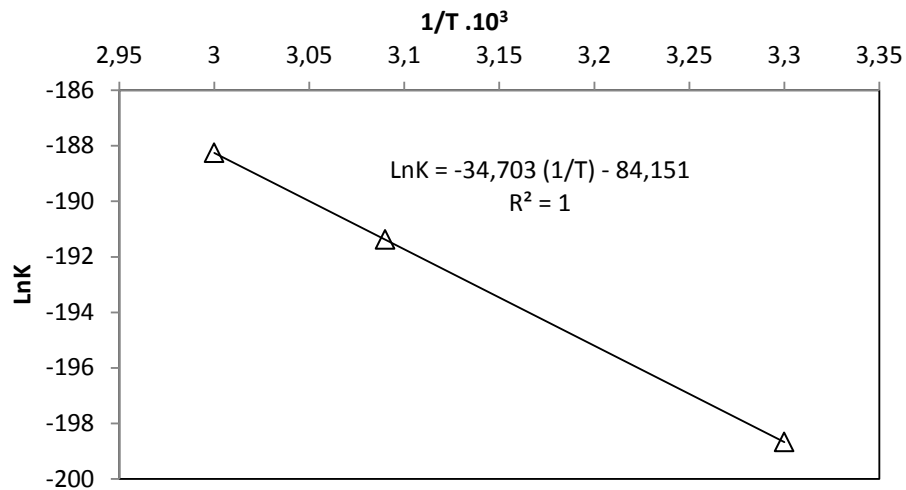


Figure II.12- Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant RTN

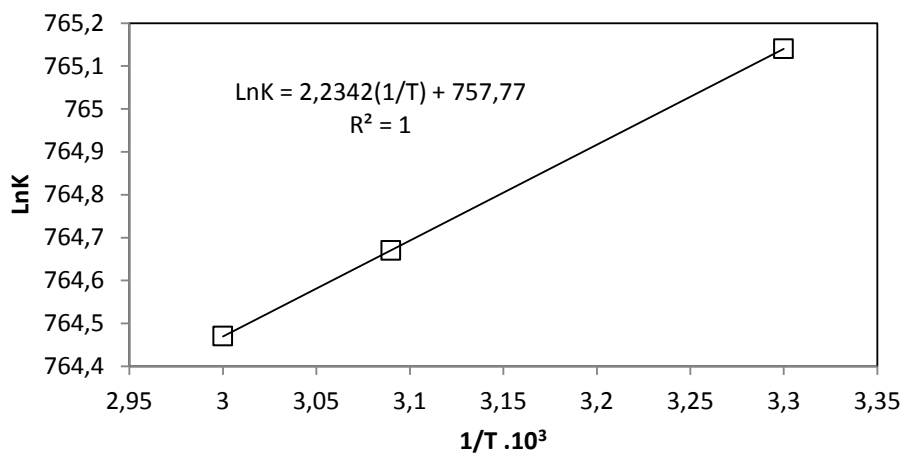


Figure II.13 - Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant ROG

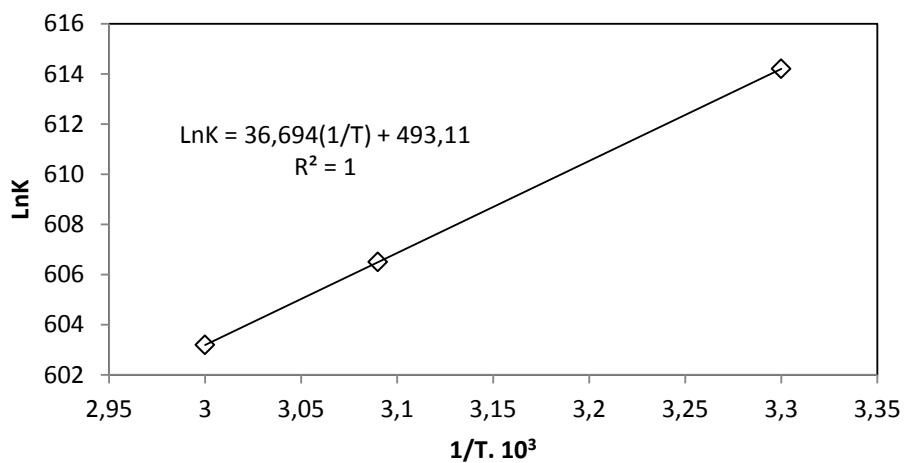


Figure II.14- Tracé de LnK en fonction de 1/T pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène sur le biosorbant SMPF

**Tableau II-6** - Données thermodynamiques de la sorption du bleu de méthylène sur les biosorbants ROG ; RTN et SMPF

Biosorbant	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol.K)	$\Delta G$ (kJ/mol)		
			298K	323K	333K
<b>RTN</b>	2,884	- 0,007	4,97	0,78	5,22
<b>ROG</b>	- 0,186	0,063	- 18,96	- 20,53	- 21,16
<b>SMPF</b>	- 3,05	0,041	- 15,26	- 16,29	-16,70

Les données thermodynamiques rassemblées dans le tableau II-6 montrent que la biosorption du bleu de méthylène est un processus spontané et endothermique avec les résidus d'*Origanum glandulosum* (ROG) et de *Sapindus* (SMPF) mais exothermique avec ceux de *Thymus numidicus* (RTN).

D'après les valeurs obtenues pour les paramètres thermodynamiques (tableau II-6), les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que la biosorption du bleu de méthylène est spontanée pour les biosorbants ROG et SMPF mais non spontanée pour RTN. L'adsorption du BM peut être considérée comme une physisorption lorsque la variation de l'enthalpie libre est comprise entre  $-6,22$  et  $-14,98$  kJ mol<sup>-1</sup> (Salem et al. 2018). D'après les valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$ , indiquées dans le tableau II-6, il semble que l'adsorption du méthylène bleu sur les trois biosorbants n'est pas une physisorption.

## II.7. Discussion

Le modèle de pseudo second ordre a montré un bon accord avec les données expérimentales où les coefficients de corrélation pour les tracés linéaires étaient supérieurs à 0,96 pour toutes les données expérimentales, confirmant que le processus d'élimination du BM était dirigé par le mécanisme de sorption.

Nos résultats montrent que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du bleu de méthylène sur les biosorbants SMPF, RTN et ROG. Dans des conditions de pH neutre et de température ambiante, les capacités d'adsorption maximales atteintes sont de 24,2 ; 33,3 et 41 mg de BM par gramme de biosorbant respectivement pour SMPF, ROG et RTN. Nous notons que ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles annoncées dans la littérature sur la biosorption du bleu de méthylène (Tableau II-7). Ces capacités sont sans doute liées aux structures macroscopiques des trois biosorbants ainsi qu'à leur composition lignocellulosique détectée par analyse FTIR (Patriota et al., 2020). SMPF, RTN et ROG montrent une capacité d'adsorption similaire aux autres adsorbants et peuvent être considérés

comme matériaux potentiels pour l'élimination du bleu de méthylène BM en solutions aqueuses.

Les principaux avantages de ces biosorbants par rapport aux autres sont leur bonne capacité d'adsorption en absence de traitements préalables, lesquels consomment des réactifs et génèrent des déchets, ainsi que leur faible coût vu leur abondance dans la nature (déchets agricoles) facilitant sans doute leur biodégradabilité (Alshekhli et al., 2020).

**Tableau II-7 - Comparaison entre la capacité de biosorption du bleu de méthylène sur différents biosorbants**

<b>Adsorbant</b>	<b>Capacités d'adsorption (mg/g)</b>	<b>Référence</b>
Feuilles de lotus	221,70	Han et al. (2011)
Composite magnétique acide glutamique /chitosane	180,00	Yan et al. (2013)
Microsphères de chitine/argile	152,20	Xu et al. (2018)
Perlite enrobée d'alginate	104,20	Parlayici. (2019)
Déchets de thé	85,16	Uddin et al.(2009)
Feuilles de l'arbre Phoenix	80,90	Runping et al.(2007)
Coque d'arachide	72,13	Song et al. (2011)
Carbone poreux magnétique	61,65	Zhang et al. (2017)
Fibre de noix de coco	50,00	Wong et al. (2013)
Déchets de fruits de la passion	44,70	Pavan et al. (2008)
<b>RTN</b>	<b>41,00</b>	<b>Le présent travail</b>
<b>ROG</b>	<b>33,30</b>	<b>Le présent travail</b>
<b>SMPF</b>	<b>24,20</b>	<b>Le présent travail</b>
Plante déserte active	23,00	Bestani et al. (2008)
Sciure de pin	16,75	Chang et al. (2013)
Zéolite naturelle	16,37	Han et al. (2009)
Kaoline	13,99	Al-Futaisi et al.(2007)
Poudre de feuilles de neem	08,76	Bhattacharyya et al. (2005)
Pétiotes de <i>Mauritia flexuosa</i>	07,49	Patriota et al.(2020)
Perlite	06,65	Parlayici. (2019)
Feuilles de sumac	05,80	Gülen et el.(2016)
Son de blé	03,08	Hamdaoui et al. (2007)

## **II.8.Conclusion**

L'efficacité des trois résidus végétaux utilisés comme matériaux pour l'élimination du colorant bleu de méthylène a été examinée, notamment en effectuant l'étude cinétique et en évaluant les capacités d'adsorption à l'équilibre.

Les expériences ont été effectuées en impliquant l'effet de plusieurs paramètres : pH initial de la solution, quantité de biosorbant, concentration initiale en bleu de méthylène, temps de contact et la température.

Le pH de la solution, la température et la quantité de biosorbant ont joué un rôle important en affectant la capacité du biosorbant. Le dosage optimal de l'adsorbant est de 2 g/L. Le temps de contact à l'équilibre est de 60 minutes. L'adsorption maximale a lieu à pH 5.

Les données à l'équilibre sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir ( $R^2 = 0,99$ ). Les données cinétiques sont de pseudo second ordre ( $R^2 = 0,99$ ).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que la biosorption du bleu de méthylène est spontanée et endothermique pour les résidus d'*Origanum* (ROG) et de *Sapindus* (SMPF) mais exothermique pour ceux de *Thymus* (RTN).

A pH 5 et à température ambiante, les capacités d'adsorption maximales atteintes sont de 24,2 ; 33,3 et 41 mg de bleu de méthylène par gramme de biosorbant respectivement pour les fibres de péricarpe de *Sapindus mukorossi* (SMPF), les feuilles *Origanum glandulosum* (ROG) et de *Thymus Numidicus* (RTN). Ces résultats indiquent que les trois biosorbants, ROG, RTN et SMPF, peuvent être utilisés comme matériaux alternatifs et peu coûteux dans l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux.

## **II.9. Biosorption d'ions Pb (II) sur les résidus des péricarpes de *Sapindus mukorossi***

### **II.9.1. Expériences de biosorption des ions Pb(II)**

Les expériences de sorption sont conduites en mode batch selon le protocole suivi pour le cas de la biosorption du bleu de méthylène.

La solution mère de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) a été préparée en dissolvant une quantité exactement pesée du sel dans de l'eau déionisée. Le pH de la solution aqueuse mise en contact avec les résidus de péricarpes de *Sapindus mukorossi* a été maintenu entre 4 et 5, pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de Plomb (A. Ofomaja et al., 2009).

La concentration résiduelle en ions Pb(II) est mesurée par absorption atomique à l'aide d'un appareil de marque AAS 7000 SHIMADZU. Une courbe d'étalonnage a été préalablement établie pour une gamme de concentration en ions Pb(II) allant de 20 à 150mg/L.

Le résidu de la matière végétale *Sapindus mukorossi* obtenu après biosorption des ions Pb(II) est séché à l'étuve à 60°C durant une nuit puis analysé par fluorescence X (XRF) et FTIR.

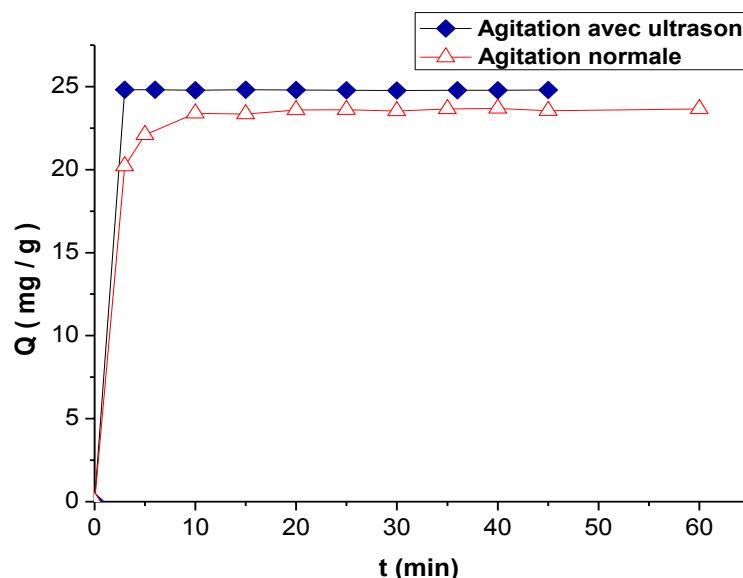
Parmi les paramètres opératoires qui influencent le phénomène de sorption, la méthode d'agitation est un facteur important (Kolitcheff, 2017) . Elle permet l'homogénéisation de la concentration et de la température et constitue ainsi l'un des facteurs qui accélèrent la cinétique de la diffusion extra particulaire.

Pour se faire, deux méthodes d'agitation ont été utilisées l'une mécanique et l'autre par ultrasons. En général, les réactions solide-liquide sont limitées par la surface active disponible et (ou) le transfert de matière solide-liquide. Dans le cas des solides poreux ; l'accélération de ce type de réaction est due à l'effet de mélange créé par les vibrations de l'onde. Contrairement à une agitation mécanique classique, les ultrasons pénètrent dans les pores et le transfert interne s'en trouve grandement amélioré (Gogate et al., 2011; Shirsath et al., 2013).

## **II.9.2. Résultats et discussion**

### **II.9.2.1. Cinétique de biosorption**

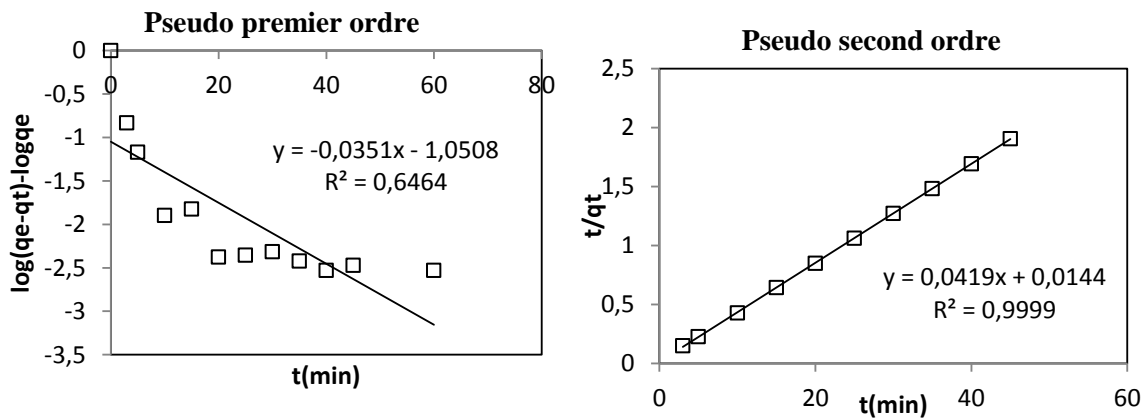
La figure II-15 montre que la vitesse de retention de la quantité d'ions Pb(II) par le biosorbant est très rapide dans le cas de l'agitation à ultrasons en raison de la grande surface disponible et des sites vacants de l'adsorbant qui est améliorée par la puissance ultrasonique. Nous constatons qu'une plus grande quantité d'ions Pb(II) est éliminée au cours des trois premières minutes et que l'équilibre est atteint après 5 minutes de sonication.



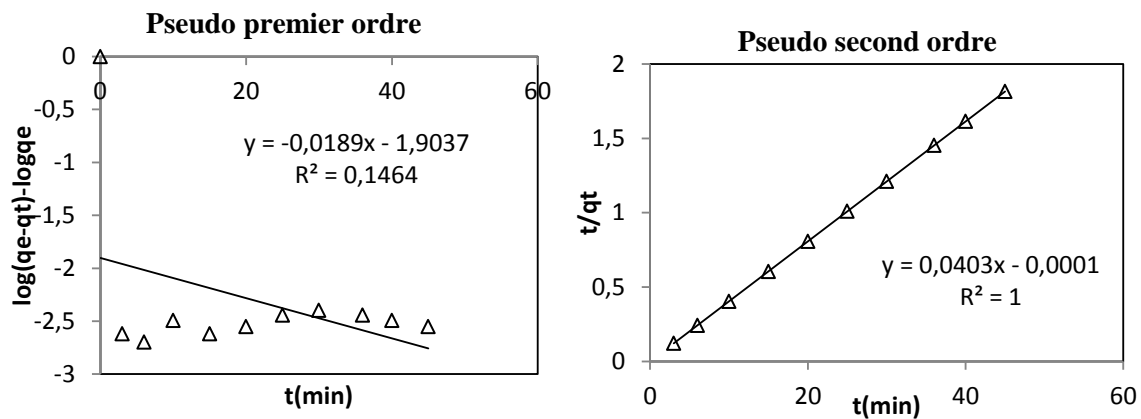
**Figure II.15** - Cinétique de biosorption des ions Pb(II) sur les résidus de *Sapindus mukorossi* ( $C_0 = 150$  mg/l, masse biosorbant 0,25 g, volume de solution 50 ml, 25°C, pH5)

La modélisation de la cinétique de sorption des ions Pb(II) par les fibres du *Sapindus* a été effectuée. Les modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre ont été testés. Les tracés des transformées linéaires des deux modèles sont présentés sur les figures II-16 et II-17 respectivement pour le cas d'agitation mécanique et par ultrasons.

Les paramètres cinétiques pour les deux modèles ( $k$  et  $q_e$ ) pour les deux modèles sont regroupés dans le tableau II-8 pour le cas d'agitation mécanique et à ultrasons.



**Figure II.16** - Tracé des transformées linéaires des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre pour le cas de la biosorption des ions  $Pb^{2+}$  par les résidus de *Sapindus mukorossi* sous agitation mécanique.



**Figure II.17** - Tracé des transformées linéaires des modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre pour le cas de la biosorption des ions  $Pb^{2+}$  par les résidus de *Sapindus mukorossi* sous agitation à ultrasons

Les tracés graphiques montrent que le modèle cinétique de pseudo-second ordre ( $R^2 \cong 1$ ) fournit une bonne corrélation pour la biosorption des ions  $Pb^{2+}$  par les résidus des fibres de *Sapindus mukorossi*.

**Tableau II-8** Constantes cinétiques des modèles de pseudo premier et second ordre relatives à la biosorption des ions Pb(II) sur les résidus de *Sapindus mukorossi*

	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$
<b>Agitation mécanique</b>	23,54	0,631	0.64	23,12	0,988	0.99
<b>Agitation à ultrasons</b>	24,79	0,431	0.14	24,79	0,531	1

A titre comparatif, nous rassemblons dans le tableau II-9 des données de la littérature relatives à la biosorption des ions Pb(II) sur différents biosorbants.

**Tableau II-9** - Comparaison entre la capacité de biosorption des ions Pb<sup>2+</sup> sur différents biosorbants

Biosorbant	$q_{max}$ (mg/g)	Modèle cinétique	Référence
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	92,41	Pseudo deuxième ordre	Sibel, et al (2005)
Maïs ( <i>Zea mays</i> )	80,00	Pseudo deuxième ordre	García-Rosales (2010)
Ecorce de concombre	133,60	Pseudo deuxième ordre	Mousumi (2017)
Graines de <i>Cassia fistula</i> crues	13,22	Pseudo premier ordre	Hemavathy et al (2021)
Écorce de <i>Citrus limon</i>	100,00	Pseudo deuxième ordre	Elma et al (2022)
Bagasse de cannes à sucre chimiquement modifiée	52,63	Pseudo deuxième ordre	dos Santos et al (2019)
SMPF	24.79	Pseudo deuxième ordre	Present travail

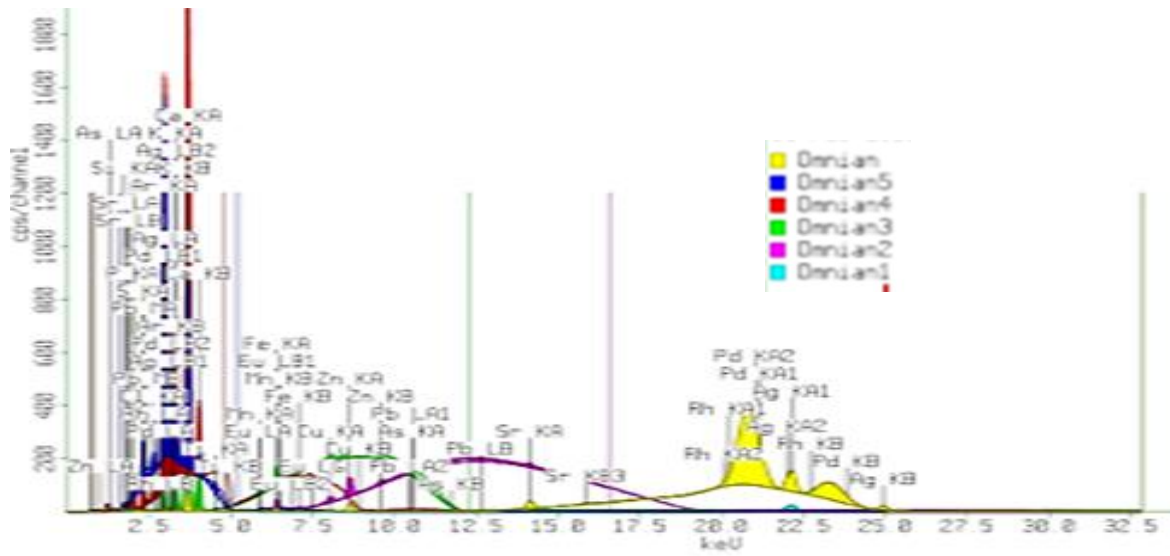
### II.9.2.2. Caractérisation du biosorbant par XRF avant et après sorption des ions Pb(II)

L’XRF constitue une méthode d’analyse simple, directe et performante de la chimie analytique verte qui détecte les éléments se trouvant sur la surface externe des substrats.

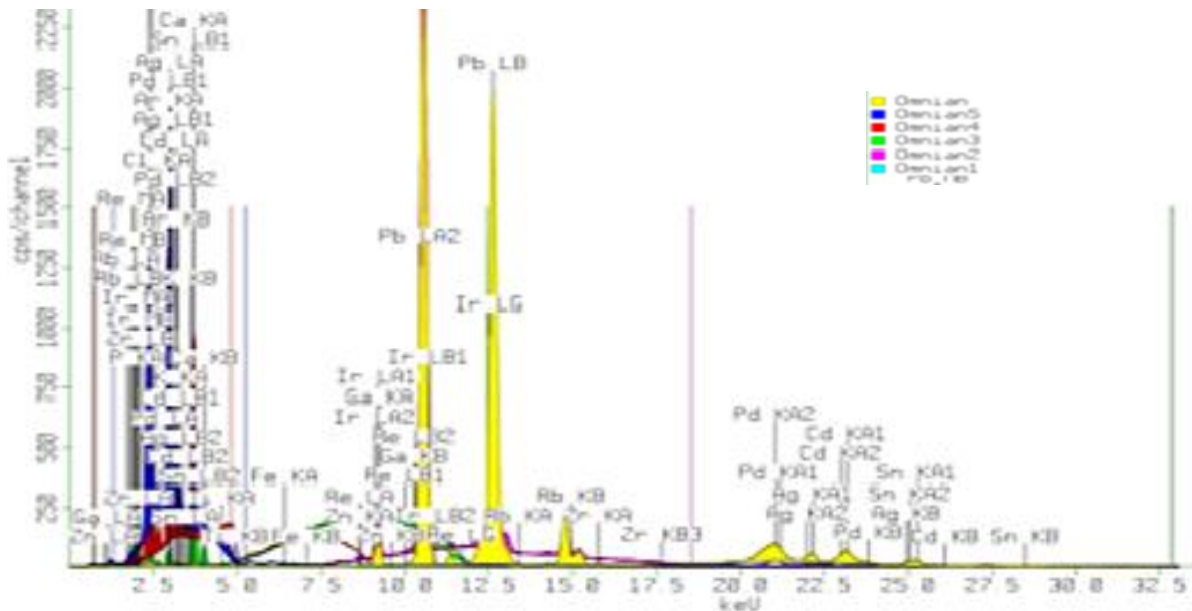
La biosorption des ions métalliques par la biomasse pourrait se produire selon un mécanisme d'échange d'ions, dans lequel les groupes fonctionnels acides de la biomasse échangent des protons et/ou des cations de métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Be et Ba) et alcalins (Na, K et Li) avec des ions métalliques provenant des solutions aqueuses. Le mécanisme d'échange de cations est souvent dû à la présence de groupes fonctionnels anioniques à la surface des cellules végétales (Michalak & Chojnacka, 2008).

Les figures II-18 et II-19 illustrent les images des spectres XRF effectués sur le biosorbant avant et après biosorption des ions Pb(II). Les principaux pics enregistrés sont analysés quantitativement et les données sont regroupées dans le tableau II-10.

D'après les Figures II-18 et II-19, le calcium est présent dans le biosorbant à une proportion beaucoup plus élevée avant la biosorption du Pb(II) à un taux de 80,343%. Après biosorption des ions Pb(II), son pourcentage atomique diminue jusqu'à 10,15%. Ceci indique clairement que le calcium a été, sans doute, substitué par les ions Pb(II).



**Figure II.18** – Spectre XRF du biosorbant natif



**Figure II.19** – Spectres XRF du biosorbant après adsorption des ions Pb<sup>2+</sup>

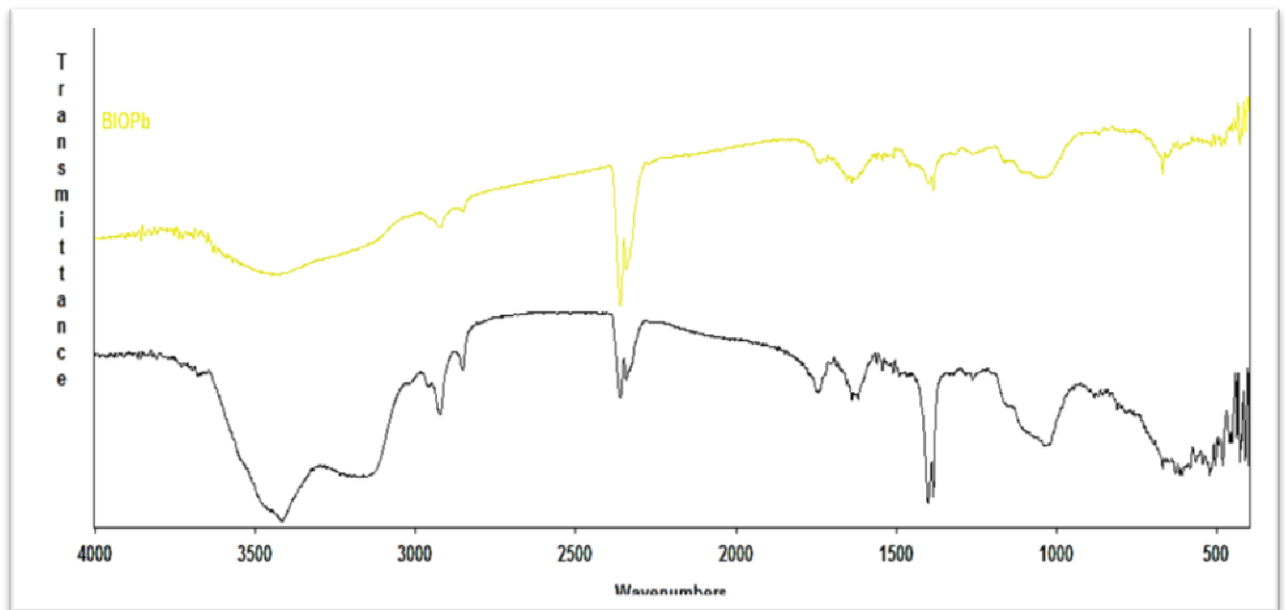
L'échange ionique entre les ions  $K^+$  et  $Pb^{2+}$  est également soutenu par les données XRF montrant une concentration décroissante de 8,826 % vers 0,064 %. Après rétention des ions Pb(II) nous constatons une diminution importante des pics des ions  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ , ce qui indique que le processus d'échange interfaciale d'ions entre le biosorbant et les ions Pb(II) peut être l'un des principaux processus impliqués lors de la biosorption du polluant sur le solide.

**Tableau II-10** – Principales données des spectres XRF

Elément	Biosorbant natif	Biosorbant + ions $Pb^{2+}$
	Conc %	Conc %
Si	0,662	/
P	2,243	0,447
S	2,554	/
Cl	0,404	1,284
<b>K</b>	<b>8,826</b>	<b>0,064</b>
<b>Ca</b>	<b>80,343</b>	<b>10,151</b>
Ti	0,113	0,013
Mn	0,352	/
Fe	2,298	0,219
Cu	0,328	/
Zn	1,301	/
As	0,034	/
Sr	0,385	/
Pd	0,036	/
<b>Pb</b>	<b>0,121</b>	<b>87,643</b>
Zr	/	0,063
Rb	/	0,056
Ga	/	0,061

Ainsi, le biosorbant contenant des groupes acides et basiques faibles à sa surface peut être considéré comme un matériau naturel échangeur d'ions (Gnanasambandam & Proctor, 2000). Cet échange est essentiellement réalisé entre les ions calcium, potassium et plomb. Cela peut être dû à la présence de cavités, qui permettent à la solution aqueuse de pénétrer dans la partie non cristalline de la cellulose et dans toutes les hémicelluloses et la lignine. Ainsi, par diffusion et adsorption des particules, la solution aqueuse rentre en contact avec une très grande surface des différents composants de la paroi cellulaire et permet l'échange des ions Pb(II) avec plus de cations dans la structure interne du biosorbant.

Les spectres FT-IR des fibres de péricarpe du *Sapindus mukorossi* natif et des fibres chargées en ions Pb<sup>2+</sup> sont présentés sur la FigII-20. Les différents groupements fonctionnels détectés sont regroupés dans le tableau II-11.



**Figure II.20** - Spectres FTIR du biosorbant natif (en noir) et du biosorbant ayant fixé les ions Pb<sup>2+</sup> (en jaune)

Le pic situé à 1241,90 cm<sup>-1</sup> a progressivement disparu tandis que le pic à 1384,49 cm<sup>-1</sup> apparaît plus intense dans le cas de la fixation des ions Pb<sup>2+</sup>. Les groupes fonctionnels impliqués dans la biosorption des métaux bivalents comprennent les groupes hydroxyle, carboxyle, éther et alcool.

Une comparaison entre les spectres des fibres des péricarpes natifs de *Sapindus mukorossi* et celles chargées en plomb révèle des changements caractéristiques des groupes hydroxyle et acétyle, qui passent de la fréquence 3441,93cm<sup>-1</sup> vers 3449,18 cm<sup>-1</sup> respectivement avant et après adsorption des ions Pb(II) (Conrad & Hansen, 2007; Crini, 2005; Saygideger et al., 2005).

L'augmentation de l'intensité et le déplacement modéré des pics suggèrent que la biosorption s'est produite par voie chimique sur les sites actifs. **Figure II-21.**

Une étude antérieure a montré que les groupes fonctionnels carboxyles se lient préférentiellement avec Pb(II) dans les conditions étudiées. Par conséquent, les groupes carboxyles doivent être ciblés lors du développement de biosorbants commerciaux pour l'élimination du Pb(II) des eaux usées (Wang et al., 2022).

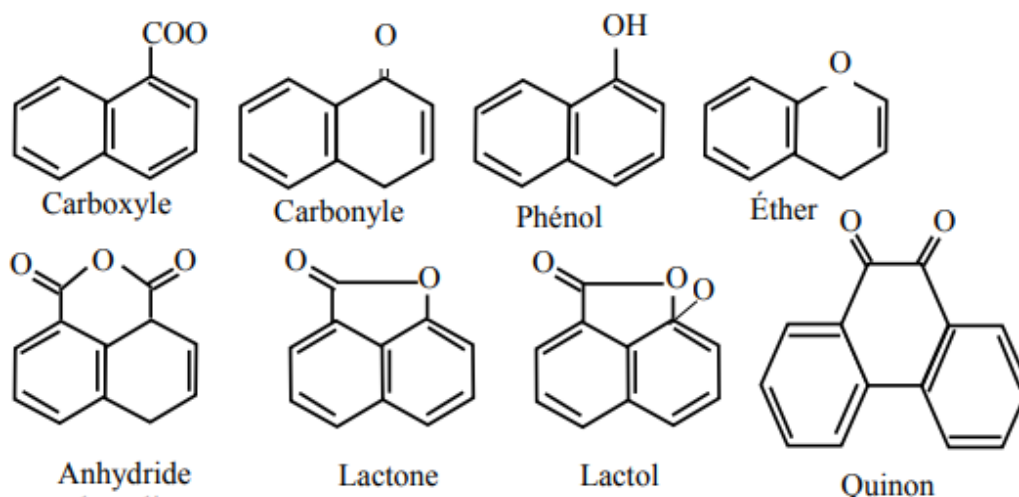


Figure II.21- Principales fonctions oxygénées de surface impliquées dans la biosorption (Lautrette, 2004).

Tableau II-11 - Affectation des principales bandes FTIR pour le biosorbant avant et après biosorption des ions Pb(II)

Biosorbant t (cm <sup>-1</sup> )	Biosorbant + Pb <sup>2+</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Affectation Possible
2924,76(s)	2923,14(s)	$\gamma$ (CH) $\alpha$ -anomerique: sucre; $\gamma$ (CH) antisymétrique: sucre
1634,28(s)	1670,12	$\gamma$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) antisymétrique: alginate et protéines; $\gamma$ (C=O) + $\gamma$ (CN) + $\delta$ (NH) dans des amines primaires: chaîne latérale des amino acides
---	1400,05(s)	$\gamma$ (CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) symétrique: alginate et amino acides
1394,28(s)	1384,68(s)	$\gamma$ (CC) + $\delta$ (COH) + $\delta$ (OCH) + $\delta$ (CCH) + $\delta$ (CCO) + $\tau$ (CCCH): sucre; $\gamma$ (O=S=O) antisymétrique dans sulfonate: fucoïdane
1241,90(s)	----	$\gamma$ (CO) dans COOH: alginate et amino acides; $\gamma$ (CNC): amino acides; $\gamma$ (S=O) dans sulfate: fucoïdane; $\delta$ (CCH) + $\delta$ (COH) + $\delta$ (OCH): sucre
----	1153,98(s)	$\gamma$ (CO) + $\gamma$ (CC) + $\gamma$ (COC) + $\delta$ (COH): sucre; $\gamma$ (CN): amino acides; $\gamma$ (O=S=O) symétrique dans sulfonate: fucoïdane; $\gamma$ (SiOSi) antisymétrique: biosilica
---	668,8(s)	$\gamma$ (CH) + $\gamma$ (CC) + $\delta$ (CCO) + $\tau$ (CCO) + $\tau$ (CCCC) + $\tau$ (OCCC): sucre; $\gamma$ (O=S=O) dans sulfate: fucoïdane
---	616,46(s)	$\delta$ (CCO) + $\tau$ (CCO): sucre; $\gamma$ (O=S=O) dans sulfate: fucoïdane
---	596(s)	$\delta$ (CCO) + $\tau$ (CO): sucre; $\delta$ (O=S=O) antisymétrique: fucoïdane; $\gamma$ (O=S=O) dans sulfate: fucoïdane
---	495(s)	$\delta$ (CCO) + $\tau$ (CO): sucre; $\tau$ (CO) $\beta$ -anomerique: sucre
408,87(s)	429(s)	$\delta$ (CCO) + $\delta$ (CCH): sucre

s, épaule ;  $\gamma$ , étirement ;  $\delta$  : flexion ;  $\tau$  : rotation interne ;  $\omega$  déhanchement.

### **II.9.3. Discussion :**

Le potentiel de biosorption du biosorbant (les résidus de *Sapindus mukorossi*) a été testé pour l'élimination des ions de plomb.

Pour effectuer cette opération ; deux méthodes d'agitation ont été utilisées pour comparer l'effet de l'agitation mécanique avec celui de l'agitation avec ultrasons. Les résultats ont montré que la vitesse du processus d'élimination des ions de plomb est améliorée avec ultrasons. Les données cinétiques sont de pseudo second ordre pour les deux méthodes d'agitation.

Un échange d'ions principalement réalisé entre les ions calcium, potassium et plomb est impliqué dans le phénomène de biosorption. Ce résultat est confirmé par l'XRF.

Les spectres FTIR montrent que les groupements fonctionnels hydroxyle et carboxyle participent au mécanisme de biosorption des ions de plomb. Le biosorbant peut être une source naturelle peu coûteuse et efficace pour l'élimination du plomb.

**Chapitre III :**  
Evaluation des  
propriétés tensioactives  
des extraits du  
*Sapindus mukorossi*

### **III- Evaluation des propriétés tensioactives des extraits du *Sapindus mukorossi***

Ce chapitre regroupe les résultats des expériences que nous avons effectués sur l'étude des propriétés tensioactives des extraits du *Sapindus mukorossi* par la détermination de la concentration critique micellaire, de la tension superficielle, mesure de l'activité émulsifiante et de la capacité moussante. Une étude du potentiel antimicrobien de l'extrait éthanolique a été effectuée sur quatre souches et enfin proposer l'utilisation de cet extrait dans la formulation d'un gel antiseptique.

#### **III.1. Les surfactants naturels**

La toxicité et la non-biodégradabilité des tensioactifs synthétiques d'origine chimique augmentent les risques de pollution de l'eau. Ceci a incité l'homme à s'orienter vers les surfactants naturels provenant de source naturelle (Salati et al., 2011).

Les surfactants naturels peuvent être classés selon leur composition chimique et leur origine. Les biosurfactants sont regroupés en trois catégories d'origine : les surfactants d'origine microbienne, les surfactants d'origine animale (lécithine) et les biosurfactants d'origine végétale (saponines) (Smith et al., 2020).

La plupart des biosurfactants sont anioniques ou neutres ; seuls quelques-uns, comme ceux contenant des groupes amines, sont cationiques. Les biosurfactants sont des substances qui possèdent plusieurs propriétés en raison de leur diversité structurale. Ils sont, biodégradables et moins toxiques par rapport aux surfactants synthétiques. Ces propriétés rendent les biosurfactants privilégiés pour diverses applications dans divers domaines tels que l'environnement, la récupération du pétrole, la pharmacie, l'agriculture, la biomédecine, la cosmétique, la nanotechnologie (Singh et al., 2019).

#### **III.1.1. Les saponines en tant que biosurfactants**

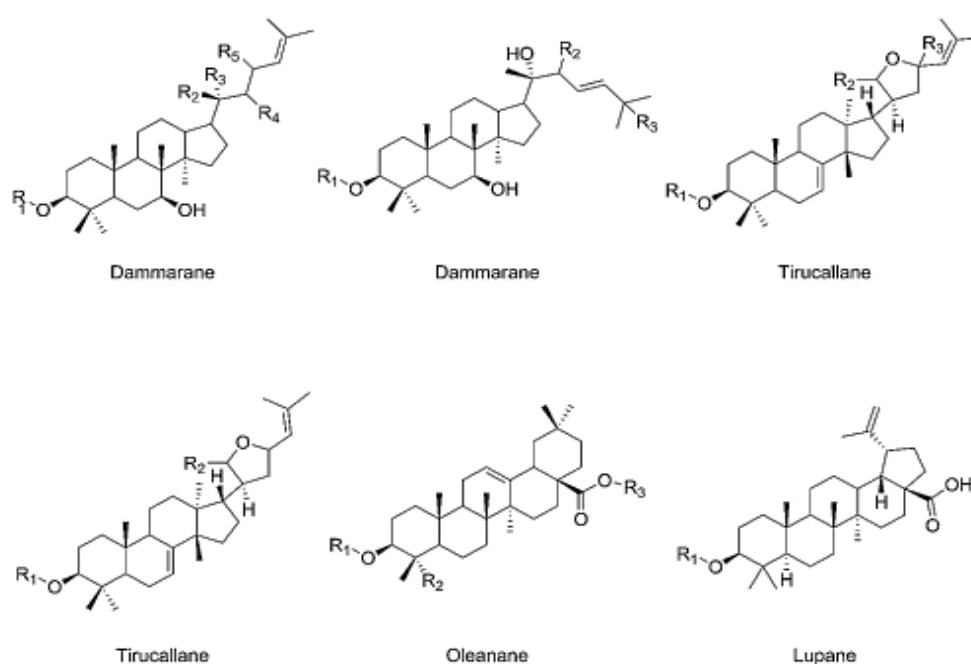
##### **III.1.1.1. Structure des saponines**

La forme structurale des saponines est caractérisée par un aglycone hydrophobe ou génine : une structure apolaire cyclique liée à une ou plusieurs chaînes osidiques. La sapogénine peut être triterpénique (C30) présente chez les angiospermes dicotylédones ou stéroïdique (C27) presque exclusivement trouvée chez les angiospermes monocotylédones (Hostettmann, 1995). Suivant la structure des aglycones (partie hydrophobe), nous constatons onze (11) classes importantes de saponines : les dammaranes, les tirucallanes, les lupanes, les hopanes, les oléananes, les taraxastéranes, les ursanes, les cycloartanes, les lanostanes, les

cucurbitanes et les stéroïdes. Le squelette oléane est le plus abondant, il est présent dans la plupart des ordres du règne végétal (Szakiel et al., 2005; Vincken & Heng, 2007).

le glucose, le galactose, l'arabinose, le rhamnose, le xylose et le fucose sont les principaux sucres qui constituent la partie hydrophile des saponines (El Aziz et al., 2019). Les chaînes osidiques de la molécule peuvent comporter jusqu'à 11 sucres (Bruneton, 1999; Sparg et al., 2004).

Les saponines dont les aglycones de type oléane, dammarane et tirucallane présentes dans les racines, les fleurs, les fruits, les péricarpes et les galles sont les plus courantes chez le *Sapindus mukorossi* (Figure III-1) et le type lupane récemment découvert dans la pulpe de la plante (Hu et al., 2018; Sochacki & Vogt, 2022).



**Figure III.1** - Structure des aglycones de saponines isolées du *Sapindus mukorossi* (Sochacki & Vogt, 2022)

### III.1.1.2. Rôle des saponines

Les métabolites secondaires jouent un rôle dans la défense de la plante. Les plantes ont donc développé des mécanismes de protection contre les herbivores et les micro-organismes phytopathogènes (bactéries, champignons, virus) qui concurrencent (Acamovic & Brooker, 2005). Cependant, les métabolites secondaires jouent d'autres rôles, y compris l'action en tant qu'attractif pour favoriser la pollinisation par les oiseaux et les insectes, agent colorant pour des raisons de camouflage ou d'attraction, signal /pour bénéficier de la

colonisation par des micro-organismes symbiotiques bénéfiques tels que le champignon mycorhizien. Les saponines jouent le rôle de phytoprotecteurs et contribuent à l'immunité innée de la plante (Dixon, 2001).

Paradoxalement, l'évolution des composés bioactifs de défense dans les plantes produit des substances qui peuvent avoir d'autres effets bénéfiques dans les domaines de la biotechnologie, pharmacie, médecine et de l'industrie agricole (Harmatha, 2000).

### **III.1.1.3. Propriétés des saponines**

La complexité structurale des saponines implique différentes propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les saponines possèdent une nature amphiphile, ce qui leur confère les propriétés de tensioactifs, détergents, mouillants, émulsifiants, moussants/démoussants, solubilisants, brillants, modificateurs de rhéologie, conditionneurs de surface, antistatiques et lubrifiants (Tmáková et al., 2016).

Les saponines sont des biosurfactants non ioniques ayant les propriétés suivantes :

-Dérivation à partir de ressources renouvelables, de toxicité faible ou nulle, de biodégradabilité forte, d'excellente activité de surface, de réutilisation possible par régénération, de spécificité élevée et d'efficacité dans des conditions extrêmes de température et de pH.

Les applications environnementales et agricoles sont les principaux domaines d'utilisation des biosurfactants, où ils jouent un rôle important dans l'assainissement des sols, la récupération du pétrole et l'élimination des phytopathogènes. Les biosurfactants ont également trouvé des applications dans les détergents, les peintures, les revêtements, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques (Xu et al., 2011).

La longueur de la chaîne de sucres des saponines et sa ramification sont en corrélation avec l'augmentation du pouvoir tensioactif, de sorte que les bisdesmosides de triterpènes sont plus actifs que les monodesmosides (Marston & Hostettmann, 1985).

## **III.2. Partie expérimentale**

L'objectif de cette étude consiste à :

- ✓ Valoriser le *Sapindus mukorossi*, une plante très disponible en Algérie, dans le but d'envisager de nouvelles applications pharmaceutiques ou cosmétiques,
- ✓ Evaluer certaines propriétés physico-chimiques intéressantes de cette espèce végétale,

- ✓ Valoriser l'extrait obtenu dans une formulation de gel en exploitant ses activités fongicide et bactéricide.

### **III.2.1. Matériel et méthodes**

Les fruits du *Sapindus mukorossi* ont été récoltés et traités selon le protocole décrit précédemment (Cf. Chapitre II).

Les produits chimiques ainsi que les solvants utilisés sont de qualité analytique fournis par les laboratoires MERCK, PROLABO ou BASF.

Les équipements et appareils utilisés dans cette étape de notre étude sont présentés dans le tableau III-1.

### **III.2.2. Préparation et conservation du fruit**

Les fruits ont été rincés, séchés dans une étuve à 38°C, concassés à l'aide d'un mortier et dénoyautés puis les péricarpes ont été réduits en poudre à l'aide d'un broyeur. La poudre obtenue a été ensuite tamisée à l'aide d'un tamiseur vibrant. Nous avons conservé la fraction de taille moyenne 200 µm dans un bocal hermétique à une température ambiante pour nos ultimes expériences.

**Tableau III-1 – Liste des équipements et appareils utilisés**

<b>Appareil</b>	<b>Marque</b>
Balance analytique	KERN 220-5DM
Agitateur magnétique	STUART US152
Tamiseur vibrant	ERIMAKI
Rotavapor	HEIDOLPH LABOROTTA 4001
Centrifugeuse	ROTINA35 HETTICH ZENTRIFUGEN
Conductimètre	HANNA HI 2550
pH mètre	HANNA HI 2550
Agitateur Vortex	VWR VV3
Agitateur à helices	IKA EUROSTAR 20
Tensiomètre	GIBERTINI TSD

### **III.2.3. Extraction du biosurfactant**

La méthode d'extraction proposée est la macération à froid, où le composé bioactif (soluté) de l'espèce végétale est extrait en le faisant tremper dans un solvant spécifique durant un temps bien déterminé.

La quantité de solvant doit être appropriée à la quantité de matière végétale. L'extraction est effectuée sous agitation continue sous reflux où la poudre est mise en suspension dans l'éthanol à 96° à raison de 1g de poudre pour 5ml de solvant à température ambiante pendant 72h (Henry. M., 1995). Ensuite, le macérât est filtré sur papier filtre,

centrifugé puis réduit jusqu'au rapport 1/1 (1 ml d'extrait pour 1 g de poudre de fruit) par évaporation au Rotavapor et séchage à l'étuve à 40°C. Ainsi nous cela permet d'obtenir les extraits bruts.

### **III.2.4. Caractérisation des extraits**

#### **III.2.4.1. Evaluation de la CMC**

##### **✓ Principe de la méthode**

La propriété distinctive et élémentaire que chaque agent surfactant possède est sa capacité de former des micelles (Puisieux, 1983). Toutes les propriétés physiques qui reposent sur le nombre ou la taille des particules en solution comme la tension superficielle, la conductivité, la viscosité sont fortement influencées par la propriété de formation de micelles du tensioactif (Caillet, 2000).

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration de l'agent tensio-actif au cours de laquelle les molécules tensioactives existent sous forme agrégée, forme de micelles (Pradhan & Bhattacharyya, 2018). Dans l'intervalle de la CMC, la conductivité et la tension superficielle sont susceptibles de présenter une rupture de la pente de la courbe lorsqu'elles sont tracées en fonction de la concentration de l'agent tensio-actif (Findenegg, 1986).

##### **✓ Protocole expérimental**

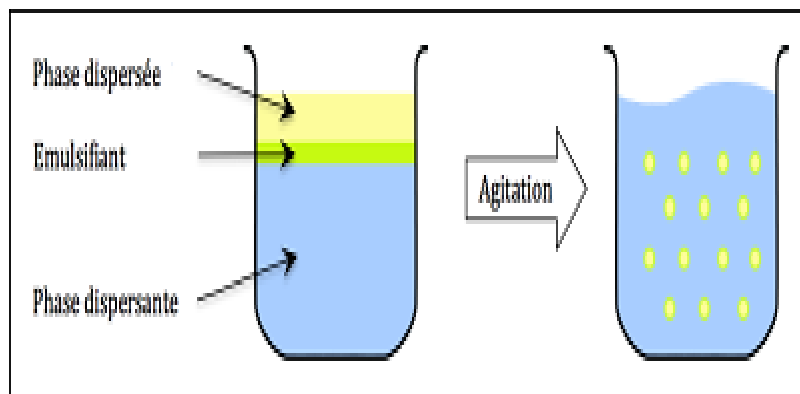
Différentes solutions du surfactant naturel ont été préparées à des concentrations croissantes. Des quantités du péricarpe du fruit en poudre sont pesées et mises dans 100 ml d'eau purifiée. Les mélanges ont été ensuite mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h puis filtrées à travers un papier filtre et centrifugées pendant 10 mn à 1500 tr/mn. Le liquide a été ensuite recueilli dans des fioles jaugées et conservé à une température de 4°C. La conductivité  $\sigma$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) de chaque solution est ensuite mesurée et le graphe "évolution de  $\sigma$  en fonction de la concentration" (Muntaha & Khan, 2015).

#### **III.2.4.2. Mesure de l'activité émulsifiante**

Par définition, une émulsion est un milieu dispersé composé de deux phases : une phase hydrophile et une phase lipophile (deux liquides immiscibles) et d'un émulsifiant.

Les émulsifiants, également appelés tensioactifs, sont généralement de petites molécules amphiphiles. Ils sont constitués d'une tête hydrophile ayant une affinité pour l'eau, et d'une queue hydrophobe n'ayant pas ou peu d'affinité pour l'eau (Canselier & Poux, 2004). L'émulsifiant joue un rôle crucial dans la formulation des émulsions. Ce sont des substances

qui forment une couche protectrice ou un "film interfacial" autour des gouttelettes en phase dispersée tel qu'illustré sur la figure III-2. Ces substances améliorent la stabilité physicochimique des émulsions à long terme et inhibent leur coalescence.



**Figure III.2** - Représentation schématique d'une émulsion

Afin de mesurer l'activité émulsifiante de notre poudre extraite des fruits du *Sapindus mukorossi* nous avons procédé comme suit : Deux solutions aqueuses de la poudre du *Sapindus mukorossi* (une solution à la concentration CMC et une autre à une concentration supérieure à la CMC) ont été mises à l'essai séparément afin de déterminer l'activité émulsifiante. Cette dernière a été vérifiée en mélangeant 1 ml de chaque solution avec 4ml d'eau et 6 ml de kérosène. Le mélange est ensuite agité vigoureusement pendant 2min à l'aide d'un vortex afin d'obtenir un maximum d'émulsification. L'activité émulsifiante du biosurfactant a été aussi évaluée en utilisant l'huile d'olive comme huile végétale.

Nous avons également étudié l'activité émulsifiante d'un tensioactif synthétique qui est le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) aqueux à la CMC (8,1 mM), et à une concentration supérieure à la CMC. Ce tensioactif a été pris comme référence afin de le comparer avec le tensioactif naturel extrait de la plante.

Après un temps de décantation de 48h, l'indice d'émulsification a été calculé en mesurant le pourcentage de la couche d'émulsion ; soit le rapport de la hauteur de la couche d'émulsion à la hauteur totale de la colonne de liquide (Ghagi et al., 2011).

#### **III.2.4.3. Evaluation de la capacité moussante des extraits**

Les mousses sont des mélanges hétérogènes se définissant comme une dispersion de gaz dans une phase condensée qui est souvent une phase aqueuse, mais qui peut être une phase organique ou métallique, éventuellement solidifiée (Canselier & Poux, 2004). Du fait de leur fort contenu en gaz, les mousses présentent une très faible densité (Zhang et al., 2012).

La mesure des propriétés moussantes d'un tensioactif s'effectue souvent par la méthode de Ross-Miles (Salager & Choplin, 2008). C'est un test dont les conditions sont fixées par la norme ASTM D1173. Il consiste à verser une quantité de liquide (200 ml) depuis une certaine hauteur (90 cm) dans un cylindre gradué contenant déjà du liquide (50 ml). La hauteur de la colonne de mousse formée est une mesure de la moussabilité de la solution à la température de l'expérience.

C'est une méthode dite statique, très simple à mettre en œuvre, et utile pour effectuer des comparaisons quantitatives entre solutions moussantes, même si les conditions ne sont pas exactement celles de la norme. Elle n'est toutefois pas bien adaptée aux solutions peu moussantes. Après avoir versé la solution, nous pouvons suivre la variation de la hauteur de mousse dans la colonne en fonction du temps et prendre, comme estimation de la stabilité de la mousse, le temps pour qu'une fraction ou la totalité de la mousse disparaisse (Salager & Choplin, 2008).

La présence des saponines est déterminée qualitativement par le calcul de la capacité moussante. Le procédé consiste à mélanger 1g du tensioactif dans 100 ml d'eau distillée dans une éprouvette graduée d'1L. La suspension est agitée à 1600 tr/mn pendant 5 mn à l'aide d'un Homogénéisateur. Le volume est mesuré après 30 s d'agitation (Figure III-3).

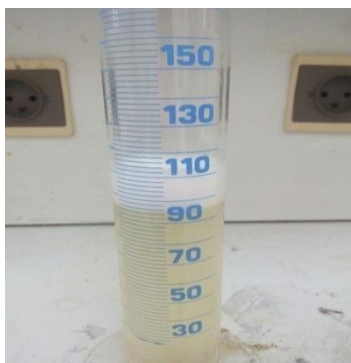
La capacité moussante (CM) est exprimée en pourcentage de volume (liquide + mousse) en utilisant la formule suivante : (Yang et al., 2010).

$$CM = \frac{\text{volume après agitation} - \text{volume avant agitation}}{\text{volume avant agitation}} \times 100 \quad (\text{Équation III-1})$$

Le volume de mousse est évalué après 5, 30, 60, 120 mn d'agitation.

La stabilité moussante (SM) est calculée en utilisant la formule suivante :

$$SM = \frac{\text{Volume de la mousse après un temps "t"}}{\text{Volume de la mousse initial}} \times 100 \quad (\text{Équation III-2})$$



**Figure III.3** - Mesure du volume de la mousse

#### **III.2.4.4. Mesure de la tension superficielle**

##### **a. Principe**

La tension superficielle est une propriété qui découle d'un déséquilibre entre les forces intermoléculaires rencontrées à l'interface liquide/vapeur et/ou liquide/solide.

Le tensio-actif (surfactant) expose des caractéristiques permettant de réduire la tension superficielle d'une solution. La partie hydrophobe de la molécule a tendance à fuir la solution, elle se place spontanément à l'interface eau-air. L'adsorption des tensio-actifs en surface abaisse l'énergie du système et la tension superficielle décroît (Müller & Schiedeck, 2018).

##### **b. Procédé expérimental**

Différentes solutions du surfactant naturel ont été préparées à des concentrations croissantes (g/100 ml) avec la même méthode pour la détermination de la CMC. On mesure la tension superficielle de chaque solution à l'aide d'un tensiomètre GIBERTINI TSD. La courbe des tensions superficielles en fonction de la concentration nous permet de déterminer la CMC.

#### **III.2.5. Formulation d'un gel antiseptique**

##### **III.2.5.1. Formulation d'un gel à base d'extrait du *Sapindus mukorossi***

L'émergence de la résistance aux bactéricides synthétisés chimiquement constitue un sujet de préoccupation. Le coût élevé de ces médicaments les rend moins accessibles dans les pays en développement. Les recherches se sont orientées vers le développement ou la découverte de produits nouveaux, bon marché, sûrs et efficaces. Ces dernières décennies, il y a une orientation progressive de l'intérêt pour l'utilisation de la plante médicinale avec diverses activités pharmacologiques dues à des classes de phytoconstituants (Prasad, 2016). Dans cette partie de travail, on propose la formulation de deux gels l'un à base d'extrait de la plante l'autre à base de surfactant synthétique dans un premier temps puis on suggère l'étude physicochimique des gels.

##### **III.2.5.1.1 Protocole de formulation du gel**

Les étapes de formulation du gel antiseptique sont résumées ci-dessous :

Nous faisons dissoudre 10 g de notre extrait de biosurfactant dans 20 g d'eau osmosée. Nous préparons une solution contenant 0,7g d'Acrylate/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer avec 0,05 g d'EDTA disodique dans 57,75 g d'eau osmosée (quantité suffisante pour 100 g) et nous laissons le mélange s'hydrater sous agitation à 250 tr/mn puis nous ajoutons la solution de biosurfactant. Ensuite, nous neutralisons le mélange avec 0,6 g de Triéthanolamine, puis nous lui ajoutons 6 g de glycérine, 4 g de Cocamidopropylebétaine et

1g d'extrait d'*Aloe vera*. A la fin, nous ajoutons à ce mélange 0,5 g de parfum de noix de coco (Bounouira, 2015 ; Le Neindre, 2016 ; Soriano, 2016).

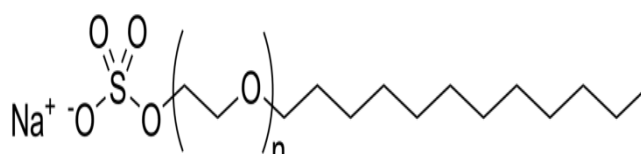
La composition de notre gel formulé à base de l'extrait du *Sapindus mukorossi* est résumée dans le **tableau III-2**.

**Tableau III-2 - Composition du gel à base d'extrait du *Sapindus mukorossi***

Composants	Quantité (%)	Rôle dans la formulation
Extrait de biosurfactant	10	Surfactant et antiseptique
Acrylate/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0,7	Epaississant et agent de suspension
EDTA disodique	0,05%	Agent de rétention de la couleur, antioxydant, conservateur, stabilisant et séquestrant
Triéthanolamine	Qsp	Compensateur de Ph
Glycérine	6	Hydratant
Cocamidopropylebétaine	4	Adoucissant
Aloé vera	1	Cicatrisant et anti âge
Parfum de noix de coco	0,5	Parfumer
Eau osmosée	Qsp	Liquide de dilution

Nous avons également préparé un gel à base de Laureth sulfate de sodium à 10% avec les mêmes composants du gel à base du biosurfactant et les mêmes quantités utilisées afin de comparer leurs propriétés physico-chimiques.

La formule brute Laureth sulfate de sodium est :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$ . Sa structure chimique est :



Le lauryl éther sulfate de sodium ou laureth sulfate de sodium, est un détergent et surfactant ionique fort qui dérive de l'huile de palme. Il est utilisé en bioc/himie et biologie moléculaire. Le lauryl éther sulfate de sodium désagrège les bicouches lipidiques membranaires par rupture des associations hydrophobes. Il dénature les protéines, sans rompre les ponts disulfures et leur confère une charge globale négative. On le retrouve dans divers produits ménagers (savons, shampoings, pâtes dentifrices etc.). Il est peu onéreux et est un agent moussant très efficace (Malaury, 2015).

### **III.2.5.1.2 Caractérisation des gels formulés**

L'évaluation des propriétés rhéologiques des dispersions est primordiale car, le plus souvent le champ d'application dépendra de sa consistance. La détermination de ces propriétés constitue non seulement l'un des meilleurs moyens d'étude de l'influence des paramètres de formulation et des procédés de fabrication sur la qualité d'un produit, mais aussi une méthode de contrôle de la reproductibilité de la production (Mewis, 2012) .

Les mesures rhéologiques sont parmi les plus sensibles pour apprécier globalement les changements qui se produisent au sein des dispersions au cours de leur conservation (Mezger, 2020). Les phénomènes rhéologiques et la détermination de leurs propriétés ont une grande importance, notamment dans : la consistance et la texture des formulations topiques, la préparation des formulations et le suivi de la stabilité physique du produit fini, l'administration d'une formulation, la biodisponibilité d'un médicament et enfin, dans l'évaluation de certains fluides physiologiques.

Lorsqu'on soumet un matériau à un ensemble de forces il peut se déformer. L'intensité et la répartition des forces vont influencer son mouvement. La plupart des rhéomètres utilisés permettent d'appliquer aux échantillons des contraintes engendrant un mouvement laminaire de cisaillement simple. Au cours de ce mouvement le matériau se présente comme une superposition de couches infiniment minces glissant les unes par rapport aux autres sans transfert de matière. En augmentant la vitesse relative d'écoulement des couches les unes par rapport aux autres, on observe qu'à partir d'un certain seuil le régime laminaire disparaît : on atteint ce qu'on appelle le « régime turbulent » (R. Upadhyay & Kale, 2001).

Selon le rhéomètre utilisé, on impose une vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  et on mesure  $\tau$  la contrainte de cisaillement, ou, au contraire,  $\tau$  étant appliquée, on mesure  $\dot{\gamma}$ . Les rhéogrammes ( $\tau, \dot{\gamma}$ ) traduisent graphiquement les comportements des fluides étudiés (Seddeq & Aly, 2013).

Nous avons utilisé un rhéomètre Anton Paar MCR 302 afin d'étudier les déformations de nos gels formulés.

### **III.2.5.2. Evaluation de l'activité antimicrobienne**

L'activité antimicrobienne a été évaluée sur quatre souches en suivant la méthode de diffusion sur disques. Les souches bactériennes d'essai sont : *Escherichia coli* ATTC 25922, *Staphylococcus aureus* ATTC 25923, *Micrococcus luteus* (prélèvement clinique) et la levure *Candida albicans* (prélèvement clinique).

Le protocole expérimental suivi est basé sur l'antibiogramme (Abedini, 2013) :

- Préparer un inoculum en culture pure de 18h : on prend de chaque espèce une seule colonie et on fait un ensemencement par des stries étroites au début puis larges à la fin

sur une gélose TSA pour les souches bactériennes et le Sabouraud+chloramphénicol pour le *Candidat albicans*.

- Incuber dans une étuve à 37°C pendant 18h.
- Préparer des suspensions bactériennes : racler une petite quantité de la souche à l'aide d'une pipette pasteur et la faire diluer dans 9ml d'eau distillée puis agiter à l'aide d'un vortex pendant 1mn. Pour ce qui est du *Candidat albicans* ; il faut racler plusieurs fois.
- Mesurer la densité optique, elle doit être dans un intervalle de [0.1-0.2] pour les suspensions bactériennes et aux alentours de 1 pour ce qui est de la suspension du *Candidat albicans*.
- Réaliser des puits de 0,5 cm sur la gélose.
- Imbiber un écouvillon avec la suspension et l'étaler de façon à recouvrir toute la surface.
- Remplir les puits avec l'extrait de biosurfactant dilué dans un peu d'eau distillé.
- Afin d'obtenir une prédiffusion, il est recommandé de laisser les boites pendant 30mn à la température du laboratoire avant de les placer à l'étuve à 37°C pendant 24h.
- Refaire la même analyse avec notre produit fini (Gel de biosurfactant).
- Mesure le diamètre de la zone d'inhibition.

#### **III.2.5.2.1 Dénombrement des germes aérobies totaux (DGAT) et des moisissures/ levures totales (DMLT)**

La présence de certains microorganismes dans des préparations non-stériles peut réduire (ou annuler) l'activité thérapeutique du produit, et constitue un danger potentiel pour la santé du patient. Les fabricants sont donc tenus d'assurer une faible charge microbienne (biocharge) dans le produit fini.

- Technique de dénombrement des germes aérobies totaux DGAT (Camille, 2014).
  - Faire fondre la gélose PCA préparé à l'avance.
  - Refroidir et maintenir à 48°C.
  - Transférer 1 ml de notre gel dilué dans un bouillon DE à  $10^{-1}$ (1g dans 10ml de bouillon DE) dans des boîtes de Pétri stériles.
  - Couler 10 à 15 ml de milieu.
  - Homogénéiser parfaitement.
  - Laisser solidifier sur une surface froide.
  - Couler 4 ml de gélose blanche stérile
  - Laisser solidifier à nouveau.

- Incuber à 32°C pendant 72h (Guillaume, P. Y, 2004).
- Technique de dénombrement des moisissures/levures totales DMLT (Camille, 2014) :
- Transférer l'échantillon à analyser sur le milieu sabouraud.
- Etaler 1ml d'inoculum en surface à l'aide d'un étaleur en verre stérile.
- Incuber à 20 - 25°C pendant 5 jours (Guillaume, P. Y, 2004).

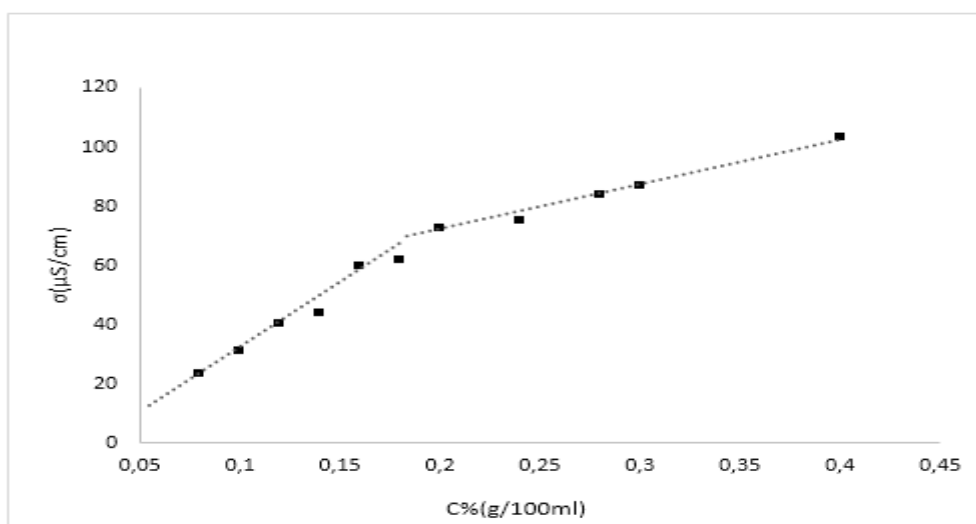
### **III.2.6. Résultats de la caractérisation de l'extrait du fruit en tant que biosurfactant**

#### **III.2.6.1. Détermination de la concentration micellaire critique**

La variation de la conductivité en fonction de la concentration/n des solutions du *Sapindus mukorossi* dans la plage de 0,05 g/100 ml jusqu'à 0,4 g/100 ml est présentée sur la figure III-4.

Il est bien visible que nous distinguons deux domaines sur la courbe de la variation de la conductivité dans l'intervalle de concentration [0,16 – 0,2] g/100ml. La concentration micellaire critique représente le point d'intersection des deux domaines et a été estimée à **0,18 g/100ml**.

En effet, à faible concentration de biosurfactant, les molécules existent sous forme de monomères et les molécules d'eau entourent la partie hydrophile du surfactant résultant à une conductivité initiale faible. L'augmentation de la concentration de biosurfactant conduit à l'augmentation de la conductivité de la solution.



**Figure III.4** - Variation de la conductivité en fonction de la concentration du biosurfactant.

Au-delà de la CMC, la conductivité augmente encore quand la concentration augmente. Cela peut se produire en raison de la formation de plus de micelles ce qui accroît les interactions inter micellaires cumulatives.

La concentration micellaire critique est de (0.18 %). plusieurs facteurs peuvent influencer la CMC comme les structures des molécules, la longueur de la partie hydrophobe (Gabet, 2004; Monié, 2021). Pour la même plante ; la CMC peut varier suivant les conditions climatiques, le stade de développement, l'origine de la plante, la méthode d'extraction voir même la température d'extraction (Schmitt, 2014) et (Ghagi, 2011). Le **tableau III-3** rassemble les valeurs de la CMC et de la tension superficielle du *Sapindus* trouvées par d'autres études et celles de quelques autres plantes riches en saponines.

**Tableau III-3** - Données comparatives de la CMC et de la tension superficielle de quelques espèces de plantes renfermant des saponines.

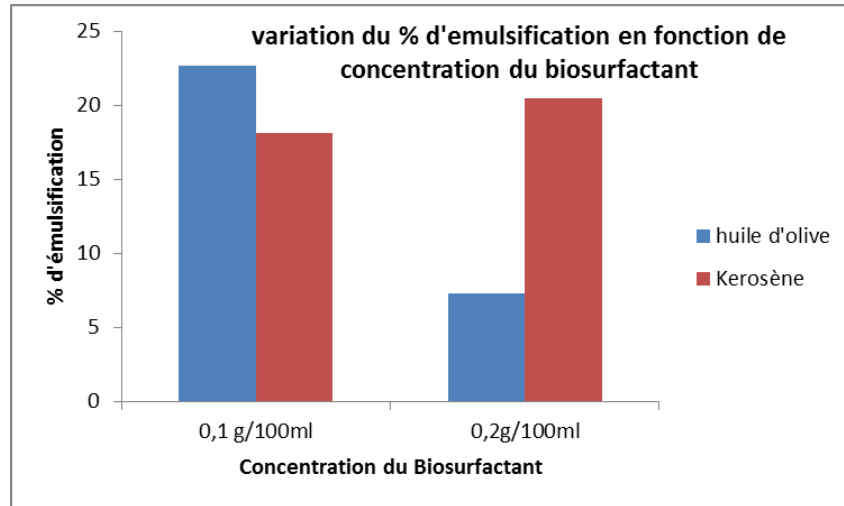
— Espèce	CMC (%) poids	Tension superficielle (mN/m)	Références
<i>Sapindus mukorossi</i>	0,18	38,00	Présente étude
	0,51	41,30	Lu et al (2021)
	0,24	35,30	Pradhan & Bhattacharyya (2017)
	0,048		Balakrishnan et al (2006)
	0,13	51,30	Muntaha & Khan (2015)
	1.7	38	Ghagi (2011)
	0.005	38	Schmitt (2014)
	0.24	52	Wojtoń (2021)
<i>Acacia concinna</i>	0,046	n.m	Muhammad & Khan (2018)
<i>Sapindus laurifolia</i>	0,017	38	Anuragi et al (2017)
<i>Quillaja saponaria</i>	0,00028	n.m	Ribeiro et al (2013)

n.m : non mentionné

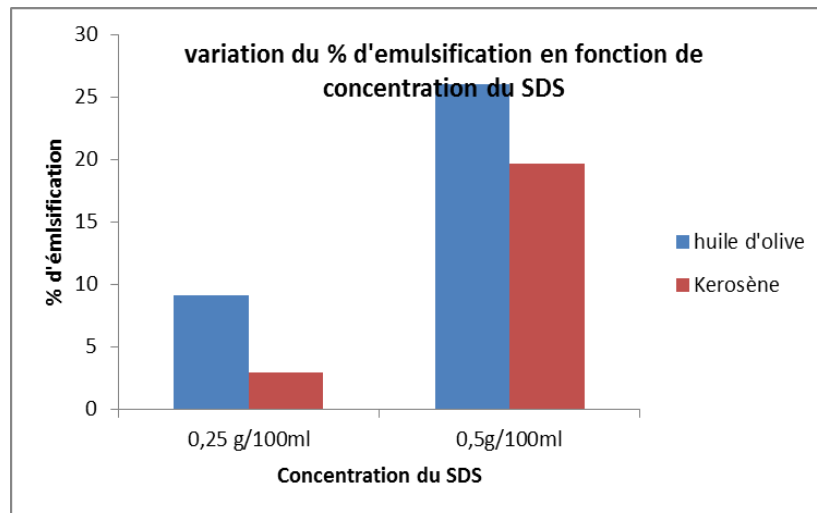
### III.2.6.2. Détermination de l'activité émulsifiante

L'activité émulsifiante est l'une des caractéristiques importantes d'un biosurfactant. En raison de leur nature amphiphile, il peut solubiliser dans l'eau des substances insolubles et des hydrocarbures. Par conséquent, nous avons observé des indices d'émulsification pour deux

solutions de *Sapindus mukorossi* l'une à la CMC et l'autre supérieure à la CMC. Deux solutions de SDS ont été également testées à titre comparatif. Les **figures III-5** et **III-6** illustrent les résultats trouvés.



**Figure III.5** – Evolution de l'activité émulsifiante de la solution du biosurfactant.



**Figure III.6** - Evolution de l'activité émulsifiante de la solution du SDS.

A la lumière des résultats trouvés, les deux solutions du biosurfactant montrent une bonne activité émulsifiante avec le kérosène par rapport au SDS qui est un surfactant de référence. L'indice d'émulsification du biosurfactant avec l'huile d'olive pour une concentration supérieure à celle de la CMC a diminué peut être est due à la nature complexe et la composition diversifiée de l'huile d'olive par rapport au kérosène.

le biosurfactant riche en saponines s'avère être un bon substitut pour l'émulsification en comparaison avec les surfactants synthétiques de par son caractère naturel.

Il est important de noter que la solution de SDS à la CMC présente une activité moindre avec l'huile d'olive par rapport à la solution du *Sapindus mukorossi* à la CMC contrairement à une concentration supérieure à la CMC. Parmi les propriétés surfactives intéressantes des saponines ; leur capacité de former des émulsions et des nano émulsions stables et inhiber l'agrégation des gouttelettes. La formulation d'une nano émulsion de l'huile de basilic utilisée pour inhiber *Penicillium chrysogenum* et *Aspergillus flavus* était plus performante que l'émulsion du basilic (Gundewadi et al., 2018).

### **III.2.6.3. Capacité moussante du biosurfactant**

La capacité moussante exprime la stabilité de la mousse et déterminée par la formule

**(Équation III-3) :**

Volume avant agitation=100ml

Volume après agitation=130ml

$$CM = \frac{130-100}{100} \times 100 = 30\%$$

Le pouvoir moussant a été déterminé selon la méthode de Ross.Miles décrite précédemment.

Le **tableau III- 4** illustre les valeurs de la stabilité moussante des solutions de saponines

**Tableau III-4 - Stabilités moussantes du biosurfactant en fonction du temps.**

<b>Temps (min)</b>	<b>Volume de la mousse (ml)</b>	<b>SM %</b>
5	26	72,2
30	22	61,1
60	20	55,5
120	18	50,0

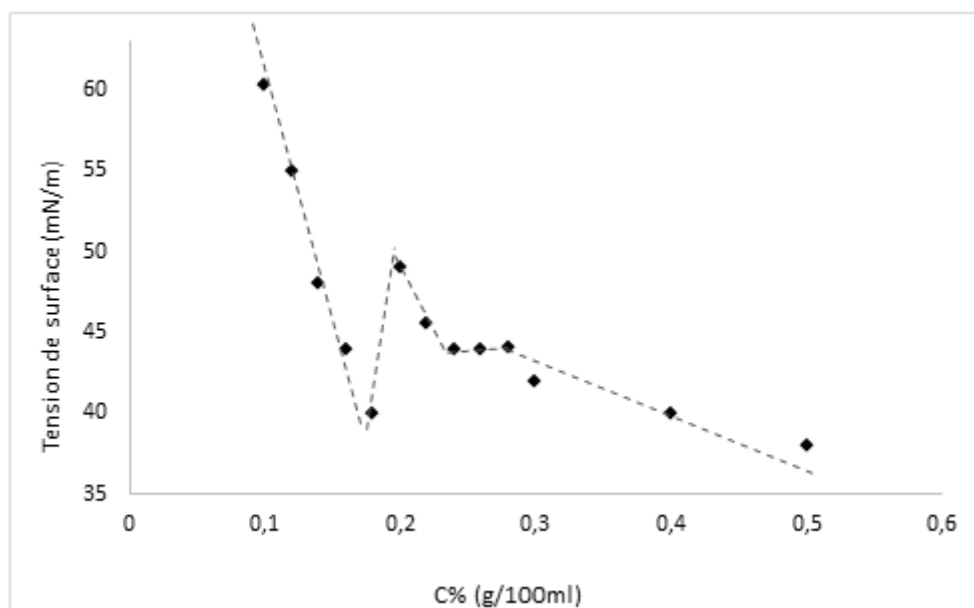
Le R5 (cm) représente la hauteur de la mousse après 5mn. Les mousses possédant une valeur de R5 supérieure à 50% sont considérées métastables (Lunkenheimer, 2003). La valeur de R5 de la solution du biosurfactant est 72.2% ceci indique que l'extrait riche en saponines présente une bonne stabilité moussante (Yang et al., 2010).

Les saponines produisent des mousses quantitativement adéquates et qualitativement stables (Vinarov, Radeva, Katev, Tcholakova, & Denkov, 2018). Les recherches rapportent que les saponines monodesmosidiques (avec une unité de sucre) possèdent les meilleures capacités moussantes que les saponines bidesmosidiques ou les saponines tridesmosidiques

(avec deux ou trois unités de sucre) (Rai et al., 2021). En effet, la plante est très riche en monodesmosidiques (Sochacki & Vogt, 2022). Les saponines triterpeniques forment des films viscoélastiques, ce qui permet d'obtenir des mousses et des émulsions stables. L'aglycone du type oléanane permet la stabilité des réseaux interfaciaux (Böttcher, 2017).

#### **III.2.6.4. Détermination de la tension superficielle**

Lorsque l'interface est saturée en biosurfactant, la tension superficielle diminue entre [0,1-0,15] g/100ml donc c'est la région prémicellaire **figure III-7**. Un changement brusque a été remarqué sur la courbe à une concentration de 0,18g/100ml. En ce point la courbe a montré une diminution de la valeur de la tension superficielle, ce qui a indiqué que la CMC a été atteinte. Lorsque la concentration est supérieure à la CMC, toute quantité de biosurfactant ajouté sert à former des micelles, la tension superficielle a augmenté au départ mais, plus la concentration du biosurfactant augmente (au-delà de la CMC) ; la tension superficielle baisse plus régulièrement (Muntaha & Khan, 2015). Les fluctuations observées avant la CMC peuvent être dues à la présence de mélanges de substances chimiques dans la solution. La valeur de la tension superficielle à la CMC est de 38 mN/m.



**Figure III.7** - Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du biosurfactant.

Les saponines ont la capacité de diminuer la tension superficielle et d'accroître le pouvoir moussant des solutions aqueuses, même à faible concentration (Chen et al., 2010). La formation de micelles en milieu aqueux et la réduction de la tension superficielle sont les caractéristiques de tous les tensioactifs, responsables de ses applications industrielles

polyvalentes telles que la détergence, la solubilisation, le pouvoir moussant, l'émulsification, etc... (Tmáková et al., 2016).

### **III.2.6.5. Caractérisation et évaluation physicochimique des gels formulés**

La caractérisation physico-chimique du gel est une étape indispensable. La mesure du pH avant neutralisation a donné la valeur de **3.42**, ce qui prouve sa nature acide (Muntaha, S et al., 2015).

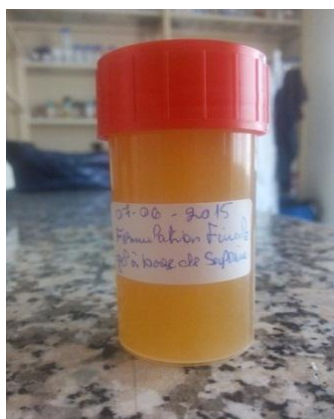
L'aspect physique des deux formulations de gels a été évalué visuellement pour la couleur, l'homogénéité, la consistance et la séparation des phases (Singla et al., 2012). Les résultats sont rassemblés sur le **tableau III.5**.

L'observation visuelle n'a indiqué aucun grumeau et une dispersion de couleur uniforme, exempte de toute fibre et particule, facilement lavable (**Figure III-8**).

**Tableau III-5** - Aspect physique des gels formulés

<b>Formulation</b>	<b>Couleur</b>	<b>Homogénéité</b>	<b>Séparation de phases</b>	<b>Consistance</b>
F1	jaune	uniforme	aucune	excellente
F2	blanchâtre	uniforme	aucune	bonne

F1 : gel à base de biosurfactant, F2 : gel à base de surfactant synthétique



**Figure III.8** – Aspect du gel formulé à base de l'extrait de *Sapindus mukorossi*

**Tableau III-6** - Valeurs du pH et de la viscosité des deux gels à base d'extrait et de SLES

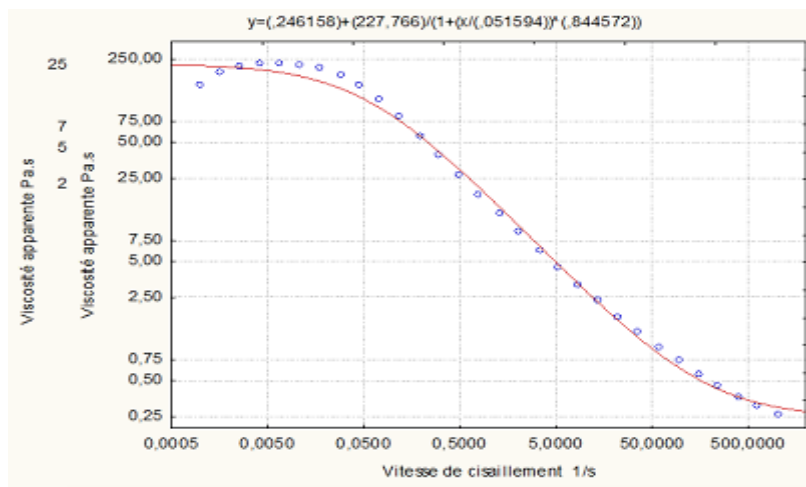
<b>Gel de l'extrait</b>		<b>Gel de SLES</b>	
<b>pH</b>	<b>Viscosité (cP)</b>	<b>pH</b>	<b>Viscosité (cP)</b>
5,7	9400	6,19	4000

Il est à noter que le pH de la peau est d'environ 5,5 d'où la nécessité d'avoir un pH neutre ou légèrement acide (Begu & Tourné-Péteilh, 2007). Le pH des formulations sont

proches du pH de la peau (**tableau III-6**). D'après l'évaluation physico-chimique, le gel à base d'extrait se montre compatible avec la peau avec un pH de 5,7.

Les deux gels sont formulés dans les mêmes conditions. Nous avons constaté que le gel à base du biosurfactant est plus consistant même avant neutralisation avec le Triéthanolamine et sa viscosité était plus élevée que celle du gel à base du tensioactif synthétique le lauryl éther sulfate de sodium ce qui prouve sa bonne activité viscosifiante due à la présence de polysaccharides dans sa composition chimique.

**a. Comportement rhéologique du gel formulé à base de biosurfactant**



**Figure III.9** - Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement (du gel à base d'extrait).

Le modèle de CROSS est donné comme suit :

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (K\dot{\gamma})^n} \quad (\text{Équation III-4})$$

Avec :

$\eta_{\infty}$  : Paramètre caractéristique de la deuxième région Newtonienne (viscosité constante)

$\eta_0$  : Viscosité du comportement Newtonien à la première région Newtonienne.

K et n : Paramètres de CROSS où  $\dot{\gamma} \cdot c = 1/K$  vitesse de cisaillement qui correspond à la déstructuration et le début du comportement rhéofluidifiant.

Le logiciel a donné les résultats regroupés dans le tableau suivants :

**Tableau III-7** - Les paramètres rhéologiques du gel à base d'extrait.

$\eta_0$ (Pa.s)	$\dot{\gamma} \cdot c$ (s <sup>-1</sup> )	n(indice de fluidité)
223	0.03	0.7

Avec  $R=96\%$  qui est le facteur de Corrélation entre la courbe théorique et la courbe expérimentale en utilisant une méthode d'estimation de ROSENBROCK PATTERN SEARCH.

D'après les résultats, le gel à base de biosurfactant est un fluide non Newtonien : sa viscosité dite apparente dépend de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement.

Sur le graphe de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement à une échelle donnée en log en utilisant le logiciel STATISTICA, on remarque que la courbe d'écoulement du gel à base de biosurfactant possède plusieurs comportements. Il y a deux zones :

Pour un cisaillement très faible allant jusqu'à  $0.05 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité est constante donc c'est un comportement Newtonien (première région Newtonienne).

Au-delà de  $0.05 \text{ s}^{-1}$  la viscosité diminue donc le gel a subi une déstructuration, le comportement est rhéofluidifiant.

Remarque : La deuxième région Newtonienne où la viscosité redevient constante est absente car le rhéomètre ne peut dépasser un cisaillement plus que  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

Pour la courbe d'écoulement qui présente un comportement Newtonien pour un très faible cisaillement, il y a deux modèles rhéologiques qui peuvent répondre à ce comportement : modèle structural de CROSS et le modèle structural de Carreau. Dans notre cas, le modèle de CROSS est utilisé afin de déterminer les paramètres de notre gel.

#### **b. Comportement rhéologique du gel formulé à base du surfactant synthétique SLES**

La courbe d'écoulement (**Figure III-10**) du gel à base de SLES montre également plusieurs comportements rhéologiques : Deux zones existent, pour un cisaillement très faible allant jusqu'à  $0.04 \text{ s}^{-1}$ , la viscosité est constante donc c'est un comportement newtonien (première région newtonienne). Au-delà de  $0.04 \text{ s}^{-1}$  la viscosité diminue donc le gel a subi une déstructuration de la structure donc le comportement est rhéofluidifiant.

Pour effectuer la modélisation, nous avons utilisé le modèle de CROSS avec  $R=93\%$ , et une méthode d'estimation de ROSENBROCK AND QUASI-NEWTON. Les résultats rassemblés dans le **tableau III-8** montrent que le gel de SLES est un fluide non-Newtonien. Par comparaison entre les résultats des deux gels, nous constatons que  $\gamma \cdot c$  du gel à base du biosurfactant est supérieure à celle du gel de SLES. La structure du gel à base du biosurfactant est plus rigide que celle de SLES ce qui veut dire qu'il est moins déstructurable.

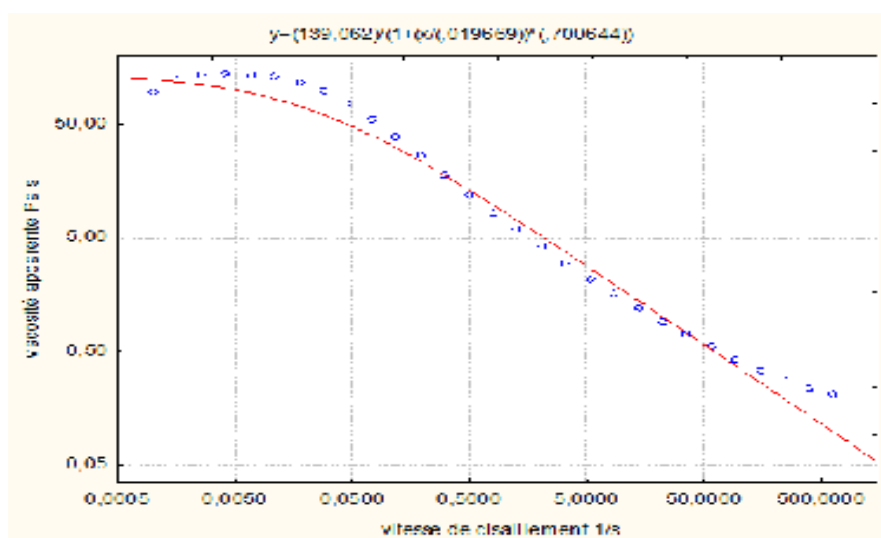


Figure III.10 - Courbe d'écoulement du gel à base de SLES : La viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement.

Tableau III-8 - Paramètres rhéologiques du gel de SLES.

$\eta_0$ (Pa.s)	$\gamma \cdot c$ ( $s^{-1}$ )	n
167,8399	0,013161	0,68

### c. Résultats de l'analyse microbiologique

#### 1. Résultats du DGAT et DMLT

Les résultats illustrés sur la figure III-11 confirment l'absence de toute contamination dans le gel à base de biosurfactant et dans le gel à base de SLES.



Figure III.11 - Résultats du DGAT et DMLT.

#### 2. Résultats de l'activité microbiologique de l'extrait éthanolique du *Sapindus mukorossi*

Les résultats illustrés dans **tableau III-9** montrent que l'extrait du *Sapindus mukorossi* manifeste une forte inhibition de la croissance de la bactérie *Micrococcus luteus*, qui est une

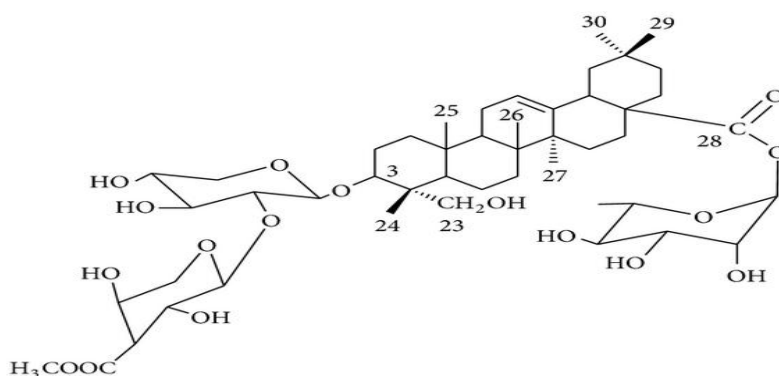
bactérie du sol, des poussières, de l'eau et de l'air et fait partie de la flore naturelle de la peau des mammifères. La bactérie peut aussi coloniser la bouche, les muqueuses, l'oropharynx et les voies respiratoires supérieures humaines, bien que *M. luteus* n'est pas pathogène et est considéré comme un contaminant naturel, cette bactérie pourrait être un pathogène émergent engendrant des maladies nosocomiales chez des patients immunodéprimés. *M. luteus* est résistant à un potentiel hydrique réduit et peut tolérer la dessiccation et de fortes concentrations salines.

L'extrait du *Sapindus mukorossi* inhibe également la croissance de la levure pathogène *Candida albicans*, qui provoque la candidose cutanée. L'étude de l'activité antifongique de l'extrait éthanolique a montré le potentiel des extractives à inhiber la croissance du champignon *Aspergillus niger* phytopathogène qui provoque la moisissure noire des végétaux (Akhtar, 2021).

L'extrait méthanolique des feuilles a montré une activité antifongique in vitro avec une zone d'inhibition ( $8.06 \pm 0.17$  mm) contre *C.tropicalis* (Reetika et al., 2016).

Les saponines exercent une action lytique sur la membrane cellulaire, et forment des complexes insolubles avec les stérols membranaires (Bangham & Horne, 1962).

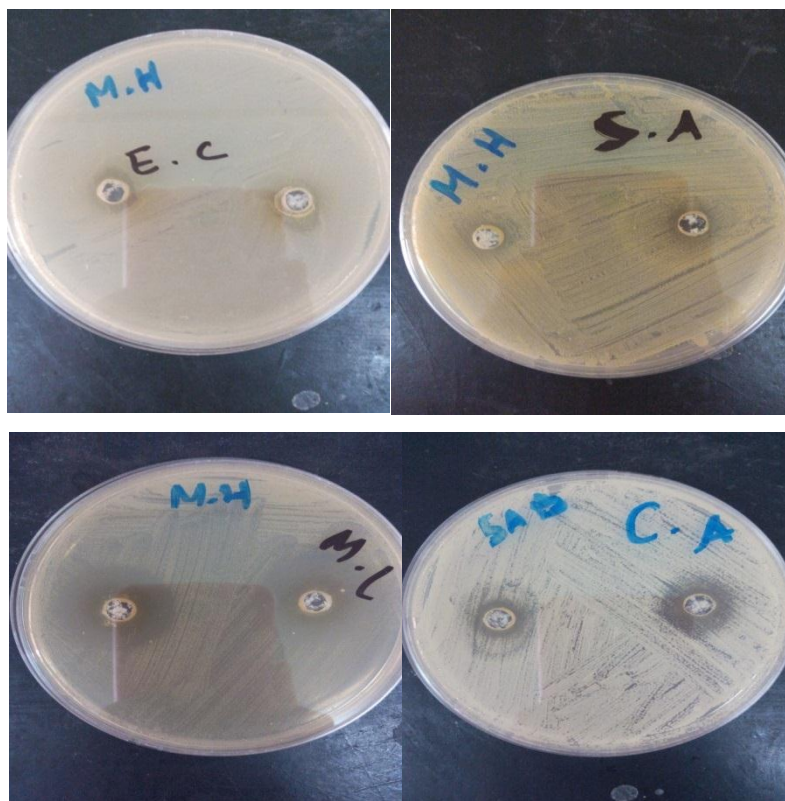
Une étude montre que les saponines de l'extrait éthanolique du *Sapindus mukorossi* présentent une activité anti-Trichomonas. La Trichomonase est parmi les maladies sexuellement transmissibles les plus répandues chez les êtres humains (Tiwari et al., 2008). L'extrait aqueux des péricarpes a provoqué l'inhibition de la croissance du *Candidat albicans* in vitro ainsi que dans le modèle murin vaginite à *Candida albicans* (Tiwari et al., 2008). L'hederagenin-3-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl (2 $\rightarrow$ 1)-[3-O-acetyl- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-28-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosylester Fig III.12 parmi les saponines isolées de l'extrait éthanolique. L'extrait a montré une activité inhibitrice significative contre *Pseudomonas aeruginosa*, *Esherichia faecalis* et *Bacillus cereus* (Sharma et al., 2013).



**Figure III.13** - Structure de la saponine détectée dans l'extrait éthanolique des péricarpes (Sharma et al., 2013).

**Tableau III-9** - Les diamètres de la zone d'inhibition de l'extrait du *Sapindus mukorossi* dans l'éthanol

microorganisme d'essai	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)
<i>Escherichia coli</i>	pas de résultats
<i>Staphylococcus aureus</i>	pas de résultats
<i>Micrococcus luteus</i>	25
<i>Candida albicans</i>	16



**Figure III.14** - Les zones d'inhibition de l'extrait éthanolique du *Sapindus mukorossi*.

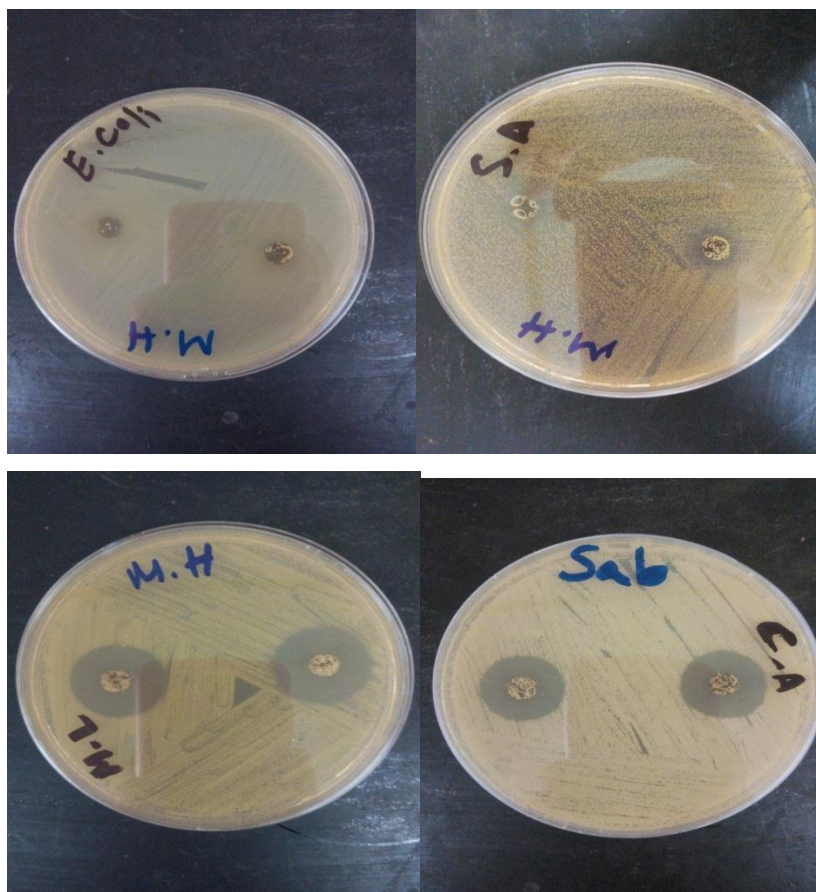
#### **d. Résultats de l'activité microbiologique du gel de l'extrait**

Les résultats de la **figure III-13** confirment que le gel à base de biosurfactant a une forte activité antifongique contre la levure pathogène *Candida Albicans*, mais aussi il y a une grande inhibition sur la croissance de la bactérie *Micrococcus Luteus* ce qui montre qu'il a une activité antibactérienne sur certaines bactéries.

La capacité antibactérienne est classée en fonction des diamètres des zones d'inhibition de croissance microbienne, formées autour des disques :  $\emptyset \leq 8\text{mm}$  (résistant) ;  $9 \leq \emptyset \leq 14\text{ mm}$  (sensible) ;  $15 \leq \emptyset \leq 19\text{ mm}$  (très sensible) ;  $\emptyset \geq 20$  (extrêmement sensible) (Thompson et al., 2013).

**Tableau III-10** - Les diamètres de la zone d'inhibition du gel de l'extrait.

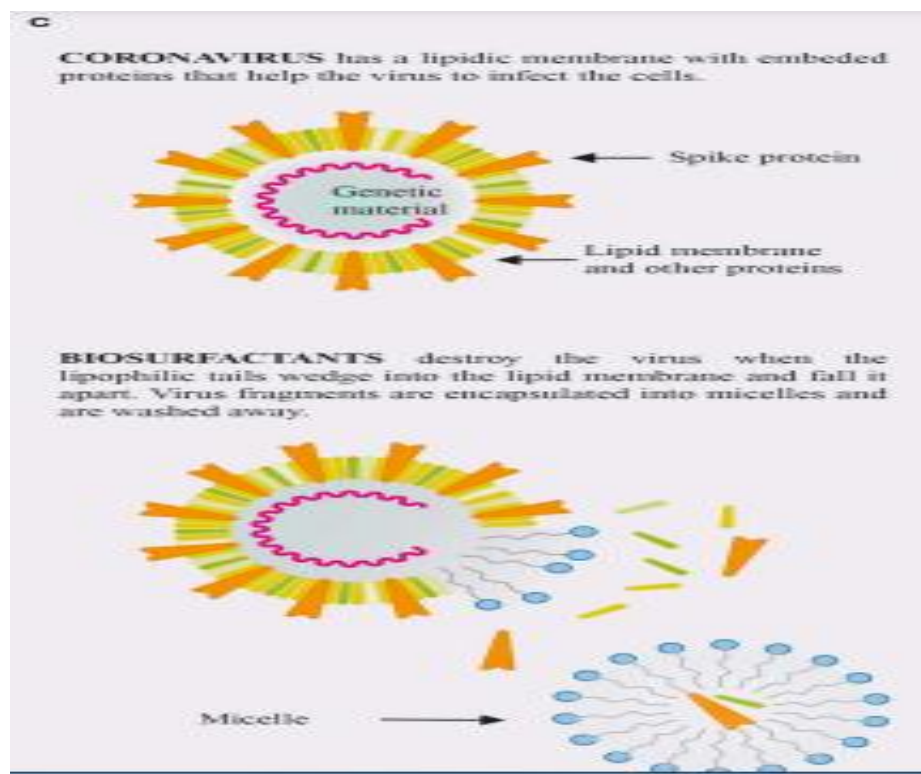
microorganisme d'essai	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)
<i>Escherichia coli</i>	Pas de résultats
<i>Staphylococcus aureus</i>	Pas de résultats
<i>Micrococcus luteus</i>	25
<i>Candida albicans</i>	19



**Figure III.15** - Les zones d'inhibition du gel à base de l'extrait alcoolique.

La pandémie provoquée par le SRAS-COV-2 (Covid-19) a causé une menace pour la santé publique (Hong et al, 2020). La facilité et la rapidité de transfert viral par transmission de gouttelettes et d'aérosols ont rendu l'infection induite par le coronavirus très contagieuse et fatale pour des millions de personnes (Rothan & Byrareddy, 2020). Pour faire face à la propagation de ce virus ; plusieurs stratégies de prévention ont été envisagées pour cibler la transmission et l'incubation du virus. Parmi les moyens de protection est l'utilisation des biosurfactants dans le lavage des mains qui se contaminent facilement et transmettent le virus par simple contact, les biosurfactants sont aussi utilisés dans la production masques faciaux antiviraux fiables (Smith et al., 2020).

Le caractère amphiphile des surfactants perturbe la structure du coronavirus, en effet la partie hydrophobe de la saponine réagit avec la membrane lipidique du virus ainsi il est désactivé. (Sandeep & Rajasree, 2017). Les extraits de la plante du *Sapindus* sont très riches en biosurfactants et peuvent combler au manque de gels antiseptiques.



**Figure III.16** - Effet attendu du biosurfactant sur le coronavirus. (Smith et al., 2020).

### III.3. Conclusion

Dans le contexte de ce chapitre, nous avons formulé deux gels l'un à base d'extrait éthanolique du péricarpe du *Sapindus* riche en biosurfactant. L'extrait éthanolique a inhibé la croissance des levures ; c'est un antifongique. L'addition de l'extrait éthanolique à la formulation du gel peut la valoriser.

La formulation est exempte d'alcool qui peut irriter les peaux sensibles surtout après application répétée. D'autres parts, les pratiques d'hygiène de la main lors de l'épidémie Coronavirus ont provoqué des ruptures de stocks et une flambée des prix. La biodisponibilité et la biodiversité des plantes riches en métabolites secondaires comme les saponines vont permettre de combler le manque de gels antiseptiques.

Le gel formulé à base d'extrait du *Sapindus mukorossi* présente des caractéristiques biologiques intéressantes qui peuvent être à l'origine de son application dans le domaine thérapeutique.

# Chapitre IV :

Evaluation de l'activité  
antioxydante des  
extraits du *Sapindus*  
*mukorossi*

## **IV. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits du *Sapindus mukorossi***

Ce chapitre regroupe les résultats des expériences que nous avons effectuées sur la quantification des teneurs en polyphénols et flavonoïdes par dosage spectrophotométrique puis l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits du *Sapindus mukorossi* en utilisant trois méthodes : DPPH, ABTS et FRAP. Ce travail est précédé par un rappel théorique sur le stress oxydant et les antioxydants.

### **IV.1. Le stress oxydant**

Les radicaux libres sont instables, très réactifs avec un ou plusieurs électrons célibataires et une courte durée de vie. Pour gagner sa stabilité, l'espèce oxygénée réactive capte un électron pour remplir son orbitale par l'oxydation d'un autre composé ; cette caractéristique confère aux radicaux libres la capacité de réagir avec différentes molécules et composantes cellulaires telles que l'acide nucléique, les lipides, les protéines et les composés glucidiques (Arockiaraj et al., 1997 ; Fang et al., 2002).

Les espèces réactives oxygénées radicalaires (ERO) sont :  $O_2^{\cdot-}$  (anion superoxyde),  $\text{—OH}$  (radical hydroxyle),  $LO\cdot$   $LOO\cdot$  (Radicaux lipidiques) et  $NO\cdot$  (Monoxyde d'azote).

Les espèces réactives oxygénées non radicalaires sont :  $^1O_2$  (Oxygène singulet),  $H_2O_2$  (Peroxyde d'hydrogène), HOCL (Acide hypochloreux) et  $ONO_2^-$  ( Peroxynitrite) (Gardès-Albert et al., 2003).

Les ERO à production et accumulation régulées jouent des rôles bénéfiques en assurant certaines fonctions physiologiques telles que la protection, l'adaptation, l'acclimatation la signalisation cellulaire, la croissance et la normalisation dans la cellule vivante (Gardès-Albert et al., 2003). L'excès des ERO au détriment des antioxydants lors des métabolismes cellulaires, les défenses endogènes et exogènes insuffisantes et les mécanismes de réparation cellulaire et tissulaire insuffisantes, entraînent le stress oxydant (Favier, 2003). L'organisme est dans l'incapacité de gérer les effets néfastes des ERO. L'effet génotoxique des ERO sur les acides nucléiques, l'ADN, l'ARN nucléaire ou mitochondrial, affecte les lipides membranaires ce qui entraîne la formation d'intermédiaire toxique provoquant la dénaturation et la carbonylation des protéines contribuant ainsi à l'altération des télomères conduisant à leur raccourcissement (**Figure IV-1**).



thiols, minéraux, polyamines, polysaccharides, PUFA (poly unsaturated fatty acids) (Vertuani et al., 2004).

Les antioxydants naturels peuvent agir en tant qu'antioxydants in vivo. Ils incluent le bêta carotène, l'albumine, l'acide urique, les œstrogènes, les polyamines, les flavonoïdes, l'acide ascorbique, les composés phénoliques, la vitamine E, etc... (Nantz et al., 2006). les feuilles de thé vert riches en polyphénols ont agi comme des antioxydants à la fois in vitro et in vivo (dans les cellules animales et humaines), limitant ainsi et contrôlant les molécules ROS (Frei & Higdon, 2003).

#### **IV.1.1.1. Mécanismes d'action des antioxydants**

Les antioxydants agissent pour :

- Empêcher l'initiation des réactions en chaîne par élimination des radicaux libres.
- Interrompre la séquence de la chaîne et piéger les radicaux libres générés lors de la réaction en chaîne.
- Eliminer les peroxydases (Goetz, 2018).

Un scepticisme imminent sur les antioxydants synthétiques est en grande partie dû au prix exorbitant de leur production et à leur efficacité faible sans négliger leurs effets négatifs sur la santé humaine et l'environnement (Moure et al., 2001). C'est la raison pour laquelle les activités de recherche et de développement explorent les possibilités d'inclure des antioxydants naturels en utilisant des herbes, des épices, des fruits, des extraits végétaux, etc.(Kuikel, 2022).

La demande d'antioxydants concerne plusieurs applications, y compris les produits pharmaceutiques, les soins personnels, le caoutchouc et le latex, les additifs plastiques et les additifs de carburant. Le marché mondial des antioxydants devrait passer de 4,13 milliards de dollars en 2021 à 6,05 milliards de dollars en 2028 (Κουράβου, 2022)

Le produit naturel était le segment de premier plan représentant une part de plus de 25% du marché mondial des antioxydants en 2018 et devrait connaître une expansion importante au cours de la période de prévision (Ghosh et al., 2022).

Le *Sapindus mukorossi* est une source naturelle de saponines (la teneur peut atteindre jusqu'à 37 %). Certains effets pharmacologiques ont été attribués à cette plante dont anthelminthique, anti-dermatophyte, anti-inflammatoire, antitussif, cytotoxique, hémolytique et molluscicide (Ali et al., 2011).

Les feuilles du *Sapindus mukorossi* ont montré une activité anti-cholinestérase et agissent comme antioxydants, ils ont la capacité de piéger les radicaux libres et de les rendre inactifs.

Ils inhibent plusieurs enzymes impliquées dans divers mécanismes biologiques comme l'histidine décarboxylase, élastase, hyaluronidase (Agrawal, 2011).

#### **IV.1.2. Matériel et méthodes**

Dans cette étape de notre étude, nous avons procédé à l'extraction des substances naturelles des feuilles et des péricarpes du *Sapindus mukorossi*. La quantification des phénols et des flavonoïdes totaux a été évaluée par dosage spectrophotométrique. Les extraits du *Sapindus* ont été valorisés comme antioxydants. Les extraits étudiés pour l'évaluation de l'activité antioxydante sont les extraits aqueux et éthanolique des feuilles et les extraits aqueux et éthanolique non délipidés et délipidés (avec l'hexane) des péricarpes des fruits.

La diversité et la réactivité des radicaux libres induisant le stress oxydatif ont nécessité d'utiliser différentes méthodes pour évaluer l'activité antioxydante des extraits. La teneur en ces derniers a été évaluée par trois méthodes DPPH, ABTS et FRAP (Farias et al., 2013).

##### **IV.1.2.1. Préparation de l'échantillon**

Les péricarpes des fruits ont été séparés des noix nettoyés à l'eau distillée avec les feuilles, séchés et pulvérisés et ensuite conservés à -20°C.

Les solvants utilisés, de grade analytique RPE, proviennent des laboratoires Sigma Aldrich, Carlo Herba et Fluka®. Les réactifs des dosages des composés phénoliques (polyphénols et flavonoïdes) et des tests de l'activité antioxydantes, et ont été fournis par les laboratoires Fluka®, Fisher Scientific® et Acrosorganics®.

##### **IV.1.2.2. Extraction des substances bioactives**

Les substances bioactives des fruits et des feuilles du *Sapindus mukorossi* ont été extraites par macération à un rapport solide/liquide de 1:10 (p/v) en utilisant de l'éthanol à 70 % et de l'eau distillée. L'extrait à l'eau est filtré sur papier Wattman.

Afin de séparer le soluté du solvant, l'éthanol a été éliminé par évaporation rotative. Le mélange riche en extractible est lyophilisé et stocké à une température de -80°C.

La partie solide de l'extrait a été dissoute pour obtenir une solution aliquote conservée pour la réalisation des tests.

Nous avons adopté les dénominations suivantes pour une meilleure simplification et désignation des différents extraits :

Extrait éthanolique des feuilles : LEE (20 mg/ml de DMSO) stocké à -20 °C

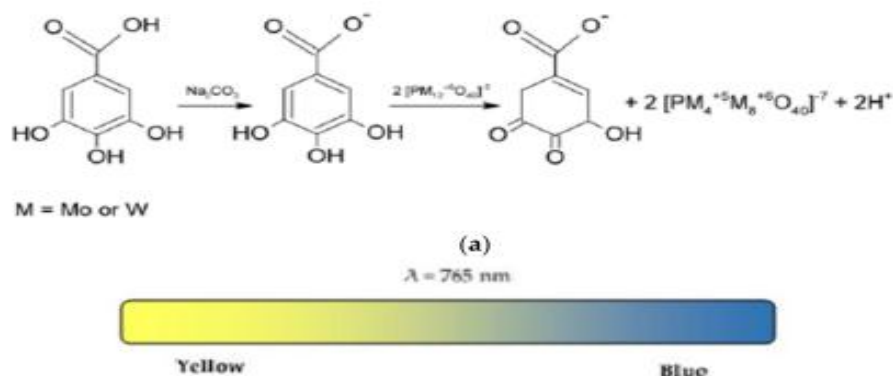
Extrait aqueux des feuilles :     LWE (10 mg/ml de DMSO/éthanol 70 %)

Extrait éthanolique de fruits : PEEND non délipidé (20 mg/ml d'éthanol à 70 %)  
PEED délipidé avec 300 ml d'Hexane (même rapport)  
Extrait aqueux de fruit : PWEND non délipidé (20 mg/ml d'éthanol à 70 %)  
PWED délipidé avec 300 ml d'Hexane (20 mg/ml d'éthanol).

#### **IV.1.2.3. Evaluation de la teneur totale en polyphénols**

La composition phénolique totale des extraits bruts du *Sapindus* a été déterminé à l'aide de la méthode du Folin-Ciocalteu décrite par (Singleton & Rossi, 1965), 50 µl d'extraits (1 mg/ml) ou solution étalon d'acide gallique (6, 25, 12,5, 25, 50, 100 µg/ml) dans de l'eau distillée ont été ajoutés à 50 µl d'eau distillée. Cette dernière a été utilisée comme témoin. 50 µl du réactif phénol à 10 % de Follin Cicocalteu et 50 µl de solution de carbonate de sodium 1 M ont été ajoutés au mélange dans une plaque de 96 puits. Les réactions ont été incubées pendant 60 minutes à température ambiante et protégées de la lumière.

L'absorbance a été mesurée à 750 nm avec un lecteur de microplaque (Biotek, USA.). Les teneurs totales en phénols dans les extraits ont été exprimées en mg d'équivalents d'acide gallique (GAE) par gramme de matière végétale sèche. Tous les essais ont été reproduits 3 fois (**Figure IV-2**).



**Figure IV.2** - Evaluation de la teneur totale en polyphénols (Munteanu & Apetrei, 2021)

#### **IV.1.2.4. Evaluation de la teneur totale en flavonoïdes**

Le dosage colorimétrique du chlorure d'aluminium a permis de déterminer la teneur totale en flavonoïdes des péricarpes et de feuilles.

Les extraits (1 mg/ml) et solution étalon de quercétine (6,25, 12,5, 25, 50, 100 µg/ml) dissous dans de l'éthanol à 80 % ont été ajoutés à 10 µl de la solution de chlorure d'aluminium et suivis de 150 µl d'éthanol. 10 µl d'acétate de sodium 1 M ont été ajoutés au mélange dans une plaque de 96 puits. Tous les réactifs ont été mélangés et incubés pendant 40

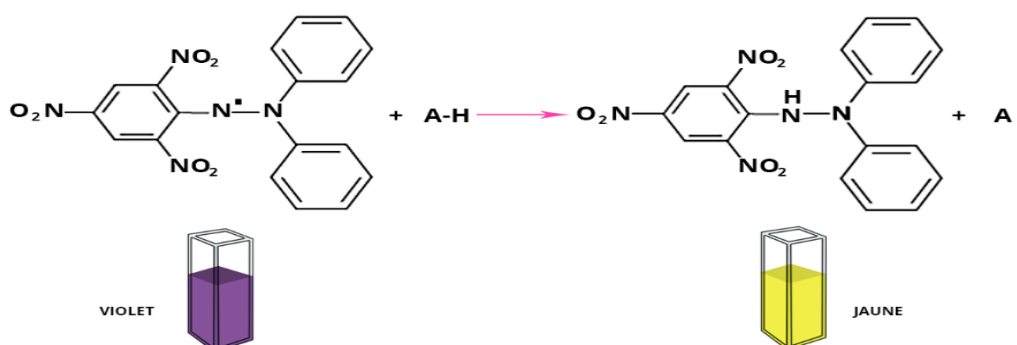
minutes à température ambiante à l'abri de la lumière. L'absorbance a été mesurée à 415 nm avec un lecteur de microplaque (Biotek, États-Unis). La teneur totale en flavonoïdes dans les péricarpes et les feuilles a été exprimée en mg d'équivalents quercétine (QE) par gramme de matière végétale sèche. Tous les échantillons ont été analysés en trois exemplaires (Bruneton, 1993).

#### **IV.1.3. Evaluation de l'activité antioxydante des extraits du *Sapindus***

Le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyle (DPPH), l'ABTS et le FRAP ont été utilisés comme radicaux libres standards tandis que l'acide ascorbique (vitamine C), le Trolox et la quercétine ont été utilisés comme antioxydants standards.

##### **IV.1.3.1. Méthode au DPPH**

L'activité de piégeage des radicaux libres 2, 2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) a été effectuée de la façon décrite par Yamasaki et al (Ono, 2008). On a ajouté progressivement 20 µl d'extraits du fruit du *Sapindus* ou une solution étalon d'acide ascorbique (3,125, 6,25, 12,5, 25, 50 µg/ml) dans du méthanol absolu à 180 µl de réactif DPPH dans une plaque de 96 puits. Du méthanol absolu a été utilisé pour le réactif à blanc. Tous les réactifs ont été mélangés, incubés pendant 30 minutes à la température ambiante et protégés de la lumière. L'absorbance a été mesurée à 517 nm (Figure IV-3).



**Figure IV.3** - Mécanisme réactionnel du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (RH) (Munteanu & Apetrei, 2021).

Les pourcentages de l'activité de piégeage des radicaux libres de la DPPH ont été calculés comme suit : (Munteanu & Apetrei, 2021).

$$\% \text{ inh} = (\text{ABS}_{\text{DPPH}} - \text{ABS}_{\text{FINAL}}) / (\text{ABS}_{\text{DPPH}}) \times 100. \quad (\text{Équation IV-1})$$

Avec : % inh : pourcentage d'inhibition du DPPH.

ABS<sub>DPPH</sub> : Absorbance du DPPH mesurée à 517 nm.

ABS<sub>FINAL</sub> : la valeur de l'absorbance après réaction avec l'extrait.

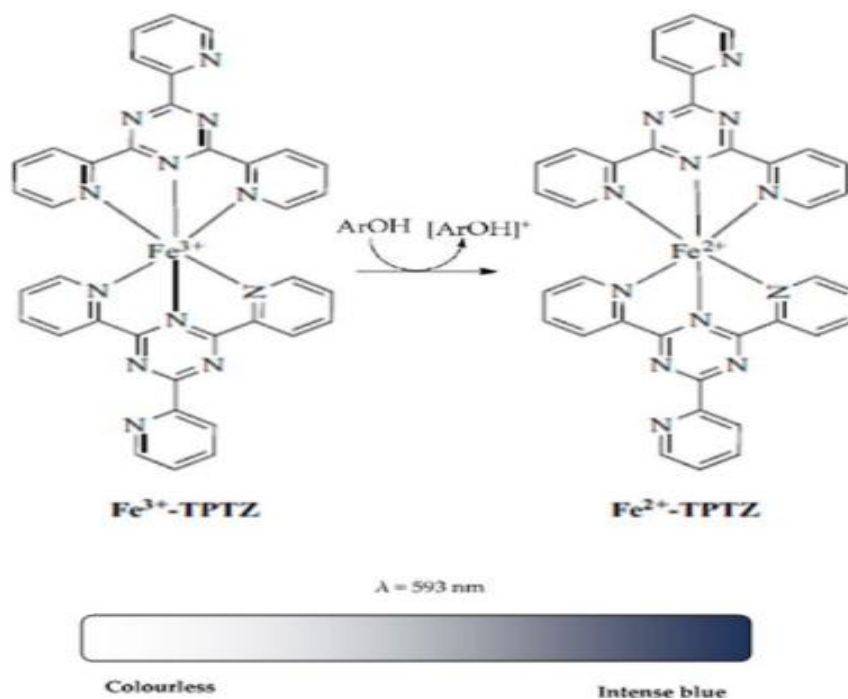


courbe d'étalonnage avec l'étalon acide ascorbique a été établie. Les valeurs sont exprimés en mg de Vitamine C Equivalent de capacité antioxydant (VCEAC)/g de matière végétale sèche.

#### IV.1.3.3. Méthode FRAP

Le test du pouvoir antioxydant mesuré par la capacité de réduction ferrique (FRAP) surveille la réaction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec le 2,4,6-tripyridyl-s-triazine (TPTZ) pour former une couleur bleu-violet avec une absorbance maximale à 593 nm (Collins, Diehl, & Smith, 1959).

Certains essais FRAP utilisent la phénanthroline, la batho-phénanthroline, le ferricyanure ou la ferrozine comme ligand chromogène (Collins et al., 1959). Cependant, tous les essais FRAP détectent des composés dont le potentiel de réduction standard (OE) est inférieur à +0,77 et qui réduisent les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  (Benzie et Strain, 1996 et Benzie et Strain, 1999) (Figure IV-5).



**Figure IV.5** - Réaction de l'antioxydant avec le sel de Fer ( $\text{Fe(III)(TPTZ)}_2\text{Cl}_3$  (TPTZ) 2,4,6-tripyridyls-triazine) (Munteanu & Apetrei, 2021).

La méthode FRAP a été exécutée selon la description de Benzie et Strain (1996) avec quelques modifications. Le réactif FRAP a été préparé avec un tampon acétate (300 mM, pH 3,6), TPTZ (10 mM dans HCl 40 mM) et  $\text{FeCl}_3$  (20 mM). Les proportions étaient de 10:1:1 (v:v:v), respectivement. Une dilution appropriée de l'extrait a été ajoutée au réactif FRAP (1:30, v:v) et incubée à 37 °C. Le test a été réalisé au moyen d'un lecteur de microplaques automatisé (Fluostar Omega, Perkin-Elmer, Paris, France) avec des plaques à 96 puits.

L'absorbance à 593 nm au temps zéro et après 4 min a été enregistrée. L'analyse a été effectuée en triple essai. La courbe d'étalonnage a été tracée par la mesure des absorbances de la substance de référence ; le Trolox, dans les mêmes conditions que les extraits à différentes concentrations. Les valeurs obtenues sont exprimées en micromole Trolox par gramme d'extrait ( $\mu\text{M TE/g}$ ).

Le Trolox : L'acide 3,4-dihydro-6-hydroxy-2,5,7,8-tétraméthyl-2H-1-benzopyran-2-carboxylique, ou Trolox, est un analogue hydrophile de la vitamine E. Comme cette dernière, il s'agit d'un antioxydant, qui est utilisé en biologie et en biochimie pour limiter les dommages dus au stress oxydant.

La concentration efficace ( $\text{CE}_{50}$ ) (concentration de l'échantillon piégeant 50 % du radical initial) a été calculée à partir de l'analyse de l'échantillon.

#### **IV.1.4. Résultats**

##### **IV.1.4.1. Rendements d'extraction**

Le tableau IV-1 rassemble les résultats des rendements d'extraction en substances bioactives.

**Tableau IV-1** - Rendements d'extraction des substances bioactives

<b>Parties de la plante</b>	<b>Ethanol à 70%</b>	<b>Eau</b>
Feuilles	15,76%	17,04%
Péricarpes	57,68%	70,2%

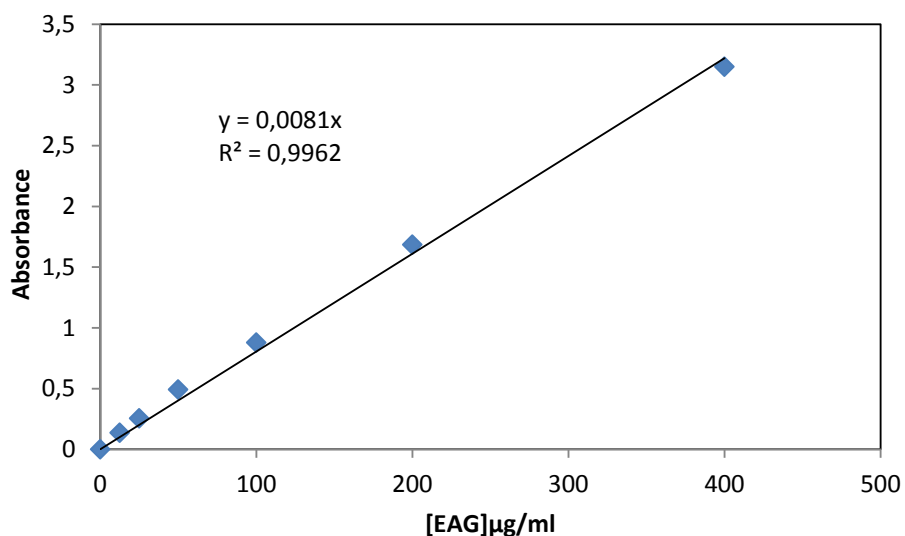
L'extraction à l'eau des feuilles et du péricarpe donne le taux d'extraction le plus élevé par rapport à l'extraction éthanolique des matrices végétales ; le rendement d'extraction à l'eau des feuilles est 17.04% et celui des péricarpes est 70.2% et le rendement d'extraction à l'éthanol 70% des feuilles est 15.76% et celui des péricarpes est 57.68%. On peut remarquer l'influence du pouvoir extractif du solvant sur le rendement

##### **IV.1.4.2. Teneur totale en polyphénols et en flavonoïdes**

La courbe d'étalonnage pour évaluer la teneur en polyphénols des extraits a été établie avec des solutions étalons d'acide gallique (Figure IV-6).

L'équation d'étalonnage est : Absorbance = 0,0081. [Acide gallique]

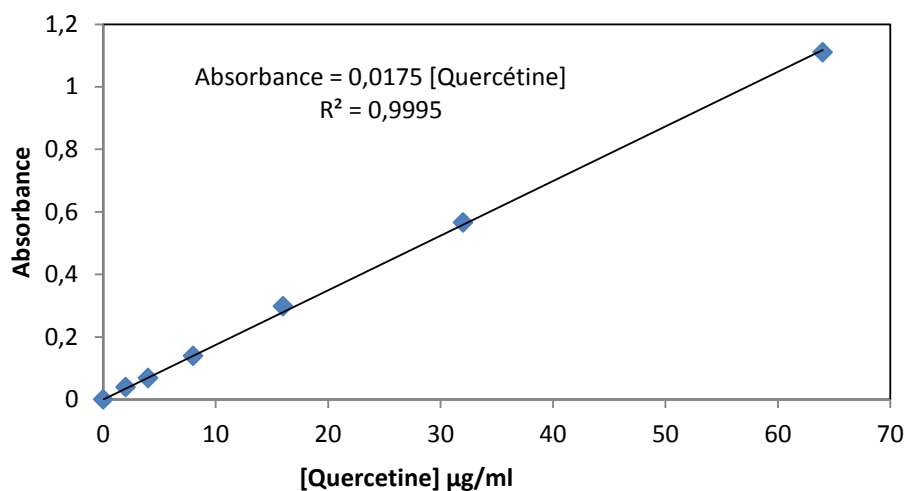
Pour les extraits aqueux et éthanolique des péricarpes, nous avons détecté une faible présence en polyphénols.



**Figure IV.6** - Courbe d'étalonnage de la mesure de l'absorbance des solutions d'acide gallique à 768 nm

La courbe d'étalonnage pour évaluer la teneur en flavonoïdes des extraits a été établie avec des solutions étalons de quercétine (Figure IV-7).

L'équation d'étalonnage est : Absorbance = 0,0175. [Quercétine]



**Figure IV.7** - Courbe d'étalonnage de la quercétine pour le dosage UV des flavonoïdes à 415nm

**Tableau IV-2-** Teneur en phénols totaux et flavonoïdes des différents extraits

<b>Extrait</b>	<b>LEE à 2 g/l</b>	<b>LWEà 1 g /l</b>	<b>PEED à 2 g/l</b>	<b>PEEND à 2 g/l</b>	<b>PWED à 2 g/l</b>	<b>PWEND à 2 g/l</b>
Teneur en flavonoïdes (mg Eq.Quercétine/g d'extrait)	27,329	9,7082	0,606	0,988	0,483	0,583
Teneur en polyphénols (mg Eq.Acide gallique/g d'extrait)	104,938	60,802	Faible	Faible	Faible	Faible

La composition en polyphénols totaux est la plus riche dans l'extrait éthanolique de feuilles (104,938 mg (EAG) /g d'extrait) suivie de celle de l'extrait aqueux des feuilles (60,802 mg (EAG) / g d'extrait). La teneur en polyphénols totaux dans l'extrait éthanolique est 57.94 fois plus grande que celle dans l'extrait aqueux ceci confirme que la majorité des polyphénols sont des substances organiques apolaires. La teneur des polyphénols dans les péricarpes est indécélable.

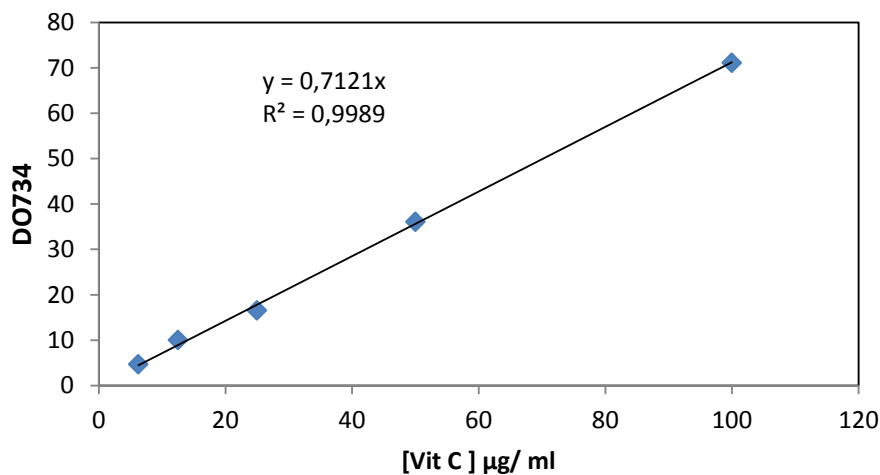
La teneur en flavonoïdes était la plus élevée dans l'extrait éthanolique des feuilles LEE (27,329 mg EQuercetine/ g d'extrait) suivie de celle dans l'extrait aqueux des feuilles LWE (9,7082 mg EQuercetine/ g d'extrait). Les péricarpes possèdent des teneurs en flavonoïdes très faibles par rapport à ceux des feuilles, c'est l'extrait éthanolique des péricarpes non délipidé PEEND qui est doté de la plus grande teneur en flavonoïdes (0,988 mg EQuercetine/ g d'extrait) suivie de celle de l'extrait éthanolique délipidé PEED (0,606 mg EQuercetine/ g d'extrait) puis de celle de l'extrait aqueux non délipidé PWEND (0,583 mg EQuercetine/ g d'extrait) et enfin de celui de l'extrait aqueux délipidé PWED (0,483 mg EQuercetine/ g d'extrait). On remarque que l'extrait éthanolique de péricarpes est plus riche en flavonoïdes que l'extrait aqueux et que les lipides contenus dans les péricarpes comptent des flavonoïdes lipophyles dans leur composition chimique puisque la teneur en flavonoïdes dans PEEND est 38.66 fois supérieure que celle dans PEED et celle de PWEND est 17.15 fois supérieure à celle de PWED.

#### **IV.1.4.3. Evaluation de l'activité antioxydante**

Plusieurs méthodes sont utilisés pour quantifier le pouvoir antioxydant des molécules bioactives notamment les extraits de plantes.

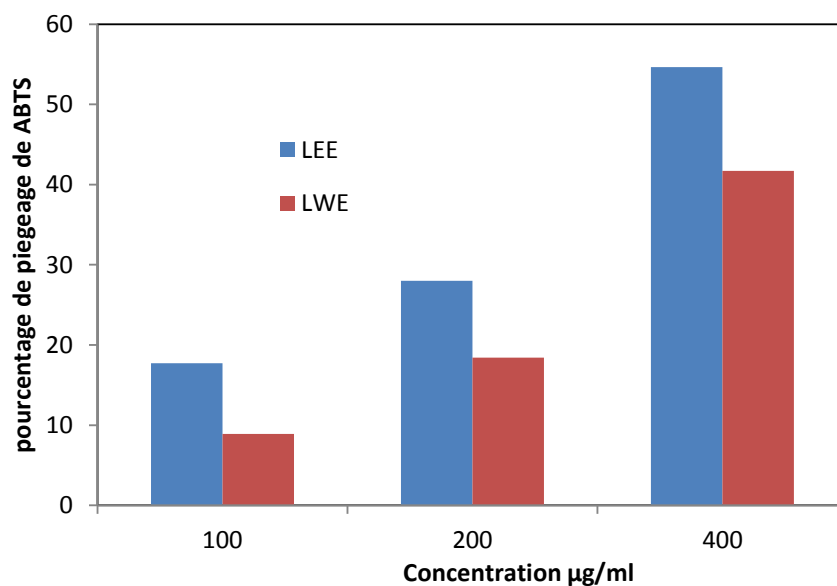
**a- Méthode ABTS**

La courbe d'étalonnage pour la méthode ABTS a été effectuée avec l'acide ascorbique pris comme substance étalon (Figure IV-8).

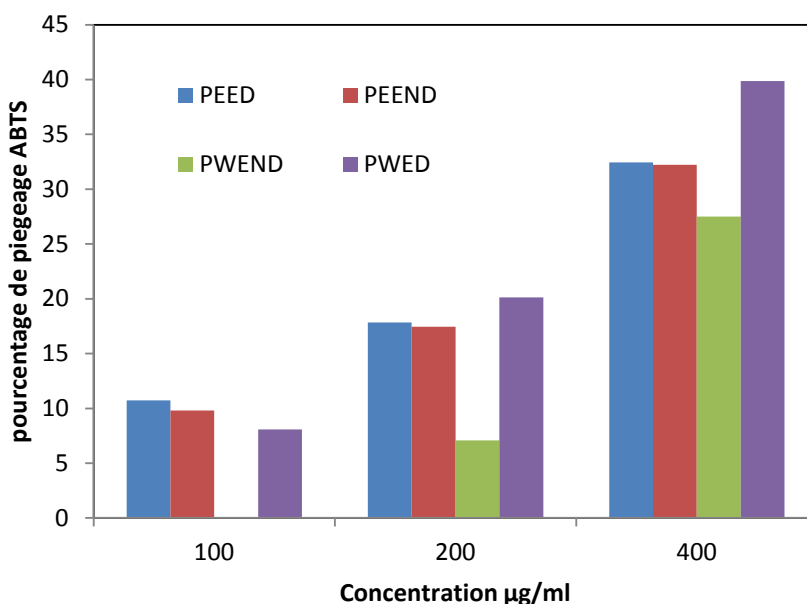


**Figure IV.8** - Courbe du pouvoir réducteur de l'acide ascorbique

CI50 Vit C=70,22 µg/ml : concentration inhibitrice de l'acide ascorbique VitC par ABTS



**Figure IV.9** - Variation du pouvoir de piégeage du radical ABTS avec les extraits de feuilles.



**Figure IV.10** - Variation du pouvoir de piégeage du radical ABTS avec les extraits des péricarpes.

LEE : l'extrait éthanolique de feuilles et LWE : l'extrait aqueux des feuilles ont prouvé une rapidité et une efficacité comme piégeant du radical ABTS<sup>+</sup>. L'activité antioxydante la plus élevée est attribuée à l'extrait éthanolique de feuilles LEE qui est doté d'une concentration CI50 (0.3667 mg/ml) la plus faible, l'extrait éthanolique délipidé des péricarpes PEED a montré le plus faible pourcentage d'activité antioxydante avec une CI50 (12.85 mg/ml) la plus grande.

#### **b- Méthode DPPH**

Les absorbances mesurées servent à calculer le pourcentage d'inhibition du radical DPPH, qui est proportionnel au pouvoir antiradicalaire de l'échantillon (Parejo et al., 2003). La concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50 % des radicaux DPPH; elle est calculée graphiquement par la régression linéaire des graphes tracés, pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations des fractions utilisées (Scherer & Godoy, 2009).

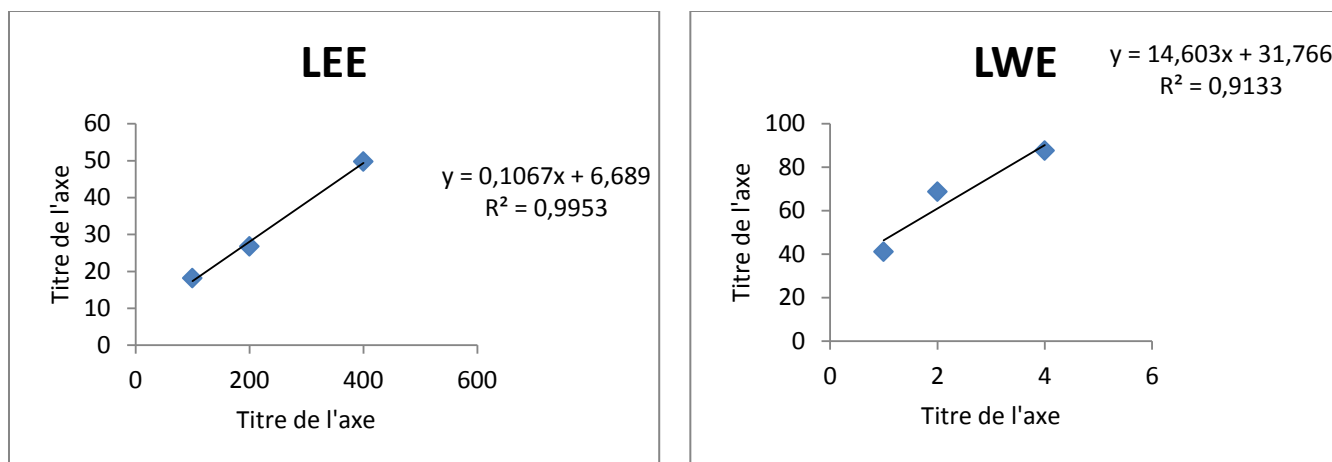


Figure IV.11 -Effet scavenger de l'extrait LEE et LWE vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro

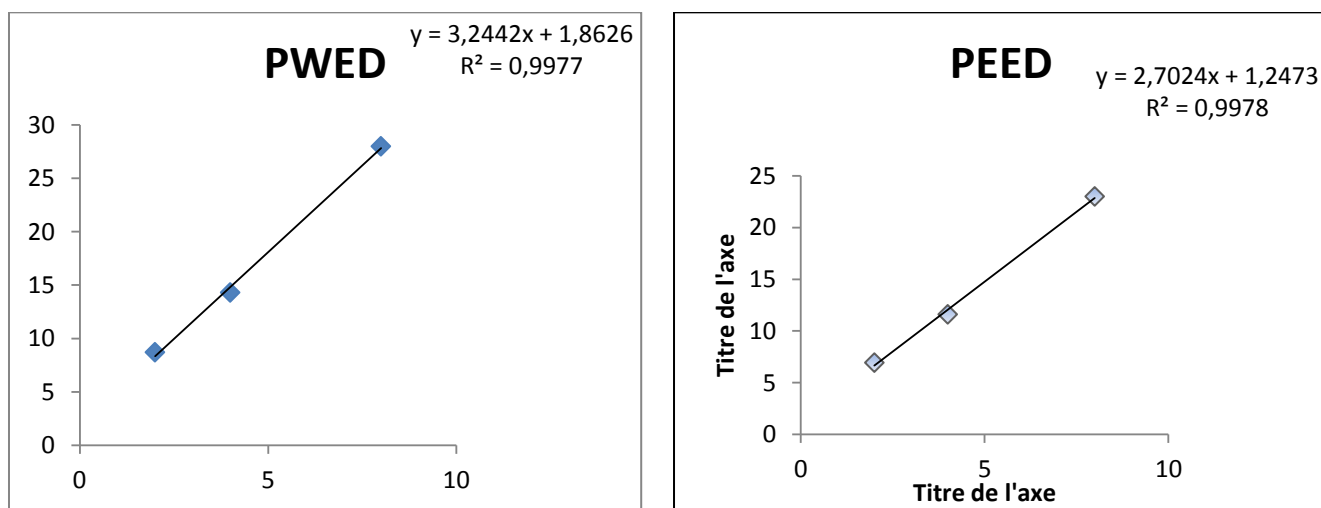


Figure IV.12 -Effet scavenger de l'extrait PWED et PEED vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro

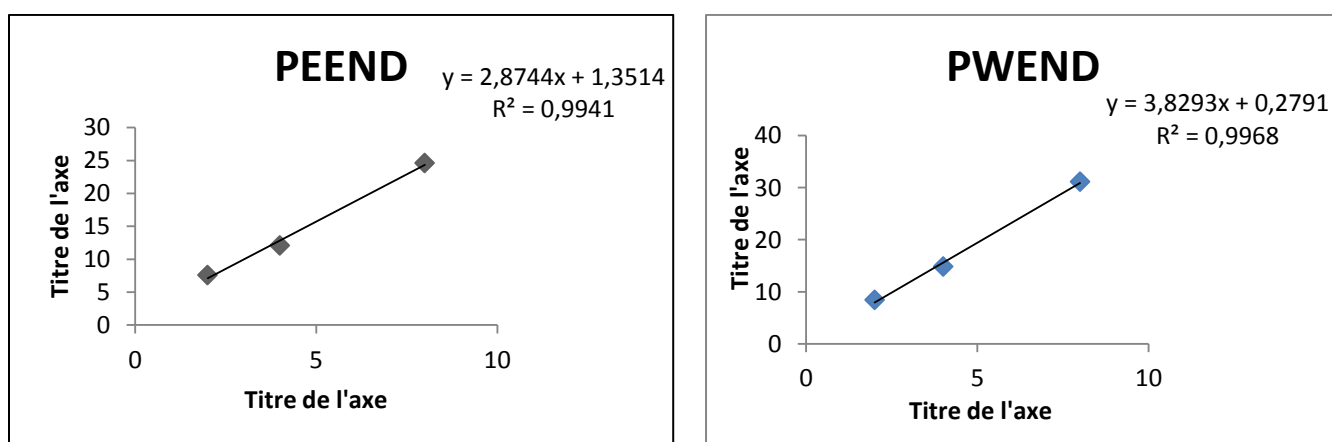


Figure IV.13 -Effet scavenger de l'extrait PEEND et PWEND vis-à-vis du radical libre DPPH in vitro

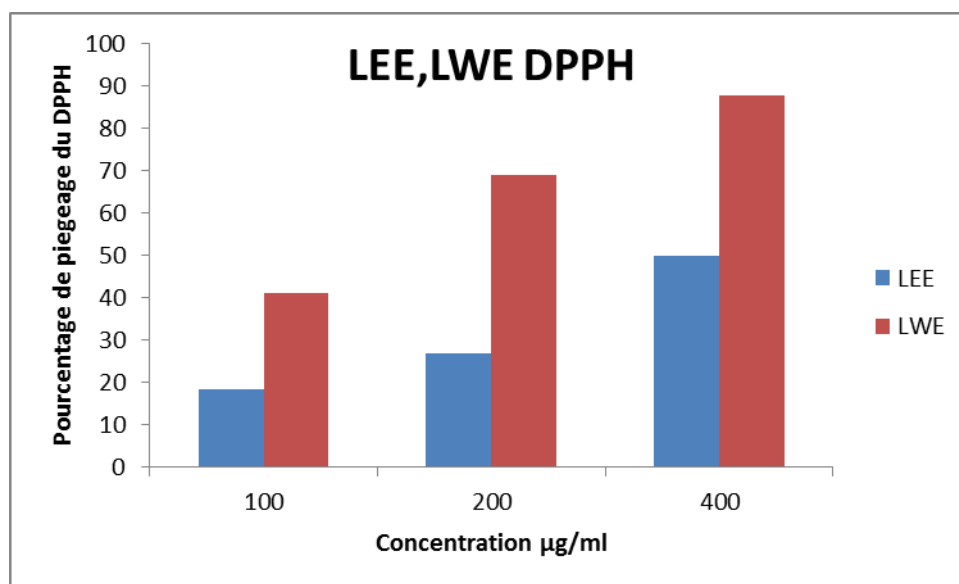


Figure IV.14 -Activité de piégeage du DPPH par les extraits de feuilles

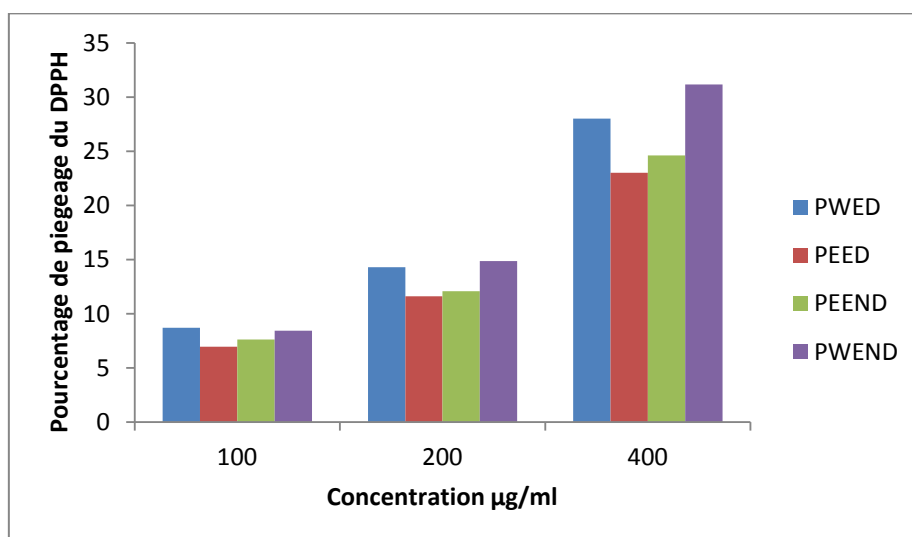


Figure IV.15 -Activité de piégeage du DPPH par les extraits des péricarpes

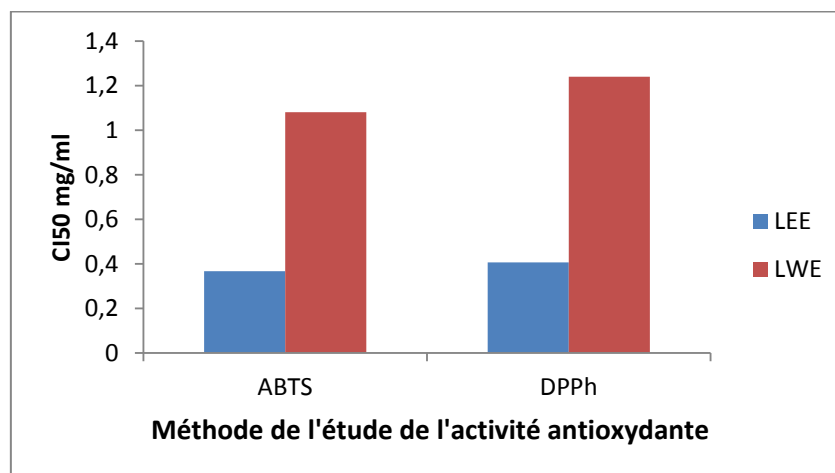


Figure IV.16 - Valeurs de CI50 des extraits de feuilles par les deux méthodes

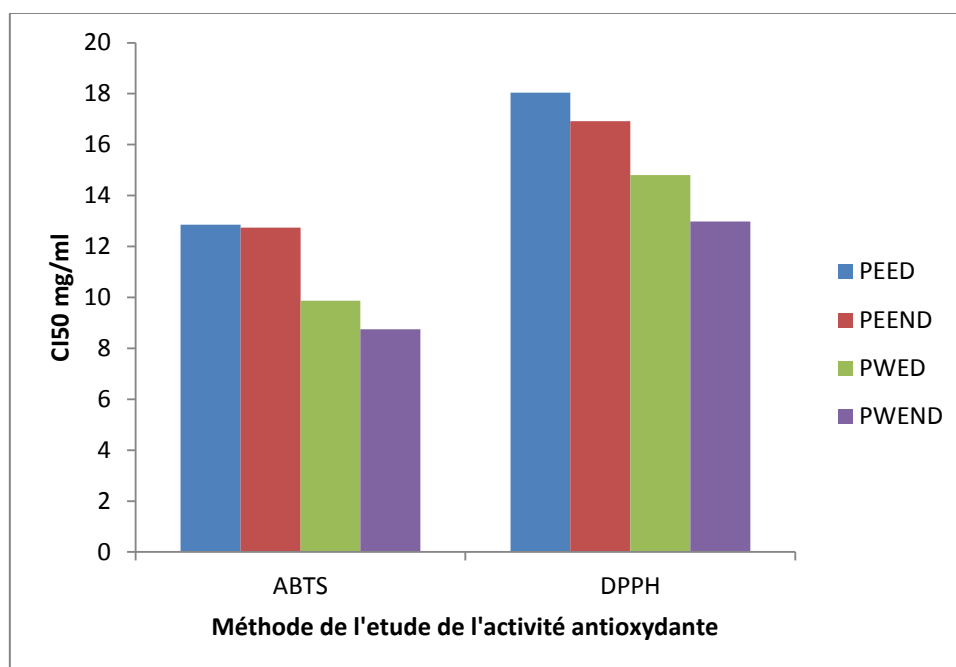


Figure IV.17 - Valeurs de CI50 des extraits de péricarpes par les deux méthodes.

Les extraits éthanoliques des feuilles LEE ont exhibé la plus la plus forte activité radicalaire avec une CI50 la plus faible (0.4059 mg/ml) et les extraits éthanoliques de péricarpes possèdent le potentiel antiradicalaire le plus petit avec une CI50 la plus grande (18.04 mg/ml).

c- Résultats pour l'essai FRAP

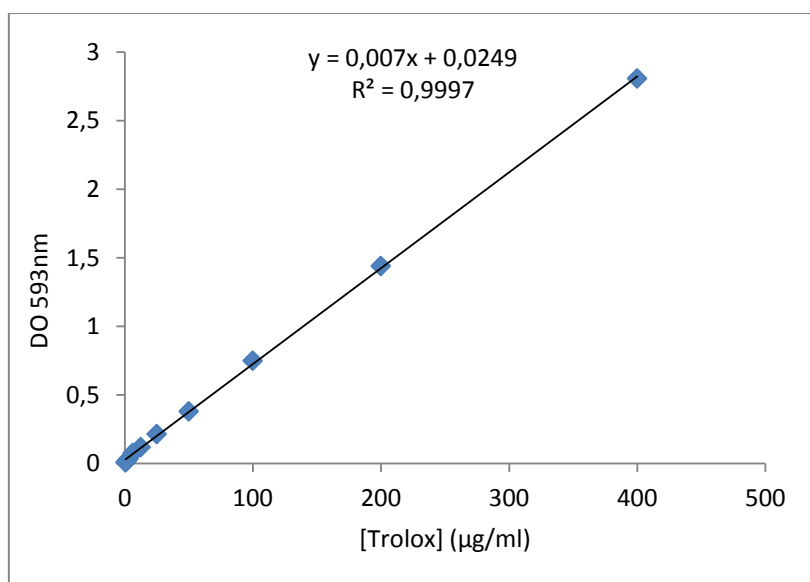


Figure IV.18 - Courbe du pouvoir réducteur du standard Trolox à 593nm

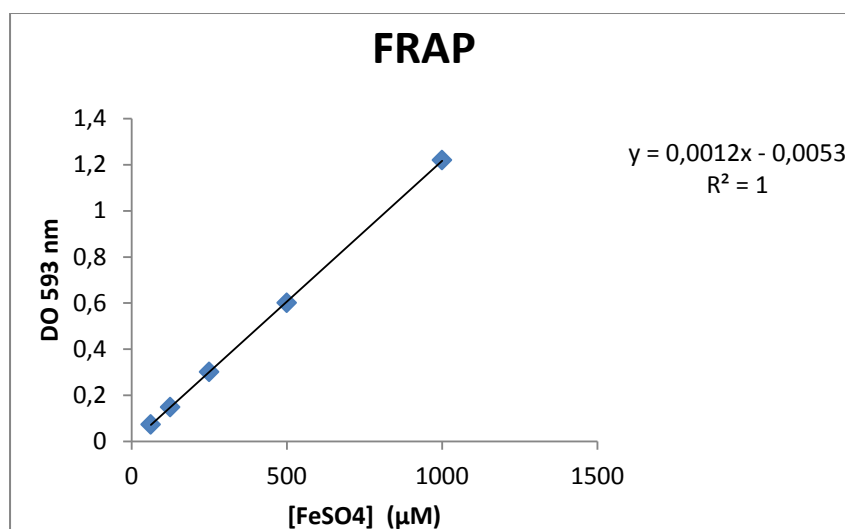


Figure IV.19 - Courbe du pouvoir réducteur du Blanc

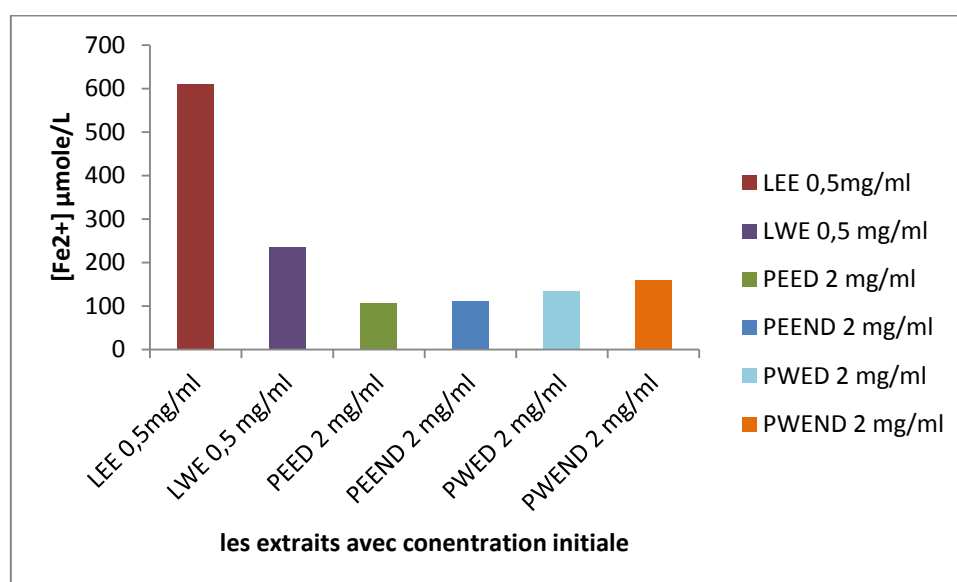


Figure IV.20 - Pouvoir réducteur des extraits de feuilles et périscarpes obtenu par la méthode FRAP.

Les valeurs FRAP étaient plus élevées dans l'extrait éthanolique que dans l'extrait aqueux. Les résultats ont montré que l'extrait éthanolique des feuilles LEE (0.5mg/ml) avait la valeur FRAP la plus élevée parmi tous les extraits qui est 609.3933 µmol Fe(II) Equiv. /g suivi de celle de l'extrait aqueux des feuilles LWE (0.5mg/ml) 234.435 µmol Fe(II) Equiv. /g. Le potentiel FRAP de l'extrait LEE est 38.47 fois plus élevé que celui de LWE. Tandis que les extraits de périscarpes ont exhibés des valeurs de FRAP inférieures à celles des feuilles. L'extrait aqueux des périscarpes non délipidé PWEND (2 mg/ml) a montré la capacité de réduction ferrique la plus remarquable 160.1479 µmol Fe(II) Equiv. /g suivi de celle de l'extrait aqueux délipidé PWED (2mg/ml) 134.0204 µmol Fe(II) Equiv. /g puis de celle de

l'extrait éthanolique non délipidé PEEND (2mg/ml) 112.2700  $\mu\text{mol Fe(II) Equiv. /g}$  et enfin de celle de l'extrait éthanolique délipidé (2mg/ml) PEED 106.3504  $\mu\text{mol Fe(II) Equiv. /g}$ .

#### **IV.1.5. Discussions générale**

##### **IV.1.5.1. Extraction des substances bioactives**

Dans cette partie de travail deux solvants de polarités différentes l'éthanol 70% de polarité 5.2 et l'eau de polarité 9.0 ont été utilisés pour l'extraction des substances bioactives de deux parties de la plante ; les feuilles et les péricarpes.

La quantité de substances bioactives biocumulatives, même les polyphénols, constitue la principale considération pour l'extraction végétale.

Des procédés conventionnelles et non conventionnelles sont utilisées pour extraire différentes substances phytochimiques des cellules végétales. Plusieurs paramètres physiques influencent l'extraction des plantes, tels que la nature du solvant qui contribue à obtenir le meilleur rendement d'extrait des différentes parties du *Sapindus*, la méthode d'extraction, la botanique, la température, le temps, la taille des grains, la quantité de plantes par rapport au solvant. Chaque paramètre affecte l'efficacité de l'extraction en termes de qualité et de quantité d'extractible (Miliauskaset al., 2004). Al Mansoub a suggéré que pour un meilleur rendement d'extraction, un rapport solide-liquide de 1:10 soit préféré pour (Al-Mansoub et al., 2014).

L'extraction par macération est une extraction liquide solide. Cette méthode d'extraction par macération a été approuvée par (Dhanani et al., 2017). Le caractère thermosensible des substances naturelles comme les saponines, les anthocyanes et les camptothésines nous a incité à les extraire à une température inférieure à 60 °C (Moure et al., 2001). La décomposition thermique des molécules bioactives à température élevée altère aussi l'activité antioxydante et conduit à l'affaiblissement de cette activité.

- Le pourcentage de rendement des péricarpes des fruits est toujours supérieur à celui des feuilles. Ceci indique que les péricarpes sont plus riches en extractibles fortement solubles que les feuilles. Il a été remarquée que la taille des particules des péricarpes était plus fine que celles des feuilles après broyage ; la surface de contact joue un rôle très important au cours des phénomènes chimiques et physique et peut avoir un rôle dans l'augmentation du rendement d'extraction.

- L'eau montre une meilleure efficacité pour l'extraction des composés bioactifs des feuilles et des péricarpes.
- Les feuilles et les péricarpes sont riches en composés bioactifs polaires. Les flavonoïdes glycosidiques et les saponines sont solubles dans le solvant organique et dans l'eau. L'extrait peut contenir aussi d'autres substances bioactives protéiques ou carbohydrates (Bekro et al., 2007).

Pour une meilleure extraction ; Quan et al, 2018 propose la combinaison de l'eau avec un solvant organique. Dans ce contexte, une étude suggère que le méthanol aqueux (80%) suivie par l'éthanol aqueux (80%) et enfin l'eau sont efficaces pour extraire les polyphénols (Vuong et al., 2013). La nature des espèces végétales et la méthode d'extraction par solvant affectent le rendement de l'extrait (masse d'extrait/masse de biomasse sèche) et influencent sur la composition phytochimique et les activités antioxydantes. Lors de l'étude menée par Singh et al (Reetika Singh & Kumari, 2015) ont trouvé les pourcentages de rendement pour l'extrait aqueux des feuilles (38 - 39.42%) et pour l'extrait éthanolique (34 - 35.8%) ; la différence avec nos résultats est peut être due à la méthode d'extraction puisqu'ils ont utilisé l'appareil soxhlet pendant 10 heures. Les pourcentages de rendement pour l'extrait aqueux des péricarpes (69.78%) et pour l'extrait éthanolique 59.72%, ces valeurs sont proches de nos résultats, ceci peut s'expliquer par le fait que la composition des péricarpes reste stable une fois elles sont matures.

#### **IV.1.5.2. Teneur en flavonoïdes et en TPC**

Plusieurs facteurs biotiques et abiotiques peuvent influencer la composition chimique en phénol tels que l'espèce végétale, le tissu végétal, le stade de développement, la température, le stress hydrique et les conditions d'éclairage (Zlatic et al., 2019).

Les polyphénols possèdent la capacité d'ajuster la concentration des ROS dans la cellule et augmentent ainsi la tolérance au stress oxydatif (Chaves et al., 2020).

Les résultats obtenus montrent que la composition en polyphénols présente une différence significative entre les feuilles de *Sapindus* et les péricarpes. Les feuilles de *Sapindus* affichaient la plus forte teneur en TPC et en flavonoïdes par rapport aux péricarpes Tableau IV-2. Les matériaux riches en chlorophylle possèdent une teneur en flavonoïdes élevée (Zhan et al., 2014). Ce résultat est en concordance avec celui de Singh et al 2020 (R Singh & Kumari, 2020).

La composition de l'extrait éthanolique des péricarpes est plus riche en substances phénoliques par rapport à l'extrait aqueux ; c'est dû au caractère hydrophobe des flavonoïdes qui diminue leur solubilité dans l'eau.

Dans la recherche de Chang et al 2021, ils ont trouvé que le contenu total en saponines et en flavonoïdes variait entre les différents organes. Les niveaux des saponines totales dans les différents organes (0,98%-13,26%) étaient significativement plus élevés que ceux des flavonoïdes totaux (0,31%-1,74%). L'ordre de la teneur totale en flavonoïdes dans chaque organe était le suivant : feuille (1,74%, moyenne de huit stades de croissance), bouton de fleur (0,88%), fleur (0,74%), racine (3%), branche (0,44%) et péricarpe (0,31%) (Chang et al., 2021).

Les polyphénols sont dotés dans leur structure chimique de cycle aromatique qui stabilise et relocalise des électrons non appariés de leur structure, facilite le don d'atomes d'hydrogène et d'électrons à partir de leurs groupes hydroxyles (Cömert & Gökmen, 2017).

Parmi les activités pharmacologiques intéressante des flavonoïdes ; leur capacité de réagir avec certaines enzymes et métaboliser la molécule d'oxygène. Ils assurent aussi la protection vasculaire tout en renforçant la résistance des parois capillaires (Jucá et al., 2020)

#### **IV.1.5.3. Pouvoir antioxydant des différents extraits**

Les substances chimiques comme les antioxydants synthétiques et les médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) disponibles sur le marché et actuellement consommés sont toxiques. Leur risque pour la santé a augmenté la demande en antioxydants naturels. Les antioxydants naturels présentent plusieurs avantages, ils sont largement appliqués alors que l'utilisation de certains antioxydants synthétiques est restreinte. Ils ont une large activité antioxydante. Ils sont perçus comme des substances inoffensives, solubles dans l'eau, d'intérêt croissant et complètement métabolisés alors que les synthétiques sont stockés dans le tissu adipeux (Bindu et al., 2020).

Les méthodes utilisant DPPH, ABTS et FRAP ont permis une évaluation spectrophotométrique facile et rapide de la capacité des substances en tant qu'antioxydants.

La valeur CI50 de l'extrait indique des capacités antioxydantes. Pour La valeur CI50 de l'extrait la plus faible correspond au pouvoir antioxydant le plus élevé.

D'après les résultats, nous remarquons que :

- Tous les extraits de la plante possèdent la propriété de piégeage des radicaux libres, mais à des degrés divers.
- L'activité antioxydante augmente avec l'augmentation des concentrations des extraits.

- Les feuilles possèdent des valeurs plus élevées d'activité antioxydante et sont des substances les plus prometteuses.
- Les extraits de feuilles sont plus oxydants que les extraits de péricarpes en raison de leur richesse en flavonoïdes et polyphénols.
- Il a été trouvé des valeurs plus élevées de TPC, flavonoïdes, DPPH, ABTS, FRAP dans les feuilles de *Sapindus* par rapport aux péricarpes.
- L'extraction éthanolique a montré des valeurs TPC, flavonoïdes, DPPH, ABTS, FRAP plus élevées que l'extraction aqueuse, ce résultat est en accord avec celui de Singh et al, 2015 (Reetika Singh & Kumari, 2015) qui confirme que les solvants organiques sont plus efficaces que le solvant aqueux.
- Les substances possédant la CI50 supérieure à 100 µg/ML ; leur activité antiradicalaire n'est pas notable (Bidie et al., 2011) alors que les extraits obtenus ont tous des CI50 très inférieurs à 100 µg/ML.

**- L'activité antioxydante par la méthode ABTS**

Les extraits sont classés par ordre décroissant suivant leur activité antioxydante : LEE > 0LWE > PWEND > PWED > PEEND > PEED.

La quantité de TPC affecte la capacité antioxydante. La nature de l'extrait et sa concentration est importante pour la détermination de l'inhibition du DPPH, ABTS, FRAP.

Le piégeage des radicaux protoniques est un attribut important des antioxydants. Le cation ABTS, un radical protoné, a des maximums d'absorbance caractéristiques à 734 nm qui diminuent avec le piégeage des radicaux protoniques (Mathew & Abraham, 2006).

**- L'activité antioxydante par la méthode DPPH**

L'activité antioxydante (antiradicalaire) a été étudiée grâce au premier radical libre qui est le DPPH utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydante. Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazil (DPPH), un radical stable, violet en solution et présentant un maximum d'absorption caractéristique à 517 nm. Le potentiel radicalaire des extraits dans l'ordre décroissant est LEE > LWE > PWEND > PWED > PEEND > PEED. Les deux méthodes DPPH et ABTS ont données les mêmes résultats.

**- L'activité antioxydante par la méthode FRAP**

Le potentiel antioxydant réducteur ferrique (capacité de réduction ferrique) est exprimé en µmol Fe(II) Equiv. /g ou en TEAC : Trolox Equivalent Antioxydant Activity.

Le dosage du FRAP mesurant l'activité antioxydante permet une reproductibilité élevée des résultats. La capacité de réduction ferrique du FRAP forte est indiquée par une absorbance élevée. La présence de substance réductrice dans les extraits riches en oxydants entraîne la réduction de  $Fe^{+3}$  en  $Fe^{+2}$ .

La contribution des flavonoïdes au pouvoir FRAP est un facteur déterminant.

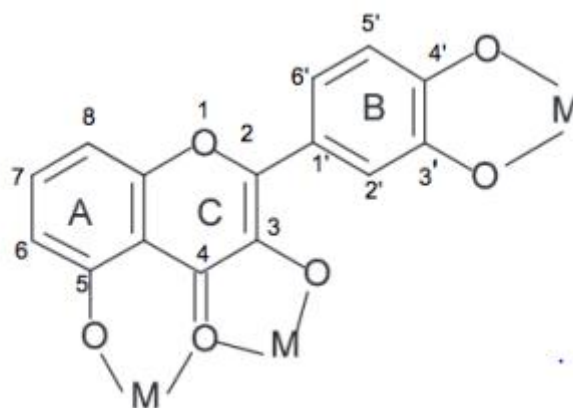
- Les extraits éthanolique et aqueux LEE et LWE agissent comme antioxydants en raison de la présence d'une grande quantité de flavonoïdes et de polyphénols dans ces extraits (N'guessan et al., 2007).

Plusieurs flavonoïdes ont été isolés des extraits de feuilles du *Sapindus* comme la quercétine, l'apigénine, le kaempférol et la Rutine (Zikova & Krivenchuk, 1970), ils appartiennent à la classe des flavonol et flavone. La Quercétine ; ce métabolite secondaire a un potentiel comme nutraceutique (Tapas et al., 2008) et possède une activité antioxydante in vivo ce qui permet de maintenir le corps humain en bon état. La quercétine exerce une influence sur la formation des ROS, les enzymes, le glutathion et les voies de transduction (Xu et al., 2019).

**Tableau IV-3** -Structure des flavonoïdes des feuilles du *Sapindus mukorossi* (Emeraux, 2019)

Différentes classes		Principales substances		
Structure	Nom de famille	Hydroxylation	Nom	
	R=H	FLAVONE	5, 7, 4'	
			5, 7, 3', 4'	Apeginine
			5, 7, 4'	Luteoline
	R=OH	FLAVONOL	5, 7, 3', 4'	Kaempferol
			5, 7, 3', 4'	Quercetine

Des travaux scientifiques ont montré que certains flavonoïdes ont la capacité de chélater les ions métalliques pour donner naissance à des complexes flavonoïdes-métaux. Les doublets non-liants des atomes d'oxygène des flavonoïdes permettent le piégeage des métaux, plus précisément au niveau de trois sites de chélation (Ren, Meng, Lekka, & Kaxiras, 2008).



**Figure IV.21** -Les sites de chélation des ions métalliques (M) des flavonoïdes (Hammerstone et al., 2000).

L'activité antioxydante des extraits polaires est probablement due à la présence de substances avec un groupe hydroxyle disponible (phénolique ou non) (Boozari & Hosseinzadeh, 2021).

L'extrait au méthanol d'écorce de tige du *S.mukorossi* a piégé différents radicaux libres tels que le DPPH, l'hydroxyle radical, et oxyde nitrique (Shah et al., 2017).

Les substances phénoliques sont impliquées dans le potentiel antioxydant des plantes (Hanson et al., 2004).

-Les extraits non delipidés d'eau et d'éthanol du péricarpe ont montré une différence d'activité antioxydante par rapport à celle des extraits delipidés à l'hexane. Les lipides présents dans les péricarpes sont capables de protéger contre le stress oxydatif en exerçant un rôle antioxydant.

Le pouvoir antioxydant des extraits était dans l'ordre : LEE>LWE>PWEND>PWED>PEEND>PEED. Résultats confirmés par les trois méthodes DPPH, ABTS et FRAP.

## IV.2. Conclusion

Les résultats de cette étude ont montré l'impact de l'extraction au solvant sur le rendement, le TPC, la quantité de flavonoïdes et le potentiel antioxydant. Une différence significative entre la composition phytochimique a révélé une différence dans l'activité antioxydante par DPPH, ABTS, FRAP. LEE et LWE possédaient une activité antioxydante élevée ceci conduit à les considérer comme des sources riches d'antioxydants naturels, une activité antioxydante lipophile élevée a été observée pour ces extraits. Il existe une corrélation entre le TPC, la teneur en flavonoïdes et l'activité antioxydante.

# Conclusion générale et perspectives

### Conclusion générale et perspectives

Le principal objectif de cette thèse porte sur la valorisation du fruit de l'arbre du *Sapindus mukorossi*. Afin d'atteindre ce but, le travail a été effectué selon deux aspects : l'un s'intéresse aux extraits des fruits de cet arbre et l'autre utilise les déchets d'extraction du *Sapindus* comme biosorbant.

L'étude de la biosorption du bleu de méthylène (MB) sur les résidus des péricarpes du *Sapindus mukorossi*, et ceux des feuilles de *Thymus numidicus* et d'*Origanum glandulosum* n'a pas été mentionnée dans la littérature. Le méthylène bleu a été choisi dans cette étude en raison de sa forte adsorption connue sur les solides notamment les biosorbants.

Les effets, sur la capacité de biosorption du MB, des paramètres opératoires, tels que le temps de contact, la concentration initiale et le pH des solutions aqueuses de MB, ainsi que la quantité de biosorbant ont été étudiés. Par ailleurs, les modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre ainsi que les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales.

Le pH de la solution, la température et la quantité de biosorbant ont joué un rôle important en affectant la capacité du biosorbant. Le dosage optimal de l'adsorbant est de 2g/L. Le temps de contact à l'équilibre est de 60 minutes. L'adsorption maximale a lieu à pH 5.

Les données à l'équilibre sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir et les cinétiques par le modèle de pseudo second ordre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que la biosorption du bleu de méthylène est spontanée et endothermique pour les résidus d'*Origanum* (ROG) et de *Sapindus* (SMPF) mais exothermique pour ceux de *Thymus* (RTN). Dans des conditions de pH neutre et de température ambiante, les capacités d'adsorption maximales atteintes sont de 24,2 ; 33,3 et 41 mg de bleu de méthylène par gramme de biosorbant respectivement pour les fibres de péricarpe de *Sapindus mukorossi* (SMPF), les feuilles *Origanum glandulosum* (ROG) et de *Thymus Numidicus* (RTN). Nos résultats révèlent clairement que RTN, ROG et SMPF agissent comme des adsorbants efficaces pour éliminer le bleu de méthylène des solutions aqueuses.

Par ailleurs, de grandes capacités d'adsorption sont enregistrées pour les ions Pb(II) en milieu aqueux confirmant sa plus grande affinité pour les résidus des péricarpes du *Sapindus*

## Conclusion générale et perspectives

---

*mukorossi*. Le mécanisme impliqué lors de la biosorption des ions Pb(II) est dominé par un processus d'échange d'ions entre les ions Pb(II) et Ca(II) du biosorbant.

Le second volet du travail a été consacré la caractérisation de l'extrait du fruit du *Sapindus mukorossi* en tant que biosurfactant. La mesure de la conductivité a été réalisée afin d'évaluer la concentration micellaire critique du tensioactif naturel. La valeur de la CMC était de 0,18g/100 ml.

L'activité émulsifiante a été également évaluée. L'indice d'émulsification pour deux solutions de *Sapindus mukorossi* était égale à la CMC pour l'une mais supérieur pour l'autre. En comparaison avec des solutions de SDS ; les extraits ont prouvé une bonne activité émulsifiante vis-à-vis du kérosène et de l'huile d'olive par rapport au SDS. Une bonne stabilité moussante a été testée par la méthode de Ross Mills. La valeur mesurée pour la tension superficielle à la CMC étant de 38 mN/ m.

Par ailleurs, l'étude de l'activité antibactérienne a révélé que l'extrait des péricarpes de *Sapindus* est efficace contre *Candida Albicans*.

Quant à l'évaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et éthanolique des feuilles et des péricarpes du *Sapindus*, par les méthodes au DPPH, ABTS et FRAP, nous avons enregistré des résultats intéressants liés essentiellement au taux de flavonoïdes présents dans chacun des extraits.

Les résultats ont montré que les extraits de feuilles possédaient une activité antioxydante élevée ceci conduit à les considérer comme des sources riches d'antioxydants naturels, une activité antioxydante lipophile élevée a été observée pour ces extraits. Il existe une corrélation entre le TPC, la teneur en flavonoïdes et l'activité antioxydante.

### **PERSPECTIVES**

-Envisager l'utilisation de notre biosorbant pour l'élimination d'autres métaux lourds et d'autres polluants organiques en modes continu et discontinu et diversifier ainsi les performances de ce biosorbant.

-Proposer d'autres biosorbants des autres parties de la plante (feuilles, tiges, noyaux, racines).

-Une étude détaillée chimique des différentes parties de la plante du *Sapindus* après isolation des substances bioactives en utilisant des techniques avancées et performantes de séparation et de caractérisation.

-Cette étude nécessite d'être renforcée par l'élucidation des activités biologiques et pharmacologiques.

## Conclusion générale et perspectives

---

-L'étude des activités antioxydantes in vivo et in vitro d'extraits obtenus avec d'autres solvants polaires et apolaires.

-Le tensioactif naturel qui se trouve en grandes quantités dans les feuilles et péricarpes du *Sapindus mukorossi* devrait être valorisé et utilisé à large échelle. Ceci pourrait être bénéfique dans le développement de techniques efficaces pour l'élimination des contaminants tels que les colorants et cations métalliques.

-Les extraits des feuilles riches en polyphénols et flavonoïdes peuvent être candidats pour la formulation de gels antiseptiques.

-Investigation de la toxicité des différents extraits pour envisager un spectre d'utilisation de cette plante.

### RECOMMANDATIONS

Dans le souci d'améliorer les performances des détergents commerciaux, il serait judicieux d'ajouter les saponines extraites du *Sapindus* aux produits d'entretien et sanitaires. Ceci permettrait la réduction de la CMC des surfactants anioniques en présence du surfactant non ionique après addition des saponines du *Sapindus*. En effet, cette réduction serait attribuée à deux paramètres:

- La réduction des interactions répulsives électrostatiques entre les têtes polaires des surfactants ioniques par l'incorporation des surfactants non ioniques ;

- La contribution des interactions de type ion – dipôle entre les têtes polaires des surfactants ioniques et non ioniques, et les interactions chaîne – chaînes entre les deux queues hydrophobes des deux surfactants qui stabilisent les micelles mixtes.

La propagation facile et l'intérêt économique incitent à implanter cet arbre dans les conditions climatiques favorables. Les agriculteurs peuvent profiter de cette implantation et utiliser les feuilles comme folliage, les extraits aqueux riches en biosurfactants pour l'entretien de leurs fermes (lavage).

L'exportation des noix de lavage vers les marchés internationaux ; pour cela il faudra organiser la récolte et le stockage des noix vue le prix de vente élevé proposé (1.10 \$US-3.00 \$US /kg). Un arbre du *Sapindus* produit jusqu'à 1000 kg de noix (Annexe 2).

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- A Salem, I., A Fayed, T., N El-Nahass, M., & Dawood, M. (2018). A comparative study for adsorption of methylene blue dye from wastewater on to three different types of rice ash. *Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry*, 4(1), 30-39.
- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M., & Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: A review. *J Chem Sci Technol*, 3(4), 74-102.
- Abedini, A. (2013). *Evaluation biologique et phytochimique des substances naturelles d'Hyptis atrorubens Poit.(Lamiaceae), sélectionnée par un criblage d'extraits de 42 plantes*. Université du Droit et de la Santé-Lille II.
- Abeli, T., Acevedo Rodríguez, A., & Aguiar, C. (2011). *European red list of vascular plants*: Publications Office of the European Union.
- Acamovic, T., & Brooker, J. (2005). Biochemistry of plant secondary metabolites and their effects in animals. *Proceedings of the Nutrition Society*, 64(3), 403-412.
- Agarwal, A., Gupta, S., & Sikka, S. (2006). The role of free radicals and antioxidants in reproduction. *Current opinion in obstetrics and gynecology*, 18(3), 325-332.
- Agarwal, N., Kamra, D., Chaudhary, L., & Patra, A. (2006). Effect of Sapindus mukorossi extracts on in vitro methanogenesis and fermentation characteristics in buffalo rumen liquor. *Journal of Applied Animal Research*, 30(1), 1-4.
- Agrawal, A. (2011). Pharmacological activities of flavonoids: a review. *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol*, 4(2), 1394-1398.
- Ahmed, J., Thakur, A., & Goyal, A. (2021). Industrial wastewater and its toxic effects.
- AKHTAR, N., WANI, A. K., MIR, T.-U. G., KUMAR, N., & MANNAN, M. A.-U. (2021). Sapindus Mukorossi: Ethnomedicinal uses, phytochemistry, and pharmacological activities. *PLANT CELL BIOTECHNOLOGY AND MOLECULAR BIOLOGY*, 300-319.
- Ali, N., Shah, S. W. A., Shah, I., Ahmed, G., Ghias, M., & Khan, I. (2011). Cytotoxic and anthelmintic potential of crude saponins isolated from Achillea Wilhelmsii C. Koch and Teucrium Stocksianum boiss. *BMC complementary and alternative medicine*, 11(1), 1-7.
- Al-Mansoub, M. A., Asmawi, M. Z., & Murugaiyah, V. (2014). Effect of extraction solvents and plant parts used on the antihyperlipidemic and antioxidant effects of Garcinia atroviridis: a comparative study. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(8), 1552-1558.
- Almutairi, M. S., & Ali, M. (2015). Direct detection of saponins in crude extracts of soapnuts by FTIR. *Natural product research*, 29(13), 1271-1275.
- Alshekhli, A. F., Hasan, H. A., Muhamad, M. H., & Abdullah, S. R. S. (2020). Development of adsorbent from phytoremediation plant waste for methylene blue removal. *Journal of Ecological Engineering*, 21(8).
- Anjali, R. S., & Divya, J. (2018). Sapindus mukorossi: A review article. *Pharm. Innov*, 7, 470-472.

## Références bibliographique

---

- Anuragi, J. L., Pradesh, R., Pradesh, M., & Pradesh, M. (2017). Separation of Saponins from *Sapindus laurifolia* (L.). *Int. J. Bot. Stud*, 2, 21-24.
- Arockiaraj, J., Easwaran, S., Vanaraja, P., Singh, A., Goudable, J., & Favier, A. (1997). Radicaux libres oxygénés et antioxydants. *Nutr Clin Métabol*, 330.
- Badis, D., Benmaamar, Z., Benkortbi, O., Boutoumi, H., Hamitouche, H., & Aggoun, A. (2016). Removal of methylene blue by adsorption onto retama raetam plant: Kinetics and equilibrium study. *Chemistry Journal of Moldova*, 11(2), 74-83.
- Bahare, R. S., Ganguly, S., Choowongkamon, K., & Seetaha, S. (2015). Synthesis, hiv-1 rt inhibitory, antibacterial, antifungal and binding mode studies of some novel n-substituted 5-benzylidene-2, 4-thiazolidinediones. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23(1), 1-15.
- Bajracharya, M. B. (1979). *Ayurvedic medicinal plants and general treatment*: Piyusavarsi Ausadhalaya.
- Balakrishnan, S., Varughese, S., & Deshpande, A. (2006). Micellar characterisation of saponin from *Sapindus mukorossi*. *Tenside Surfactants Detergents*, 43(5), 262-268.
- Bangham, A., & Horne, R. (1962). Action of saponin on biological cell membranes. *Nature*, 196, 952-953.
- Baral, S. R., & Kurmi, P. P. (2006). *Compendium of medicinal plants in Nepal*: Rachana Sharma.
- Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific reports*, 10(1), 1-10.
- Begu, S., & Tourné-Péteilh, C. (2007). Pharmacie galénique: formulation et technologie pharmaceutique: Maloine.
- Bekro, Y.-A., Mamyrbekova, J., Boua, B. B., Bi, F. T., & Ehile, E. E. (2007). Étude ethnobotanique et screening phytochimique de *Caesalpinia benthamiana* (Baill.) Herend. et Zarucchi (Caesalpinaceae). *Sciences & nature*, 4(2), 217-225.
- Benzie, I. F., & Strain, J. (1999). Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration *Methods in enzymology* (Vol. 299, pp. 15-27): Elsevier.
- Benzie, I. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical biochemistry*, 239(1), 70-76.
- Bera, I., Tyagi, P. K., Mir, N. A., Begum, J., Dev, K., Tyagi, P. K., . . . Mandal, A. B. (2019). Effect of dietary saponin rich soapnut (*Sapindus mukorossi*) shell powder on growth performance, immunity, serum biochemistry and gut health of broiler chickens. *Journal of animal physiology and animal nutrition*, 103(6), 1800-1809.
- Bhargava, D., Sanjay, K., Jagadish, N., Bicash, S., & Chiranjit, M. (2011). Screening of antigonorrhoeal activity of some medicinal plants in Nepal. *Inter Pharm Bio Sci*, 2, 203-212.
- Bidie, A. P., N'guessan, B. B., Yapo, A. F., N'Guessan, J. D., & Djaman, A. J. (2011). Activités antioxydantes de dix plantes médicinales de la pharmacopée ivoirienne. *Sciences & nature*, 8(1-2), 1-12.

## Références bibliographique

---

- Bindu, S., Mazumder, S., & Bandyopadhyay, U. (2020). Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and organ damage: A current perspective. *Biochemical pharmacology*, *180*, 114147.
- Boozari, M., & Hosseinzadeh, H. (2021). Natural products for COVID-19 prevention and treatment regarding to previous coronavirus infections and novel studies. *Phytotherapy Research*, *35*(2), 864-876.
- Bruneton, J. (1993). *Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales* (No. 581.634 B7).
- Bruneton, J. (1999). Pharmacognosie-Phytochimie des plantes. *Edition Lavoisier TEC & DOC*, 340-345.
- Buerki, S., Forest, F., Acevedo-Rodríguez, P., Callmander, M. W., Nylander, J. A., Harrington, M., . . . Alvarez, N. (2009). Plastid and nuclear DNA markers reveal intricate relationships at subfamilial and tribal levels in the soapberry family (Sapindaceae). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, *51*(2), 238-258.
- Caillet, C. (2000). *Solubilisation dans des micelles inverses et des vesicules: Influence des caractéristiques du film amphiphile*. Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- CANSELIER, J.-P., & POUX, M. (2004). Procédés d'émulsification. Mécanismes de formation des émulsions. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, *2*(J2152), J2152. 2151-J2152. 2112.
- Chang, Y., Xu, C., Yang, H., Zhou, J., Hua, W., Zhang, S., . . . Li, B. (2021). Leaf structural traits vary with plant size in even-aged stands of *Sapindus mukorossi*. *Frontiers in plant science*, *12*, 692484.
- Chavan, R. S., & Rathod, V. K. (2022). Evaluation of nutritional and medicinal potential of defatted *Sapindus mukorossi* seed kernel. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, *52*(1), 56-61.
- Chaves, N., Santiago, A., & Alías, J. C. (2020). Quantification of the antioxidant activity of plant extracts: Analysis of sensitivity and hierarchization based on the method used. *Antioxidants*, *9*(1), 76.
- Chen, C.-C., Nien, C.-J., Chen, L.-G., Huang, K.-Y., Chang, W.-J., & Huang, H.-M. (2019a). Correction: Huang, H.-M., et al. Effects of *Sapindus mukorossi* Seed Oil on Skin Wound Healing: In Vivo and In Vitro Testing. *Int. J. Mol. Sci.* 2019, *20*, 2579. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*(17), 4178.
- Chen, C.-C., Nien, C.-J., Chen, L.-G., Huang, K.-Y., Chang, W.-J., & Huang, H.-M. (2019b). Effects of *Sapindus mukorossi* seed oil on skin wound healing: In vivo and in vitro testing. *International journal of molecular sciences*, *20*(10), 2579.
- Chen, Y. H., Tang, T. C., Chiang, T. H., Huang, B. Y., Chang, C. Y., Chiang, P. C., ... & Chen, L. Y. (2012). A complementary biodiesel blend from soapnut oil and free fatty acids. *Energies*, *5*(8), 3137-3148.
- Chen, Y.-F., Yang, C.-H., Chang, M.-S., Ciou, Y.-P., & Huang, Y.-C. (2010). Foam properties and detergent abilities of the saponins from *Camellia oleifera*. *International Journal of Molecular Sciences*, *11*(11), 4417-4425.
- Chen, Y.-H., Chiang, T.-H., & Chen, J.-H. (2013). Properties of soapnut (*Sapindus mukorossi*) oil biodiesel and its blends with diesel. *Biomass and bioenergy*, *52*, 15-21.

## Références bibliographique

---

- Cheng, G., Sun, L., Jiao, L., Peng, L.-x., Lei, Z.-h., Wang, Y.-x., & Lin, J. (2013). Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust. *Desalination and Water Treatment*, 51(37-39), 7081-7087.
- Chhetri, A. B., Islam, M. P., & Islam, M. R. (2007). Development of Natural Pesticides from Fruits and Plant Extracts. *Journal of Nature Science and Sustainable Technology ISSN, 1933*, 335.
- Collins, P. F., Diehl, H., & Smith, G. F. (1959). 2, 4, 6-Tripyridyl-s-triazine as reagent for iron. Determination of iron in limestone, silicates, and refractories. *Analytical chemistry*, 31(11), 1862-1867.
- Cömert, E. D., & Gökmen, V. (2017). Antioxidants bound to an insoluble food matrix: Their analysis, regeneration behavior, and physiological importance. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(3), 382-399.
- Conrad, K. (2008). Correlation between the distribution of lignin and pectin and distribution of sorbed metal ions (lead and zinc) on coir (cocos nucifera l.). *Bioresource technology*, 99(17), 8476-8484.
- Conrad, K., & Hansen, H. C. B. (2007). Sorption of zinc and lead on coir. *Bioresource technology*, 98(1), 89-97.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in polymer science*, 30(1), 38-70.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- Dhanani, T., Shah, S., Gajbhiye, N., & Kumar, S. (2017). Effect of extraction methods on yield, phytochemical constituents and antioxidant activity of *Withania somnifera*. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1193-S1199.
- Dixon, R. A. (2001). Natural products and plant disease resistance. *Nature*, 411(6839), 843-847.
- DJEFLAT, A. (2015). Chapitre 1 Du transfert de technologie à l'économie du savoir dans les pays du Maghreb: trajectoire et perspectives à travers le cas de l'Algérie. *Approche critique du développement en Afrique subsaharienne*, 21.
- Dwivedi, A., Chaudhry, M., & Sarin, J. P. (1990). Standardization of a new spermicidal agent sapindus saponin and its estimation in its formulation. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52(3), 165.
- Edeline, F. (1993). Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau n 565, 5 édition cededoc: Liège.
- El Aziz, M., Ashour, A., & Melad, A. G. (2019). A review on saponins from medicinal plants: chemistry, isolation, and determination. *J. Nanomed. Res*, 8(1), 282-288.
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209.
- Emmanuel, E., Théléys, K., Lacour, J., Plancher, M. J., Antoine, J., Marseille, K. B. A., ... & Joseph, O. (2008). Pollution et altération des eaux terrestres et maritimes. Conséquences de la dégradation quantitative et qualitative de la ressource en termes de perte de biodiversité.V

## Références bibliographique

---

- Erwin, D. M., & Stockey, R. A. (1990). Sapindaceous flowers from the Middle Eocene Princeton chert (Allenby Formation) of British Columbia, Canada. *Canadian Journal of Botany*, 68(9), 2025-2034.
- Fang, Y.-Z., Yang, S., & Wu, G. (2002). Free radicals, antioxidants, and nutrition. *Nutrition*, 18(10), 872-879.
- Farhan, J., Nadeem, F., Amir, I., Mohsin, K., Ahmad, S. W., & Munir, H. M. S. (2019). Biosorption potential of sapindus mukorossi dead leaves as a novel biosorbent for the treatment of reactive red 241 in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 137, 345-357.
- Farias, D. F., Souza, T. M., Viana, M. P., Soares, B. M., Cunha, A. P., Vasconcelos, I. M., . . . Carvalho, A. F. U. (2013). Antibacterial, antioxidant, and anticholinesterase activities of plant seed extracts from Brazilian semiarid region. *BioMed Research International*, 2013.
- Favier, A. (2003). Le stress oxydant. *L'actualité chimique*, 108(10), 863-832.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- Fernane, F., Boudia, S., Albadarin, A. B., & Aiouache, F. (2019). Sorption mechanism of copper ions on synthetic and natural dentine hydroxyapatites. *Journal of Materials and Engineering Structures «JMES»*, 6(4), 485-500.
- Findenegg, G. (1986). JN Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces (With Applications to Colloidal and Biological Systems). Academic Press, London, Orlando, San Diego, New York, Toronto, Montreal, Sydney, Tokyo 1985. 296 Seiten, Preis: \$65.00: Wiley Online Library.
- Fomina, M., & Gadd, G. M. (2014). Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*, 160, 3-14.
- Frei, B., & Higdon, J. V. (2003). Antioxidant activity of tea polyphenols in vivo: evidence from animal studies. *The Journal of nutrition*, 133(10), 3275S-3284S.
- Gabet, S. (2004). Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Limoges.
- Gardès-Albert, M., Bonnefont-Rousselot, D., Abedinzadeh, Z., & Jore, D. (2003). Espèces réactives de l'oxygène. *L'actualité chimique*, 91.
- Ghagi, R., Satpute, S. K., Chopade, B. A., & Banpurkar, A. G. (2011). Study of functional properties of *Sapindus mukorossi* as a potential bio-surfactant. *Indian Journal of Science and Technology*, 4(5), 530-533.
- Ghosh, N., Chatterjee, S., & Sil, P. C. (2022). Evolution of antioxidants over times (including current global market and trend). In *Antioxidants Effects in Health* (pp. 3-32). Elsevier.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (2000). Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. *Food chemistry*, 68(3), 327-332.
- Goetz, P. (2018). Stress dû aux antioxydants. *Phytothérapie*, 16(4), 193.

## Références bibliographique

---

- Gogate, P. R., Sutkar, V. S., & Pandit, A. B. (2011). Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1066-1082.
- Goyal, S. (2014). Medicinal plants of the genus *Sapindus* (Sapindaceae)-A review of their botany, phytochemistry, biological activity and traditional uses. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 4(5), 7-20.
- Guillaume, P. Y. (2004). Les milieux de culture.
- Gundewadi, G., Sarkar, D. J., Rudra, S. G., & Singh, D. (2018). Preparation of basil oil nanoemulsion using *Sapindus mukorossi* pericarp extract: Physico-chemical properties and antifungal activity against food spoilage pathogens. *Industrial Crops and Products*, 125, 95-104.
- Halliwell, B., & GUTTERIDGE, J. (1995). Letters to the Editors the definition and measurement of antioxidants in. *Free Radic Biol Med*, 18, 125-126.
- Hamdaoui, O., & Chiha, M. (2007). Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Acta Chimica Slovenica*, 54(2).
- Hammerstone, J. F., Lazarus, S. A., & Schmitz, H. H. (2000). Procyanidin content and variation in some commonly consumed foods. *The Journal of nutrition*, 130(8), 2086S-2092S.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 496-504.
- Hanson, P. M., Yang, R.-y., Wu, J., Chen, J.-t., Ledesma, D., Tsou, S. C., & Lee, T.-C. (2004). Variation for antioxidant activity and antioxidants in tomato. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 129(5), 704-711.
- Harmatha, J. (2000). Chemo-ecological role of spirostanol saponins in the interaction between plants and insects *Saponins in food, feedstuffs and medicinal plants* (pp. 129-141): Springer.
- Henry, M., ‘Haemolytic saponin extraction and purification method’ (1995)
- Hashem, A. H., Saied, E., & Hasanin, M. S. (2020). Green and ecofriendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100333.
- Higdon, J. V., & Frei, B. (2003). Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions.
- Hostettmann, K. (1995). *Saponins/K. Hostettmann and A. Marston*: Cambridge Univ. Press.
- Hu, Q., Chen, Y.-Y., Jiao, Q.-Y., Khan, A., Li, F., Han, D.-F., . . . Lou, H.-X. (2018). Triterpenoid saponins from the pulp of *Sapindus mukorossi* and their antifungal activities. *Phytochemistry*, 147, 1-8.
- Im, J.-K., Cho, I.-H., Kim, S.-K., & Zoh, K.-D. (2012). Optimization of carbamazepine removal in o<sub>3</sub>/uv/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> system using a response surface methodology with central composite design. *Desalination*, 285, 306-314.
- Javed, F., Ahmad, S. W., Ikhtlaq, A., Rehman, A., & Saleem, F. (2021). Elimination of basic blue 9 by electrocoagulation coupled with pelletized natural dead leaves (*sapindus mukorossi*) biosorption. *International Journal of Phytoremediation*, 23(5), 462-473.

## Références bibliographique

---

- Jucá, M. M., Cysne Filho, F. M. S., de Almeida, J. C., Mesquita, D. d. S., Barriga, J. R. d. M., Dias, K. C. F., . . . Ribeiro, J. E. (2020). Flavonoids: biological activities and therapeutic potential. *Natural product research*, 34(5), 692-705.
- Kamra, D., Agarwal, N., & Chaudhary, L. (2006). *Inhibition of ruminal methanogenesis by tropical plants containing secondary compounds*. Paper presented at the International Congress Series.
- KIGMOU, N., BEN BEY, A., & KALLOUM, S. (2020). *Traitement d'un colorant par filtration sur sable*. universite Ahmed Draia-ADRAR.
- Kora, A. J. (2020). Antibacterial and antioxidant activities of aqueous extract of soapnuts (*Sapindus mukorossi*). *CURRENT TRENDS IN BIOTECHNOLOGY AND PHARMACY*, 14(4), 388-395.
- Kuikel, A. (2022). *Natural antioxidants as a new food preservative*. Inland Norway University.
- Kunwar, R. M., Mahat, L., Acharya, R. P., & Bussmann, R. W. (2013). Medicinal plants, traditional medicine, markets and management in far-west Nepal. *Journal of ethnobiology and ethnomedicine*, 9(1), 1-10.
- Kuo, Y.-H., Huang, H.-C., Yang Kuo, L.-M., Hsu, Y.-W., Lee, K.-H., Chang, F.-R., & Wu, Y.-C. (2005). New dammarane-type saponins from the galls of *Sapindus mukorossi*. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(12), 4722-4727.
- Laitos, J. G., & Ruckriegle, H. (2012). The clean water act and the challenge of agricultural pollution. *Vt. L. Rev.*, 37, 1033.
- Laouche, E. Y., Boukersoul, A., & Ferhati, A. (2020). Etude de l'adsorption de triazacyclohexane.
- Lebeuf, M. (2009). La contamination du béluga de l'estuaire du saint-laurent par les polluants organiques persistants en revue. *Revue des Sciences de l'eau*, 22(2), 199-233.
- Lima, E. C., Royer, B., Vagheti, J. C., Simon, N. M., da Cunha, B. M., Pavan, F. A., . . . Airoidi, C. (2008). Application of brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*, 155(3), 536-550.
- Ling, Y., Zhang, Q., Zhong, W., Chen, M., Gong, H., He, S., . . . Song, L. (2020). Rapid identification and analysis of the major chemical constituents from the fruits of *Sapindus mukorossi* by HPLC-ESI-QTOF-MS/MS. *Natural product research*, 34(15), 2144-2150.
- Liu, J., Wang, L., Sun, C., Xi, B., Li, D., Chen, Z., . . . Jia, L. (2021). Global distribution of soapberries (*Sapindus L.*) habitats under current and future climate scenarios. *Scientific reports*, 11(1), 1-13.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37(8), 1215-1221.
- Lu, Z., Lei, Z., & Zafar, M. N. (2021). Synthesis and performance characterization of an efficient environmental-friendly *Sapindus mukorossi* saponins based hybrid coal dust suppressant. *Journal of Cleaner Production*, 306, 127261.
- Mahvi, A. (2008). Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5, 275-285.

## Références bibliographique

---

- Mangkoedihardjo, S. (2007). Phytotechnology integrity in environmental sanitation for sustainable development. *Journal of Applied Sciences Research*, 3(10), 1037-1044.
- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- Marston, A., & Hostettmann, K. (1985). Review article number 6: Plant molluscicides. *Phytochemistry*, 24(4), 639-652.
- Mateo-Sagasta, J. (iwmi), sara marjani zadeh (fao) and hugh turrall with contributions from jacob burke (formerly fao) the food and agriculture organization of the united nations rome, 2017 and the international water management institute on behalf of the water land and ecosystems research program colombo,.
- Mathew, S., & Abraham, T. E. (2006). In vitro antioxidant activity and scavenging effects of Cinnamomum verum leaf extract assayed by different methodologies. *Food and Chemical Toxicology*, 44(2), 198-206.
- Mezger, T. (2020). *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*: European Coatings.
- Michalak, I., & Chojnacka, K. (2008). The application of macroalga pithophora varia wille enriched with microelements by biosorption as biological feed supplement for livestock. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(7), 1178-1186.
- Milbury, P. E., & Richer, A. C. (2008). *Understanding the antioxidant controversy*: Praeger.
- Miliauskas, G., Venskutonis, P., & Van Beek, T. (2004). Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food chemistry*, 85(2), 231-237.
- Monié, A. (2021). *Lipolyse enzymatique de triglycérides pour la fabrication de matrices alimentaires dans le cadre d'une stratégie "clean-label"*. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., . . . Parajó, J. C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food chemistry*, 72(2), 145-171.
- Muhammad, M. T., & Khan, M. N. (2018). Eco-friendly, biodegradable natural surfactant (Acacia Concinna): An alternative to the synthetic surfactants. *Journal of Cleaner Production*, 188, 678-685.
- Müller, L. E., & Schiedeck, G. (2018). Physical properties of botanical surfactants. *Science of The Total Environment*, 610, 1133-1137.
- Muntaha, S.-T., & Khan, M. N. (2015). Natural surfactant extracted from Sapindus mukurossi as an eco-friendly alternate to synthetic surfactant—a dye surfactant interaction study. *Journal of Cleaner Production*, 93, 145-150.
- Munteanu, I. G., & Apetrei, C. (2021). Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(7), 3380.
- Muraleedharan, T., Iyengar, L., & Venkobachar, C. (1991). Biosorption: An attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Science*, 61(6), 379-385.
- Nantz, M. P., Rowe, C. A., Nieves Jr, C., & Percival, S. S. (2006). Immunity and antioxidant capacity in humans is enhanced by consumption of a dried, encapsulated fruit and vegetable juice concentrate. *The Journal of nutrition*, 136(10), 2606-2610.

## Références bibliographique

---

- Ngah, W. W., & Hanafiah, M. (2008). Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (hevea brasiliensis) leaves powder: Kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1168-1176.
- N'guessan, J., Zirihi, G., Kra, A., Kouakou, K., Djaman, A., & Guede-Guina, F. (2007). Free radical scavenging activity, flavonoid and phenolic contents of selected Ivorian plants. *International Journal of Natural and Applied Sciences*, 3(4), 425-429.
- Ofomaja, A. E., & Ho, Y.-S. (2007). Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. *Journal of hazardous materials*, 139(2), 356-362.
- Ofomaja, A., Naidoo, E., & Modise, S. (2009). Removal of copper (ii) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 909-917.
- Ofomaja, A., Naidoo, E., & Modise, S. (2010). Biosorption of copper (ii) and lead (ii) onto potassium hydroxide treated pine cone powder. *Journal of environmental management*, 91(8), 1674-1685.
- Ono, M., Oda, E., Tanaka, T., Iida, Y., Yamasaki, T., Masuoka, C., ... & Nohara, T. (2008). DPPH radical-scavenging effect on some constituents from the aerial parts of *Lippia triphylla*. *Journal of natural medicines*, 62, 101-106.
- Onuminya, T. O. (2017). The Intrafamilial Taxonomy of African Sapindaceae. *Journal of Scientific Research and Development*, 17(1), 34-39.
- Orwa, C., Mutua, A., Kindt, R., Jamnadass, R., & Simons, A. (2009). Agroforestry Database: a tree reference and selection guide. Version 4. *Agroforestry Database: a tree reference and selection guide. Version 4*.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Vegliò, F., & Toro, L. (2003). Heavy metal removal by olive pomace: Biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical engineering science*, 58(20), 4709-4717.
- Parejo, I., Viladomat, F., Bastida, J., Rosas-Romero, A., Saavedra, G., Murcia, M. A., . . . Codina, C. (2003). Investigation of Bolivian plant extracts for their radical scavenging activity and antioxidant activity. *Life Sciences*, 73(13), 1667-1681.
- Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
- Patriota, S. N., Francisco, W., Araújo, D. F., & Mulholland, D. S. (2020). Adsorption of copper and methylene blue on an agrowaste of *mauritia flexuosa*. *Journal of Environmental Engineering*, 146(6), 04020039.
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of hazardous materials*, 150(3), 703-712.
- Pham-Huy, L. A., He, H., & Pham-Huy, C. (2008). Free radicals, antioxidants in disease and health. *International journal of biomedical science: IJBS*, 4(2), 89.
- Pooja, R., Varsha, S., Aliya, M., Kumar, C., Damini, B., Divya, H., . . . Annapurneshwari, M. (2022). Phytochemical screening, GCMS, UV-vis and FTIR analysis of leaf methanolic extract of *Sapindus mukorossi* L. *International Journal of Progressive Research in Science and Engineering*, 3(05), 97-104.

## Références bibliographique

---

- Pradhan, A., & Bhattacharyya, A. (2017). Quest for an eco-friendly alternative surfactant: Surface and foam characteristics of natural surfactants. *Journal of Cleaner Production*, 150, 127-134.
- Pradhan, A., & Bhattacharyya, A. (2018). An alternative approach for determining critical micelle concentration: Dispersion of ink in foam. *Journal of Surfactants and Detergents*, 21(5), 745-750.
- Prasad, S. B. (2016). Acne vulgaris: A review on pathophysiology and treatment. *Asian J Pharm clin res*, 9(4), 54-59.
- Puisieux, F. (1983). *Agents de surface et émulsions: Technique et documentation* Lavoisier.
- Quan, Z., Meng-die, Q., Ying, K., Fang-fang, W., Ji-xu, Q., Zhi-rong, S., . . . Yong, L. (2018). Rapid identification of glycosides and aglycones in pericarp of *Sapindus mukorossi* Gaertn. Using UHPLC-LTQ Orbitrap MS. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 39(2), 224.
- Rai, S., Acharya-Siwakoti, E., Kafle, A., Devkota, H., & Bhattarai, A. (2021). Plant-Derived Saponins: A Review of Their Surfactant Properties and Applications. *Sci* 2021, 3, 44: s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published . . .
- Rand, B., Appleyard, S. P., & Yardim, M. F. (2012). *Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance* (Vol. 374): Springer Science & Business Media.
- Reetika, S., Kumari, N., & Nath, G. (2016). Antimicro-bial Efficacy of Callus and in Vitro Leaf Extracts of *Sapindus Mukorossi* Gaertn. Against Pathogenic Microbes. *MJ Phar*. 1 (2): 009. Citation: Reetika S, Kumari N and Nath G.(2016). *Antimicrobial Efficacy of Callus and in Vitro Leaf Extracts of Sapindus Mu-korossi* Gaertn. Against Pathogenic Microbes. *MJ Phar*, 1(2), 009.
- Ren, J., Meng, S., Lekka, C. E., & Kaxiras, E. (2008). Complexation of flavonoids with iron: structure and optical signatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(6), 1845-1850.
- Ribeiro, B. D., Alviano, D. S., Barreto, D. W., & Coelho, M. A. Z. (2013). Functional properties of saponins from sisal (*Agave sisalana*) and juá (*Ziziphus joazeiro*): critical micellar concentration, antioxidant and antimicrobial activities. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 736-743.
- Rothan, H. A., & Byrareddy, S. N. (2020). The epidemiology and pathogenesis of coronavirus disease (COVID-19) outbreak. *Journal of autoimmunity*, 109, 102433.
- Royer, B., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Calvete, T., & Bruns, R. E. (2010). Statistical design of experiments for optimization of batch adsorption conditions for removal of reactive red 194 textile dye from aqueous effluents. *Chemical Engineering Communications*, 197(5), 775-790.
- Saha, S., Walia, S., Kumar, J., Parmer, B. S., & Prasad, D. (2010). Synergistic/potential interaction between nematostatic constituents from *Azadirachta indica*, *Madhuca indica* and *Sapindus mukorossi*. *Archives of Phytopathology and Plant protection*, 43(4), 357-367.
- Salager, J.-L., & Choplin, L. (2008). Mousses Formation, formulation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*(J2200), J2200. 2201-J2200. 2214.

## Références bibliographique

---

- Salati, S., Papa, G., & Adani, F. (2011). Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. *Biotechnology advances*, 29(6), 913-922.
- Samanta, A., Ojha, K., Madal, A., & Sarkar, A. (2013). Extraction and characterization of an eco-friendly surfactant for its use in enhanced oil recovery. *J. Pet. Eng. Technol*, 3, 20-29.
- Sandeep, L., & Rajasree, S. (2017). Biosurfactant: pharmaceutical perspective. *J. Anal. Pharm. Res*, 4(00105), 10.15406.
- Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E. S., & Yucel, N. (2005). Adsorption of cd (ii), cu (ii) and ni (ii) ions by lemna minor l.: Effect of physicochemical environment. *Journal of hazardous materials*, 126(1-3), 96-104.
- Scherer, R., & Godoy, H. T. (2009). Antioxidant activity index (AAI) by the 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl method. *Food chemistry*, 112(3), 654-658.
- Schreiner, T. B., Dias, M. M., Barreiro, M. F., & Pinho, S. o. P. (2022). Saponins as Natural Emulsifiers for Nanoemulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(22), 6573-6590.
- Seddeq, H., & Aly, N. (2013). A. Marwa A, MH Elshakankery. *J. Ind. Text*, 43, 56-73.
- Selvaraj, A., Valliammai, A., Premika, M., Priya, A., Bhaskar, J. P., Krishnan, V., & Pandian, S. K. (2021). Sapindus mukorossi Gaertn. and its bioactive metabolite oleic acid impedes methicillin-resistant Staphylococcus aureus biofilm formation by down regulating adhesion genes expression. *Microbiological Research*, 242, 126601.
- Sengupta, A., & Basu, S. (1982). Chemical investigations of the Sapindus mukorossi seed oil. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 84(10), 411-415.
- Shah, N., Khan, M., & Nigussie, D. (2017). BMC Complementary Altern. *Med*, 17, 388.
- Sharma, A., Sati, S. C., Sati, O. P., Sati, M. D., Kothiyal, S. K., Semwal, D. K., & Mehta, A. (2013). A New Triterpenoid Saponin and Antimicrobial Activity of Ethanolic Extract from Sapindus mukorossi Gaertn. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Shebis, Y., Iluz, D., Kinel-Tahan, Y., Dubinsky, Z., & Yehoshua, Y. (2013). Natural antioxidants: function and sources.
- Shirsath, S., Pinjari, D., Gogate, P., Sonawane, S., & Pandit, A. (2013). Ultrasound assisted synthesis of doped tio2 nano-particles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(1), 277-286.
- Shiu, S.-T., Lew, W.-Z., Lee, S.-Y., Feng, S.-W., & Huang, H.-M. (2020). Effects of Sapindus mukorossi seed oil on proliferation, osteogenetic/odontogenetic differentiation and matrix vesicle secretion of human dental pulp mesenchymal stem cells. *Materials*, 13(18), 4063.
- Sidiqua, M. A., & Priya, V. (2021). Removal of yellow dye using composite binded adsorbent developed using natural clay and activated carbon from sapindus seed. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 33, 101965.
- Singh, P., Patil, Y., & Rale, V. (2019). Biosurfactant production: emerging trends and promising strategies. *Journal of applied microbiology*, 126(1), 2-13.

## Références bibliographique

---

- Singh, R., & Kumari, N. (2015). Comparative determination of phytochemicals and antioxidant activity from leaf and fruit of *Sapindus mukorossi* Gaertn.—A valuable medicinal tree. *Industrial Crops and Products*, 73, 1-8.
- Singh, R., & Kumari, N. (2020). *Sapindus mukorossi* Gaertn.: Rich Source of Antioxidants and Reducing agents. *Res. J. Chem. Environ*, 24, 38-46.
- Singh, R., & Sharma, B. (2019a). *Biotechnological advances, phytochemical analysis and ethnomedical implications of sapindus species* (Vol. 1): Springer.
- Singh, R., & Sharma, B. (2019b). Morphological Characteristics of *Sapindus* Species *Biotechnological Advances, Phytochemical Analysis and Ethnomedical Implications of Sapindus species* (pp. 5-15): Springer.
- Singh, R., Kumari, N., & Nath, G. (2016). Free radicals scavenging activity and antimicrobial potential of leaf and fruit extracts of *Sapindus mukorossi* Gaertn. against clinical pathogen. *Int J Phytomed*, 8(1), 22-28.
- Singla, V., Saini, S., Joshi, B., & Rana, A. (2012). Emulgel: A new platform for topical drug delivery. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(1), 485-498.
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Sinmisola, A., Oluwasesan, B. M., & Chukwuemeka, A. P. (2019). *Blighia sapida* KD Koenig: A review on its phytochemistry, pharmacological and nutritional properties. *Journal of ethnopharmacology*, 235, 446-459.
- Smith, M. L., Gandolfi, S., Coshall, P. M., & Rahman, P. K. (2020). Biosurfactants: a Covid-19 perspective. *Frontiers in Microbiology*, 11, 1341.
- Sochacki, M., & Vogt, O. (2022). Triterpenoid Saponins from Washnut (*Sapindus mukorossi* Gaertn.)—A Source of Natural Surfactants and Other Active Components. *Plants*, 11(18), 2355.
- Sparg, S., Light, M., & Van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *Journal of ethnopharmacology*, 94(2-3), 219-243.
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—a review. *Bioresource technology*, 99(14), 6017-6027.
- Suhagia, B., Rathod, I., & Sindhu, S. (2011). *Sapindus mukorossi* (Areetha): an overview. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2(8), 1905.
- Sultana, N., Huque, K., & Alimon, A. (2012). Effect of *Sapindus mukorossi* as herbal feed additive for ruminants. *Mal. J. Anim. Sci*, 15, 37-44.
- Sun, C., Wang, J., Duan, J., Zhao, G., Weng, X., & Jia, L. (2017). Association of fruit and seed traits of *Sapindus mukorossi* germplasm with environmental factors in southern China. *Forests*, 8(12), 491.
- Szakiel, A., Ruzkowski, D., & Janiszowska, W. (2005). Saponins in *Calendula officinalis* L.—structure, biosynthesis, transport and biological activity. *Phytochemistry Reviews*, 4(2), 151-158.
- Takhtajan, A., Crovello, T., & Cronquist, A. (1986). *Floristic Regions of the World.*(University of California Press: Berkeley, CA, USA).

## Références bibliographique

---

- Tapas, A. R., Sakarkar, D., & Kakde, R. (2008). Flavonoids as nutraceuticals: a review. *Tropical journal of Pharmaceutical research*, 7(3), 1089-1099.
- Tehrani-Bagha, A. R., & Holmberg, K. (2013). Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions. *Materials*, 6(2), 580-608.
- Thompson, A., Meah, D., Ahmed, N., Conniff-Jenkins, R., Chileshe, E., Phillips, C. O., . . . Row, P. E. (2013). Comparison of the antibacterial activity of essential oils and extracts of medicinal and culinary herbs to investigate potential new treatments for irritable bowel syndrome. *BMC complementary and alternative medicine*, 13(1), 1-19.
- Tiwari, P., Singh, D., & Singh, M. M. (2008). Anti-Trichomonas activity of Sapindus saponins, a candidate for development as microbicidal contraceptive. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 62(3), 526-534.
- Tmáková, L., Sekretár, S., & Schmidt, Š. (2016). Plant-derived surfactants as an alternative to synthetic surfactants: surface and antioxidant activities. *Chemical Papers*, 70(2), 188-196.
- Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12), 1584.
- Tsai, W.-T., Jiang, T.-J., Lin, Y.-Q., Zhang, X., Yeh, K.-S., & Tsai, C.-H. (2021). Fuel Properties of Torrefied Biomass from Sapindus Pericarp Extraction Residue under a Wide Range of Pyrolysis Conditions. *Energies*, 14(21), 7122.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Uddin, M. K., & Nasar, A. (2020). Walnut shell powder as a low-cost adsorbent for methylene blue dye: Isotherm, kinetics, thermodynamic, desorption and response surface methodology examinations. *Scientific reports*, 10(1), 1-13.
- Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S., & Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 53-60.
- Uddin, M., Rahman, M., Rukanuzzaman, M., & Islam, M. (2017). A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 7(6), 2831-2842.
- Ugwu, E. C., Gupta, B. S., Adebayo, A., & Martínez-Villegas, N. (2019). Removal of Cu, Cd, Pb and Zn from Contaminated Soil by Using Plant-Based Surfactants, Sapindus mukorossi L (Soapnut) and Acacia Concinna (Shikakai). *International Journal of Environmental Science and Development*, 10(6), 183-187.
- Upadhyay, A., & Singh, D. (2012). Pharmacological effects of Sapindus mukorossi. *Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*, 54, 273-280.
- Upadhyay, R., & Kale, D. (2001). Rheological and optical properties of polypropylène filled with synthetic silicates and calcium carbonate. *Journal of Polymer Research*, 8, 175-181.
- Vaghetti, J. C., Lima, E. C., Royer, B., Cardoso, N. F., Martins, B., & Calvete, T. (2009). Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 44(3), 615-644.
- Van Sam, H., Nanthavong, K., & Kessler, P. J. (2004). Trees of Laos and Vietnam: A field guide to 100 economically or ecologically important species. *Blumea-Biodiversity, Evolution and Biogeography of Plants*, 49(2-3), 201-349.

## Références bibliographique

---

- Velusamy, K., Periyasamy, S., Kumar, P. S., Jayaraj, T., Krishnasamy, R., Sindhu, J., ... & Vo, D. V. N. (2021). Analysis on the removal of emerging contaminant from aqueous solution using biochar derived from soap nut seeds. *Environmental Pollution*, 287, 117632.
- Vertuani, S., Angusti, A., & Manfredini, S. (2004). The antioxidants and pro-antioxidants network: an overview. *Current pharmaceutical design*, 10(14), 1677-1694.
- Vieira, R. H., & Volesky, B. (2000). Biosorption: A solution to pollution? *International microbiology*, 3(1), 17-24.
- Vinarov, Z., Radeva, D., Katev, V., Tcholakova, S., & Denkov, N. (2018). Solubilisation of hydrophobic drugs by saponins. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80(4), 709-718.
- Vincken, J., & Heng, L. (2007). A. de Groot, Gruppen H. *Phytochemistry*, 68, 275.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water research*, 41(18), 4017-4029.
- Voutquenne, L., Guinot, P., Thoison, O., Sevenet, T., & Lavaud, C. (2003). Oleanolic glycosides from *Pometia ridleyi*. *Phytochemistry*, 64(3), 781-789.
- Vuong, Q. V., Hirun, S., Roach, P. D., Bowyer, M. C., Phillips, P. A., & Scarlett, C. J. (2013). Effect of extraction conditions on total phenolic compounds and antioxidant activities of *Carica papaya* leaf aqueous extracts. *Journal of herbal medicine*, 3(3), 104-111.
- Wang, Q., Wang, Y., Tang, J., Yang, Z., Zhang, L., & Huang, X. (2022). New insights into the interactions between pb (ii) and fruit waste biosorbent. *Chemosphere*, 135048.
- Weston, L. A., & Mathesius, U. (2013). Flavonoids: their structure, biosynthesis and role in the rhizosphere, including allelopathy. *Journal of chemical ecology*, 39(2), 283-297.
- Wong, Y., Senan, M., & Atiqah, N. (2013). Removal of methylene blue and malachite green dye using different form of coconut fibre as absorbent. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 9, 172.
- Xu, D., Hu, M.-J., Wang, Y.-Q., & Cui, Y.-L. (2019). Antioxidant activities of quercetin and its complexes for medicinal application. *Molecules*, 24(6), 1123.
- Xu, Y., Gao, Y., Chen, Z., Zhao, G., Liu, J., Wang, X., . . . Jia, L. (2021). Metabolomics analysis of the soapberry (*Sapindus mukorossi* Gaertn.) pericarp during fruit development and ripening based on UHPLC-HRMS. *Scientific Reports*, 11(1), 11657.
- Yadav, S. K., Singh, D. K., & Sinha, S. (2013). Adsorption study of lead (ii) onto xanthated date palm trunk: Kinetics, isotherm and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 51(34-36), 6798-6807.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Yang, C.-H., Huang, Y.-C., Chen, Y.-F., & Chang, M.-H. (2010). Foam properties, detergent abilities and long-term preservative efficacy of the saponins from *Sapindus mukorossi*. *Journal of Food and Drug analysis*, 18(3), 7.
- Zediri, S. (2018). *Pollution des métaux lourds dans le sol de la ville de sétif*. Université laarbi tebessi tebessa.
- Zhan, L., Hu, J., Pang, L., Li, Y., & Shao, J. (2014). Light exposure reduced browning enzyme activity and accumulated total phenols in cauliflower heads during cool storage. *Postharvest Biology and Technology*, 88, 17-20.

## Références bibliographique

---

- Zhang, Q., Wei, X., Liu, J., Sun, D., Zhang, X., Zhang, C., & Liu, J. (2012). Effects of inorganic salts and polymers on the foam performance of 1-tetradecyl-3-methylimidazolium bromide aqueous solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(5), 613-621.
- Zikova, N. I., & Krivenchuk, P. (1970). Chemical study of flavonoids from the leaves of *Sapindus mukorossi* Gaerth. *Farmatsevtichnyi zhurnal*, 25(5), 43-45.
- Zlatic, N., Jakovljević, D., & Stanković, M. (2019). Temporal, plant part, and interpopulation variability of secondary metabolites and antioxidant activity of *Inula helenium* L. *Plants*, 8(6), 179.

# Annexe



## Annexes

	Les biphenyles, phenylpropanoïdes, tannins, acides organiques, terpenoïdes, et phytosterols	T., ROBERT A. et ANNELISE L., 2005. Plantes aromatiques : Epices, aromates, condiments, et huiles essentielles. Ed. Lavoisier. Paris. 522p.)	Dglycopyranoside,, Flavones Tri OH et OCH3 éthers. Flavonestetra OH et OCH3 éthers L'huile essentielle est composée de thymol, de carvacrol et de monoterpènes (alpha et bêta-pinènes, linalol)	(Roger et al., 2004)
--	---	--	---	----------------------

Le *Thymus* est représenté en Algérie par de nombreuses espèces qui ne se prêtent pas aisément à la détermination en raison de leur variabilité et leur tendance à s'hybrider facilement. L'*Origanum glandulosum* est une espèce endémique algéro-tunisienne, qui pousse spontanément dans les montagnes du Tell, à une altitude de 300 à 1600 m.

La répartition géographique des deux plantes est représentée dans le Tableau suivant

## Annexes

**Tableau 2 : Localisation principale de thym en algerie ( heni, 2016) et Section Origanum (LETSWAART, 1980)**

Espèce	Decouverte	Localisation	Espèces	Distribution de l'espèce
Thymus capitatus	Hoffman & link	Rare dans la region de Tlemcen.	- Origanum vulgare L.ssp. vulgare	- L'Europe, Iran, Inde et la Chine.
Thymus fantanesii	Boiss & reuter	Commune dans le tel endemique Est algerie- tunisie.	- Origanum vulgare L. ssp glandulosum (Desf.) Letswaart	- Algérie et la Tunisie.
Thymus comutatus	Battandier	Endemique Oran	- origanum vulgare L.ssp. gracile (Koch.) Letswaart	- L'Afghanistan, Iran, Turquie et l'ancien URSS.
Thymus numidicus	Poiret	Assez rare dans : Le sous secteur de l'atlas tellien . La grande et la petite kabylie De Skikda à la frontiere tunisienne Tell constantinois.	- origanum vulgare L.ssp . hirtum (Link.) Letswaart	- L'Albanie, Croatie, Grèce et la Turquie.
Thymus guyoni	Noé	Rare dans le sous secteur des hauts plateaux algerois, oranais et constantinois.	- Origanum vulgar L.ssp. viridulum (Martin-Donos) Nyman	- l'Afghanistan, Chine, Croatie, France, Grèce, Inde, Italie et le Pakistan.
Thymus lancéolatus	Desfontaine	Rare dans : Le secteur de l'atlas tellien (terni de Médéa Benchicao) et dans le sous secteur des hauts plateaux algerois, oranais (Tiaret) et constantinois .	- Origanum vilgar L. ssp. Virens (Hoffmannsegg et Link.) Letswaart	- Les Açores, iles de Baléares, iles de Canaries, Madère, Maroc, Portugal et l'Espagne.
Thymus pallidus	Coss	Tres rare dans le sous secteur de l'Atlas Sahranien et constantinois .		
Thymus hirtus	Willd	Commun sauf sur le littoral		
Thymus glandulosus	Lag	Tres rare dans le sous secteur des hauts plateaux algerois.		
Thymus algeriensis	Boiss et Reuter	Tres commun dans le sous secteur des hauts plateaux algerois, oranais.		
Thymus munbyanus	Boiss et Reuter	Endemique dans le seccteur nord algerien .		

## Annexes

L'étude des déchets de feuilles de Thymus et Origanum ainsi que ceux de pericarpes de Sapindus pour l'adsorption du MB n'a pas été mentionnée dans la littérature. Le MB a été choisi dans cette étude en raison de sa forte adsorption connue sur les solides.

### Annexe 2



Good quality soap nuts , Soapnut shells , Sapindus mukorossi

FOB Price: **Price can be negotiated**

Production Capacity: 20 Ton/Tons per Month

Payment Terms: US \$3.5 - 4.5 / Kilogram

Update Time: 2022-08-17

[Contact Supplier](#)

Accueil / Toutes les industries / Maison et jardin / C... Le produit a-t-il retenu votre attention ? Ajoutez-le à vos favoris pour le consulter ultérieurement le blanchisserie / Autres produits de lessive [Vous abon](#)



Vente chaude organique naturel noix de savon savon à lessive noix pour cheveux, peau et corps lavage bon prix mme KATHY + 84 896650714

FOB Référence Prix: [Obtenir le Dernier Prix](#)

**1,10 \$US - 3,00 \$US** / Kilogramme | 1000 Kilogramme/Kilogramme (Commande min.)

Avantages: Prix les plus bas des 90 jours [Réclamez maintenant >](#)

Qualité:   Kilogramme

Délai : ⌚

Quantity(Kilogramme)	1 - 2000	> 2000
Durée estimée (jours)	11	À négocier

Expédition : Fret maritime

[Agrandir l'image](#)

## Annexes

---

### Annexe 3 :

#### **Analyse microbiologique : Les milieux de culture**

PCA : La gélose glucosée à l'extrait de levure, appelée par les Anglo-Saxons "Plate Count Agar" ou PCA, est utilisée en bactériologie alimentaire pour le dénombrement des bactéries aérobies psychrotrophes, mésophiles dans le lait, les viandes, les produits à base de viande, les autres produits alimentaires, ainsi que pour l'analyse des produits pharmaceutiques, des produits cosmétiques et de leurs matières premières.

Sabouraud+chloramphénicol : La gélose de Sabouraud constitue un milieu classique pour la culture, l'isolement et l'identification des levures et des moisissures saprophytes ou pathogènes. Elle est recommandée essentiellement pour l'isolement des moisissures dans les prélèvements peu chargés en bactéries, les contrôles de stérilité des produits pharmaceutiques, cosmétiques ou alimentaires, la culture des moisissures en vue de réaliser leur identification.

TSA : La gélose Trypto-caséine soja (TSA) est un milieu universel convenant pour un large éventail d'emplois. Du fait de son excellente nutritivité, elle peut être utilisée, d'une part pour la culture et isolement des bactéries aérobies et anaérobies, d'autre part pour favoriser la croissance des germes particulièrement exigeants

Mueller-Hinton : La gélose de Mueller Hinton est reconnue par tous les experts comme étant le milieu de référence pour l'étude de la sensibilité des germes aux antibiotiques et aux sulfamides. Il constitue un excellent milieu de base pour la fabrication de géloses au sang.

