



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab - Blida
Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Chimie pour les Sciences de l'Environnement

*Bioremédiation des sols pollués par certains HAP par
des surfactants naturels extraits des fruits du Sapindus
mukorossi*

Présenté par :

M^{elle} : Salmi Houria

Proposé et dirigé par :

M^{me} : Hadj Ziane-Zafour. A

M^{me} : Youcefi .D

Octobre 2012

Dédicace

*Je désire dédier les fruits de cette longue attente aux être les plus chers à mon
cœur*

A mes parents qui m'ont guidé vers les voies de la réussite, que Dieu les gardes

A mon chère oncle Maamar et ses fils

Mon adorable et unique sœur Farida

Mes très chères frères Mohamed et Oussama

Touts mes cousins et cousines, toutes ma famille sans exception

A mes chères amies : Nassima, Teghrid, Faiza, Zola, Amina, Radia, Asmaa,

R. Zineb, S, Zineb, Akila, Soumai, Hanane, Karima, Lila

A tous la section de la chimie pour science de l'environnement « CSE »

A wahida Ismail et Sidaali

*A tous ceux qui m'aime de près ou de loin et surtout ceux qui m'ont toujours
soutenu dans ma vie et qui m'ont aidé dans ce travail*

Merci a tous...

Je vous aime

Dédicace

*Je désire dédier les fruits de cette longue attente
aux être les plus chers à mon cœur*

*A mes parents qui m'ont guidé vers les voies de
la réussite, que Dieu les gardes*

A mon chère oncle Maamar et ses fils

Mon adorable et unique sœur Farida

Mes très chères frères Mohamed et Oussama

*Touts mes cousins et cousines, toutes ma famille
sans exception*

*A mes chères amies : Nassima, Teghrif, Faiza,
Zola, Amina, Radia, Asmaa, R.Zineb, S, Zineb,
Akila, Soumai, Hanane, Karima, Lila*

*A touts la section de la chimie pour science de
l'environnement « CSE »*

A wahida Ismail et Sidaali



Remerciement

Tout d'abord, nous voulons remercier Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage et la volonté pour accomplir ce travail

« Merci ALLAH »

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à ma promotrice Mme Hadj Ziane.A, pour l'aide qu'elle m'a apporté, pour sa patience, son encouragement à finir ce travail

Aussi, j'adresse mes vifs remerciements à ma co-promotrice Mme Youcefi Djamila pour la richesse de ses idées, ainsi que ses qualités humaines, sa patience, et sa générosité.

Un grand merci aussi à l'ensemble des enseignants surtout Mme Zermane et M^{eur} chekane pour leur collaboration, les administrateurs ainsi que toute l'équipe de l'institut de chimie industrielle pour leur soutien durant mon cursus universitaire

Je tiens à remercier mes camarades du laboratoire du génie chimique pour leurs soutiens

Merci à vous Ismaïl

Merci à vous Sidaali

Enfin, je veux témoigner ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin afin de réaliser ce travail

SOMMAIRE

Introduction générale í1

PARTIE BIBIOGRAPHIQUE

Chapitre I : La pollution causée par les hydrocarbures

I.1. Généralités í í í í í í í .í í í í í í í í ...í í í í í í í í í í í í í í ..3

I.2. Les hydrocarbures dans les sols í ..3

I.3. La toxicité í ..5

I.4. Description de la sorption des HAP í ..6

I.4.1. Le partage linéaire í 6

I.4.2. Sorption non linéaire í 6

I.5. Mobilité et transport des HAP dans les sols í ..7

I.6. Dégradations biotiques et abiotiques des HAP dans les sols í í í í í í í í í í í ..8

I.6.1. La volatilisation í 8

I.6.2. La biodégradation í ..8

Chapitre 2 : les techniques de dépollution du sol

II.1. Les grandes catégories d'actions qui peuvent être menées í í í í í í í í í í í ..10

II.1.1. Les traitements sur site í ..10

II.1.2. Les traitements In situ í ..10

II.1.3. Les traitements Hors site í ..10

II.2. Méthodes de réhabilitation des sols pollués í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..10

II.2.1. Les procédés physiques í11

II.2.2. Les procédés thermiques í ..11

II.2.3. Les traitements chimiques í ..12

II.2.4. Les méthodes biologiques í í í ...í í í í í í13

II.3. la remédiation du sol par des surfactants í í í í í í í í ..í í í í í í í í í ..13

II.3.1. Définition í ..13

II.3.2. Applications	13
II.3.3. La concentration micellaire critique	14
II.3.4. Classification des agents tensio-actifs selon l'origine	14

Chapitre 3 : généralité sur *Sapindus mukorossi*

III.1. Historique et description	18
III.2. Composition du <i>Sapindus</i>	19
III.2.1. Les sources des saponines	19
III.2.2. La structure des saponines	19
III.2.3. Les Propriétés des saponines	20
III.2.4. Les saponines sont des biosurfactants nonioniques	21
III.3. Les biotensioactifs du fruit du <i>Sapindus mukorossi</i>	22
III.4. Toxicologie	23

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1. Sol	24
IV.1.1. localisation	24
IV.1.2. contamination du sol	25
IV.2. HAP étudiés	26
IV.3. préparation de la solution de tensioactif	27
IV.3.1. Date et lieu de récolte	27
IV.3.2. La méthode de préparation des extraits à froid et à chaud	27
IV.3.3. détermination de la concentration micellaire critique	28
IV.4. système statique : études en réacteurs discontinus	29
IV.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	29
IV.4.2. Efficacité du biosurfactant à solubiliser et remobiliser les HAP	29
IV.4.3. Cinétique de désorption des HAP	30
IV.4.4. Réalisation de l'isotherme de désorption	30
IV.4.5. Taux de contamination	32

IV.4.6. L'efficacité de différents extraits pour la remédiation	í í í í í í í í	32
IV.5. Effet du tensioactif sur la plantation des espèces végétales	í í í í í í í í í í í	33
IV.5.1. L'influence sur la germination des haricots	í í í í í í í í í í í í	.33
IV.5.2. L'influence sur la croissance des haricots	í í í í í í í í í í í í	33
Chapitre 5 : résultats et discussion		
V.1. Les résultats d'extraction	í í	34
V.1.1. Les résultats d'extraction à froid et à chaud	í í í í í í í í í í í í	.34
V.1.2. Les rendements d'extractions	í í í í í í í í í í í í í í í í í í	..34
V.3. Efficacité du biosurfactant à solubiliser et remobiliser les HAP	í í í í í í í í í	.35
V.4. Cinétique de désorption des HAP	í í	.36
V.5. Réalisation de l'isotherme de désorption	í í	.38
V.6. Incidence du taux de contamination sur la remobilisation	í í í í í í í í í í í í	..40
V.7 : L'efficacité de différents extraits pour la remédiation	í í í í í í í í í í í í í í í í í	.40
V.8. Effet de tensioactif sur la plantation des haricots : expérience sur la fertilisation de saponine	í í	41
V.8.1. L'influence sur la germination des haricots	í í í í í í í í í í í í í í í í í	41
V.8.2. L'influence sur la croissance des haricots	í í í	41
CONCLUSION GENERALE	í í	43
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES		
ANNEXES		

ANT : l'anthracène

NAP : naphthalène

TA : tensioactif

CMC : la concentration micellaire critique

HPLC : Chromatographie Liquide à Haute Performance.

C₀ : la concentration initiale

C_r : la concentration résiduelle

IARC : l'agence internationale pour la recherche sur le cancer

Q_{dés} : la quantité désorbée

MO : matière organique

pH : potentiel hydrogène

L_{Tige} : longueur de tiges

L_f = longueur des feuilles

m_{EXT} : la masse de l'extrait

m₀ : la masse initiale

R : le rendement

PTFE : polytetra fluor éthylène

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier la remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) modèles (anthracène, naphthalène) présents dans un sol contaminé. Le tensioactif utilisé pour cette étude est naturel « Sapindus mukorossi ».

Le choix de cette plante vue de sa source naturelle, sa disponibilité, sa biodégradabilité, sa non toxicité et du point de vue économique, elle n'est pas coûteuse.

Pour les plantes. Les rendements d'extraction à chaud sont meilleurs que celui à froid (60.6% ,58%)

La première partie nous a permis de caractériser le biotensioactif, en déterminant la concentration micellaire critique par la méthode de turbidité.

La deuxième partie s'est intéressée à l'efficacité du biotensioactif à solubiliser et remobiliser les HAP. Les études en système batch montre une solubilisation de 79% de l'anthracène pendant 5heures ; ainsi pour la cinétique de désorption, on aura un taux de remobilisation de 40% pour le N1 pendant 4heures et 35.6% pendant 5heures pour L'horizon 2

L'isotherme trouvée est de type S. Il est possible de décrire la sorption avec Le modèle de Freundlich pour N1 du sol et de Langmuir pour le N2.

Notre résultat montre que 3 lavages successifs du sol avec l'extrait de 5g.L⁻¹ de Sapindus peut éliminer l'ANT d'un sol contaminé avec 50 µg .g⁻¹ où on aura un taux de remobilisation de 99.99%, ce qui confirme la capacité du ce tensioactif pour la remédiation du sol.

L'étude de l'incidence du taux de contamination sur la remobilisation de l'ANT montre que dans les conditions expérimentales choisies, la quantité de HAP remobilisée augmente avec le taux de contamination du sol jusqu'à saturation des micelles du biotensioactif.

Le travail a été complété par l'étude de l'influence de tensioactif sur la germination et la croissance des haricots ; les résultats montrent que ce tensioactif n'a pas des effets néfastes pour la plante et fertilise le sol.

A la fin de cette conclusion, nous proposons de poursuivre ce travail en s'intéressant particulièrement à :

- L'étude de la remobilisation des HAP en système dynamique ; celui-ci reste le système le plus proche de la nature.
- L'étude de la remobilisation d'un sol contaminé naturellement.
- Étudier la remobilisation d'autre HAP
- Étudier la capacité de ce tensioactif de remobiliser des différents types de sols
- Étudier différents paramètres influençant la remédiation telle que l'effet de la matière organique, effet de pH

V.1. Les résultats d'extraction

V.1.1. Les résultats d'extraction à froid et à chaud

Tableau V.1 : Caractéristiques des différents extraits bruts préparés à partir des fruits de *Sapindus mukorossi*

Extraction	Aqueuse à froid	Aqueuse à chaud
Aspect	Limpide	Limpide
Couleur	orange foncé	orange foncé
Goût	Amer	Amer

V.1.2. Les rendements d'extractions

Tableau V.2 : Les valeurs d'extractive des fruits (rendement)

	Extrait à l'eau chaud(g)	Extrait à l'eau froid(g)
m_{EXT}	6,08	5,87
m_0	10	10
$R(\%)$	60,8	58,7

Les rendements de l'extraction à chaud supérieur de celle obtenue à froid dû à l'effet positif de la chaleur .

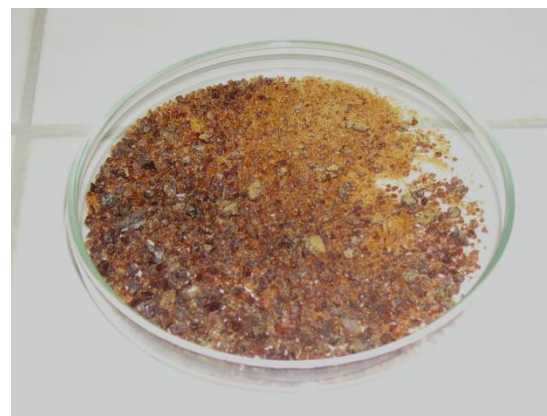
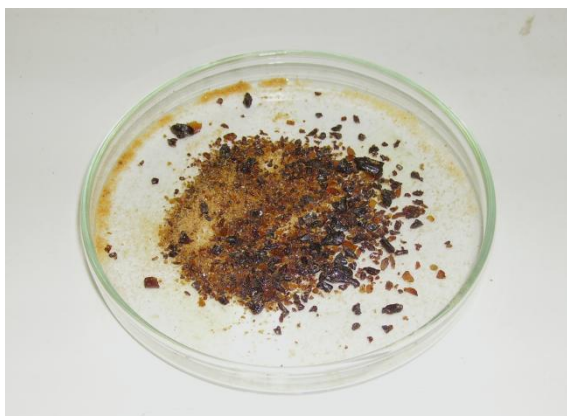


Figure V.2 : aspect de l'extrait à l'eau froide **figure V.I : aspect de l'extrait à l'eau chaude**

V.2. Détermination de la concentration micellaire critique

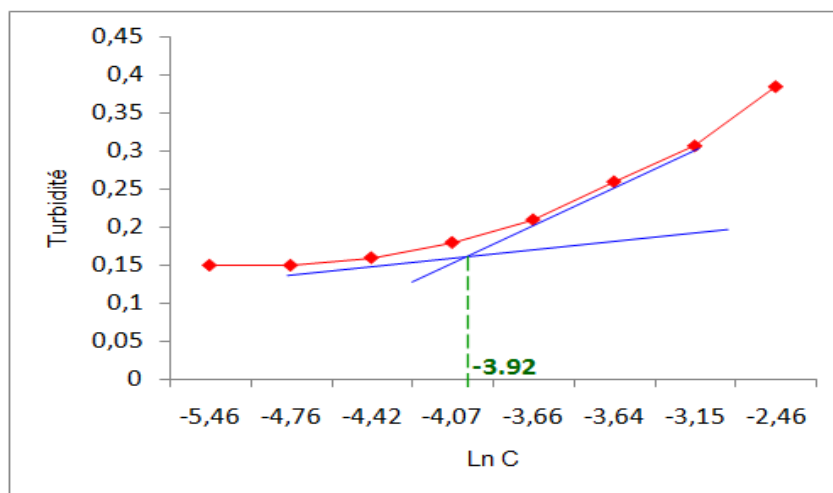


Figure V.3 : L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de l'extrait à l'eau brut

La CMC obtenue pour l'extrait à l'eau brut est de **0.0198 g.L⁻¹**

La plupart des biosurfactants ont des CMC faibles et nombre de agrégation supérieur aux surfactants synthétiques : leur efficacité est donc meilleure. Les CMC obtenues pour les biosurfactants varient en général de 1 à 200 mg.L⁻¹.

Une solution aqueuse de 0.5% des saponines du fruit du *Sapindus mukorossi* diminue la tension superficielle de l'eau de 72mN/m jusqu'à 51.7 mN/m, [50]

V.3. Efficacité du biosurfactant à solubiliser et remobiliser les HAP

La solubilité de l'ANT comme montre la figure ci-après augmente au cours de temps où l'équilibre de solubilisation est obtenu après 3 heures de contact entre HAP et solution tensioactive, à partir de 3heures la solubilité commence à être constante, on aura une saturation de tensioactif.

Le polluant le moins hydrophobe est solubilisé facilement par le tensioactif ce qui facilite son élimination. [43]

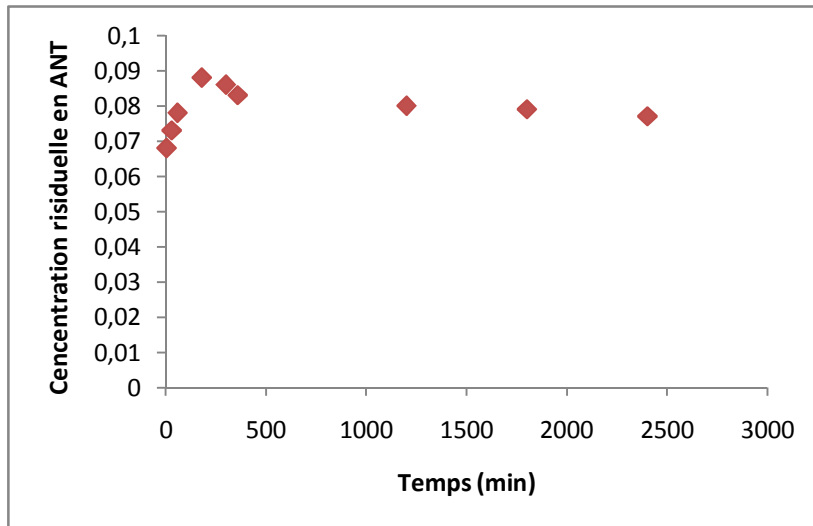


Figure V.4 : cinétique de solubilisation de l'anthracène en présence de biosurfactant

V.4. Cinétique de désorption des HAP

Une étude cinétique préalable a été réalisée afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un pseudo-équilibre pour chacun des deux horizons.

Pour l'horizon 1 le biosurfactant désorbe rapidement le polluant ; un pseudo-équilibre est atteint à partir de **4 heures** par contre **5 heures** pour l'horizon 2

Comme montrent les figures ci-après 40% de l'ANT est remobilisé par l'horizon 1 et 35,7% pour l'horizon 2 mais pendant 5 heures peut être à cause de la variation de la composition du sol (la composition en minéraux qui influe sur la dureté du mélange sol-solution TA), pour cette raison l'efficacité de TA diminue avec une augmentation de temps de solubilisation du polluant. Ces hypothèses rejoignent celles de différents auteurs : suivant la composition en minéraux, la sorption et la désorption varie. [65]. toutes ces observations montrent que les mécanismes de sorption-désorption mis en jeu dépendent de différents facteurs, comme le type de sol, le tensioactif en lui-même et sa concentration.

Pour le naphthalène, on obtient des résultats négatifs car notre sol ne sorbe pas le polluant à cause de la forte volatilité du NAP et donc pas de désorption aussi. Le travail a été effectué au mois de juillet 2012 où la température ambiante a dépassé 40°C et le NAP se sublime. Les mêmes résultats sont obtenus pour les restes des essais de désorption.

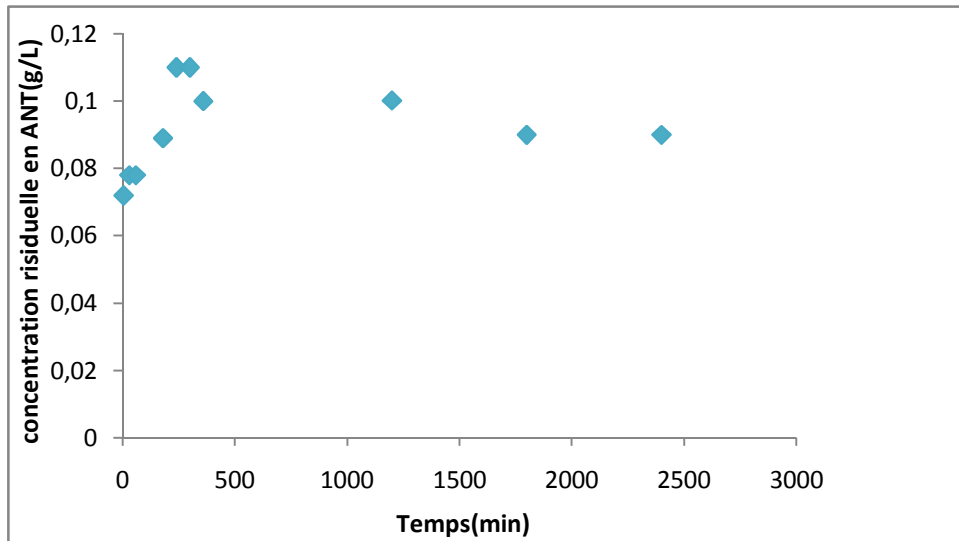


Figure V.5 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 1 du sol

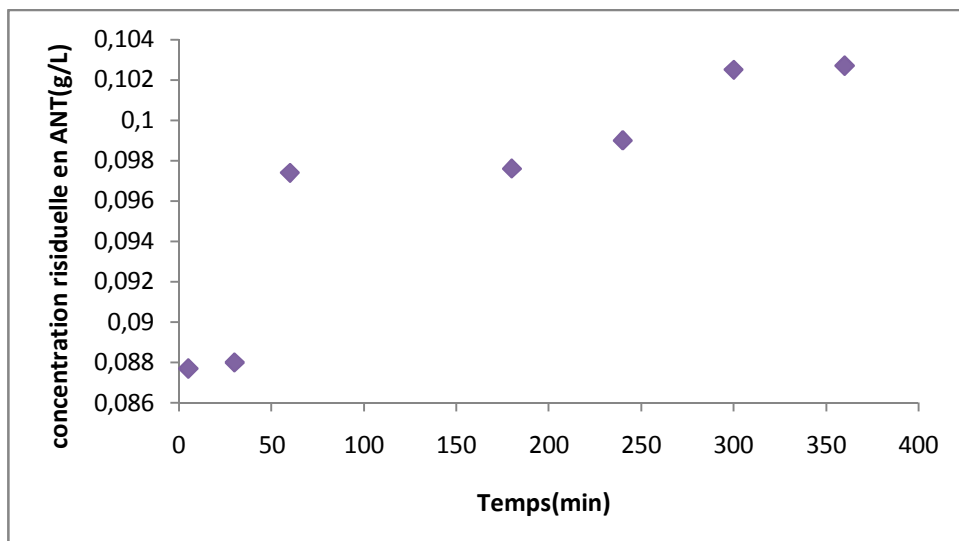


Figure V.6 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 2 du sol

V.5. Réalisation de l'isotherme de désorption

La figure V.5 représente la quantité désorbée en fonction de la concentration résiduelle de l'ANT en solution. Nous observons que les deux horizons désorbent le polluant de façon similaire. L'isotherme est de **type S** pour les deux niveaux et ces résultats sont conformes avec la revue bibliographique qui reporte principalement deux formes d'isothermes pour l'adsorption des biotensioactifs : Une forme S et une forme C. [34]

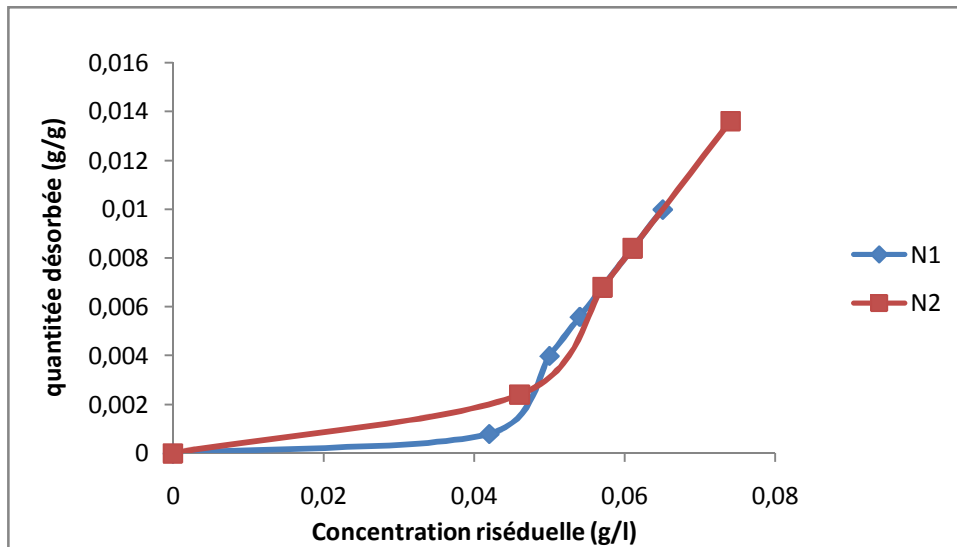


Figure V.7: Isothermes de désorption de l'ANT sur les deux niveaux du sol

On réalise trois lavages successifs de sol et pour différentes concentrations de TA.

Pour le N1 et concentration de 0.5g/l on a une élimination de 30.3% de l'ANT et 28.51% pour le N2 ; pour 1g/l de TA, on a une élimination de 46% et 39.22% respectivement pour N1 et N2 .Des taux de mobilisation de 91.69% et 83.25% sont obtenus respectivement pour les deux horizons.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de TA de 5g/l ou le taux de réduction est **99.97%** pour le N1 et **99.96%** pour N2 ; donc 5g/l de TA et 3 lavages est suffisante pour dépolluer le sol. On constate aussi qu'à chaque fois que la concentration en TA augmente son efficacité pour la remédiation est meilleure.

A-Isotherme de type Langmuir :

La valeur de coefficient de corrélation (R^2) trouvée pour le N2 de sol montre que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Langmuir ; dans ce cas l'adsorption est en monocouche, localisée et n'autorise pas la fixation de d'autres solutés sur un site déjà occupé.

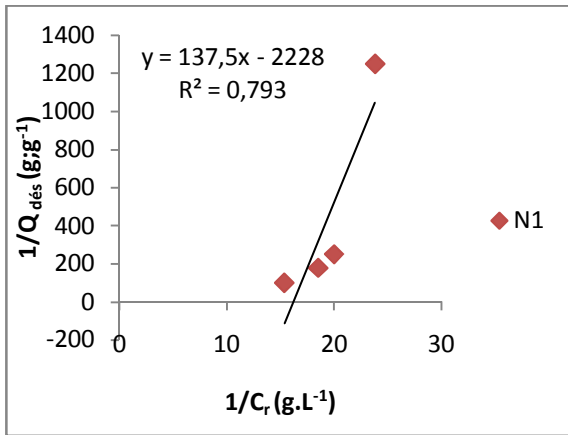


Figure V.8 : isotherme de Langmuir pour la désorption de l'ANT sur le N1

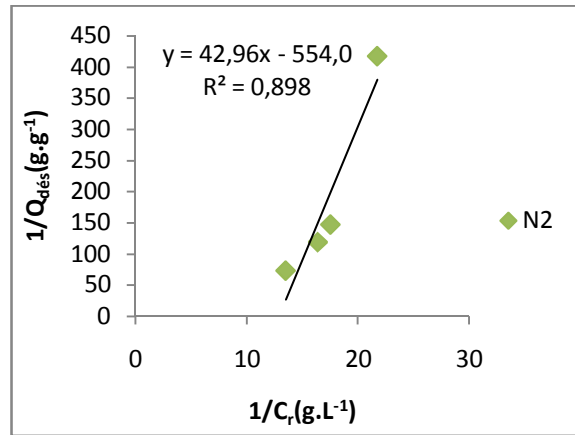


Figure V.9 : isotherme de Langmuir pour la désorption de l'ANT sur le N2

A-Isotherme de type Freundlich :

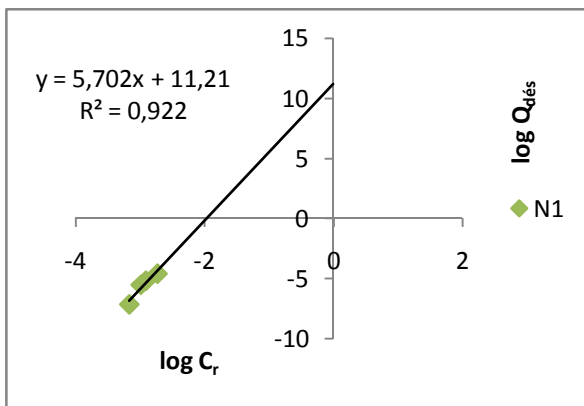


Figure V.10 : isotherme de Freundlich pour la désorption de l'ANT sur le N1

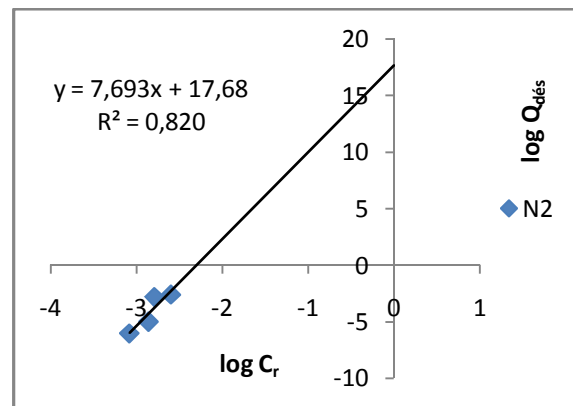


Figure V.11 : isotherme de Freundlich pour la désorption de l'ANT sur le N2

La valeur de coefficient de corrélation (R^2) trouvé pour le N1 de sol est bien ajustée par le modèle de Freundlich. On plus $1/n > 1$ et égale à 5.702 donc l'isotherme est de type S ce qui confirme notre résultats.

V.6. Incidence du taux de contamination sur la remobilisation

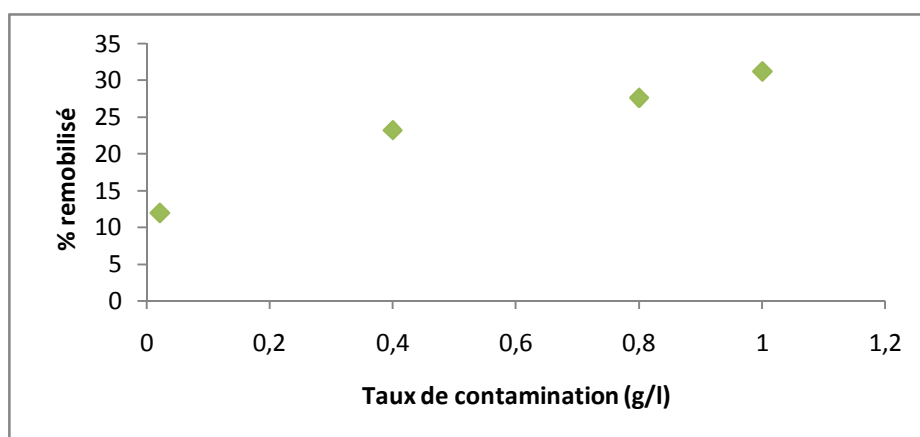


Figure V.10 : pourcentage de remobilisation de l'ANT en fonction du taux de contamination du sol

Le but de cette partie est l'étude de l'influence du taux de contamination sur le pouvoir mobilisant de TA. Les résultats montrent que plus le sol est contaminé plus sa remobilisation avec le TA est efficace jusqu'à la saturation des micelles de TA.

La figure V.10 représente le pourcentage de la quantité remobilisée en fonction du taux de contamination du sol. Plus le sol est contaminé et plus la fraction de HAP solubilisée augmente.

V.7 : L'efficacité de différents extraits pour la remédiation

Tableau V.3 : les résultats de désorption de l'ANT pour les différents extraits de Sapindus

L'extrait	Extrait à froid	Extrait à chaud	Poudre + l'eau distillée	Poudre + l'eau de robinet
C_r (g/L)	0.098	0.11	0.089	0.084
$Q_{dés}$ (%)	32.65	40	25.84	21.42

A partir des résultats, on constate que l'extrait à l'eau chaude est le plus efficace pour la remobilisation de l'ANT. La décoction de la poudre de Sapindus permet de ressortir les matières actives de fruit (éclatement des cellules riches en saponine) et donc plus d'activité, plus de solubilisation des molécules hydrophobes. L'extrait à l'eau froide est moins efficace car moins de matières actives qui sortent de fruit et donc une faible remobilisation.

Pour la poudre de Sapindus seule avec l'eau on a une faible capacité de dépolluer le sol car la quantité de saponines qui sort n'est pas suffisante pour remobiliser une grande partie de polluant.

V.8. Effet de tensioactif sur la plantation des haricots : expérience sur la fertilisation de saponine

V.8.1. L'influence sur la germination des haricots



Figure V.11 : la germination des haricots avec l'eau (à gauche) et avec le TA (à droite)

On remarque que 9 grains de haricots sont germés parmi les dix grains pour les boîtes qui sont avec le TA et 8 grains pour celle de l'eau. Donc ce TA n'est pas nocif pour les plantes ; les constituants de Sapindus sont efficaces pour la germination de l'haricot.

V.8.2. L'influence sur la croissance des haricots



Figure V.12 : les pots des sols dépollués avec l'eau (à gauche) et avec le TA (à droite)



Figure V.13 : les pots des sols normaux avec l'eau (a droite) et avec le TA (a gauche)

Pour les sols dépollués comme montre la figure V.10 la plante en eau qui a la plus longue tige par rapport celle de TA.

Pour les sols normaux, la croissance de haricots de TA est rapide, en plus les tiges sont longues et les feuilles sont larges par rapport à celle de l'eau.

Donc notre TA est efficace pour la germination et la croissance des plantes car il est riche en minéraux et en matières organiques. C'est un fertilisant (la structure des saponines contient des sucres et une partie aglycone).

I.1. Généralités

Les HAP sont des composés organiques aromatiques hydrophobes fréquemment retrouvés dans l'environnement. Ce sont des sous-produits issus de la combustion incomplète de la matière organique [1]. Les HAP sont constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène formant au moins deux anneaux aromatiques condensés [2] [3].

Les HAP sont émis dans l'environnement par trois processus : la diagenèse, la combustion et la pyrolyse de matières carbonées ou par biogenèse. Ces processus sont généralement regroupés en deux sources principales : les sources naturelles et les sources anthropiques.

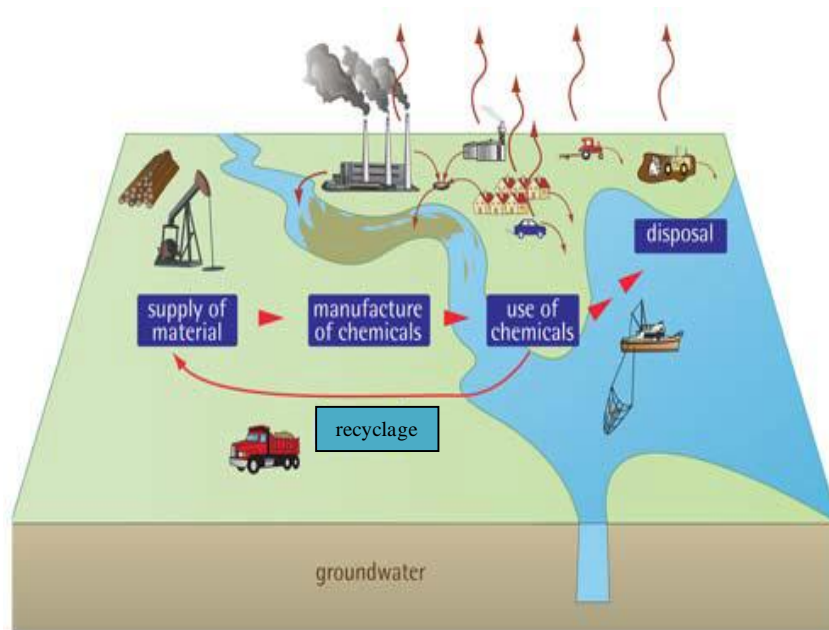


Figure I.1. Diagramme de transfert des HAP en environnement. Source: www.sepa.org.uk

Le fluorène, le phénanthrène et l'acénaphène, font partie des HAP majoritaires émis dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire des émissions diesel. Le fluoranthène et le pyrène font partie des HAP les plus répandus dans l'environnement [4] .et sont répertoriés dans la liste de l'USEPA. Le fluoranthène est un des HAP recherchés dans les eaux en France. Sa concentration dans les eaux destinées à la consommation humaine ne doit pas dépasser 0,1 g.L⁻¹.

I.2. Les hydrocarbures dans les sols

Les concentrations en HAP d'origine naturelle varient de 1 à 10 g de HAP individuel par kg de sol [5]. et celles liées aux sources anthropiques augmentent avec l'impact des industries, du trafic routier ou avec le chauffage domestique [5] [6] .

Sur des sols issus du bassin parisien révèle que le fluoranthène et le pyrène sont des HAP majoritairement retrouvés dans les sols, suite à des dépôts urbains. Les benzo [b+j+K] fluoranthène sont également retrouvés dans les sols le plus souvent [5]. Cependant, comme le montre le Tableau I.1, les HAP majoritaires varient avec le type d'exploitation industrielle du site, en concentration ou en espèces majoritaires. Le schéma ci-après illustre les cibles et voies d'exposition aux HAP.

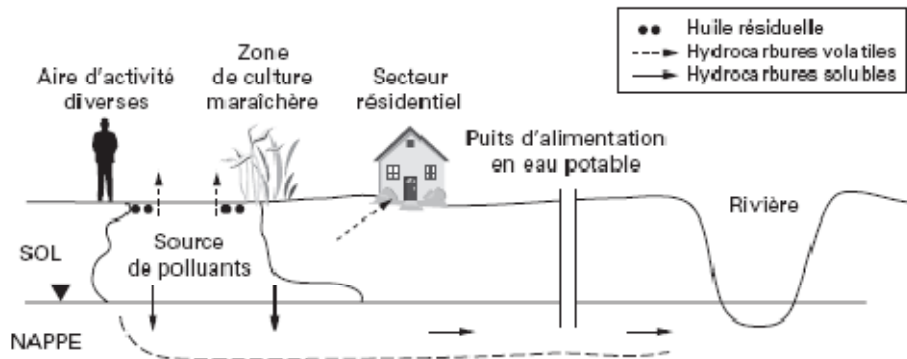


Figure I.2 : Description schématique des cibles et des voies d'exposition aux hydrocarbures dans les sols

Le tableau ci-après illustre les Concentration des HAP (mg.kg^{-1} de sol) dans les sols contaminés (en Europe)

Tableau I.1: Concentration des HAP (mg.kg^{-1} de sol) dans les sols contaminés [7] .

HAP (mg.kg^{-1} de sol)	Sites				
	Production de créosote	Stockage de bois	Usine à gaz	Pétrochimique	Usine à gaz (COGEMA)
Naphtalène	1131	3925	/	186	/
Acénaphthalène	33	49	/	/	28
Acénaphthène	/	1368	2	43	2
Fluorène	650	1792	225	87	4
Phénanthrène	1595	4434	379	156	51
Anthracène	334	3307	156	53	58
Fluoranthène	682	1629	2174	137	195
Pyrène	642	1303	491	99	173
Chrysène	614	481	345	/	52
Benzo[a]pyrène	/	171	317	33	88
Benzo[b,k]fluoranthène	/	2271	498	/	99
Dibenzo[a,h]anthracène	/	192	2451	12	/
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	/	120	207	/	46
Ó HAP	5863	70633	7331	821	974

I.3.Toxicité

L'Homme est exposé aux HAP par l'ingestion de denrées alimentaires (légumes, viandes grillées). L'alimentation est la source majoritaire d'exposition aux HAP pour les non fumeurs (70 % de l'exposition) [8]. Des études menées dans différents pays ont montré que la quantité de HAP ingérée variait de 1,2 à 5 g.jour⁻¹. Par comparaison, la fumée de cigarette ajoute 2 à 5 g.jour⁻¹ pour une consommation d'un paquet. jour⁻¹.

Les HAP peuvent s'accumuler dans une grande variété d'organismes. Des facteurs de bioconcentration (FBC) compris entre 4 et 7800 ont été signalés pour divers HAP dans des algues unicellulaires [9]. La vitesse d'élimination chez les invertébrés aquatiques est beaucoup plus faible que le taux d'absorption [10], ce qui explique la longue demi-vie des HAP chez ces derniers.

L'IARC indique que les HAP les plus potentiellement carcinogènes sont les benzofluoranthènes, le benzo[a]pyrène, Le benzo[a]anthracène, le dibenzo [a, h] anthracène et l'indéno [1, 2,3-cd] pyrène.

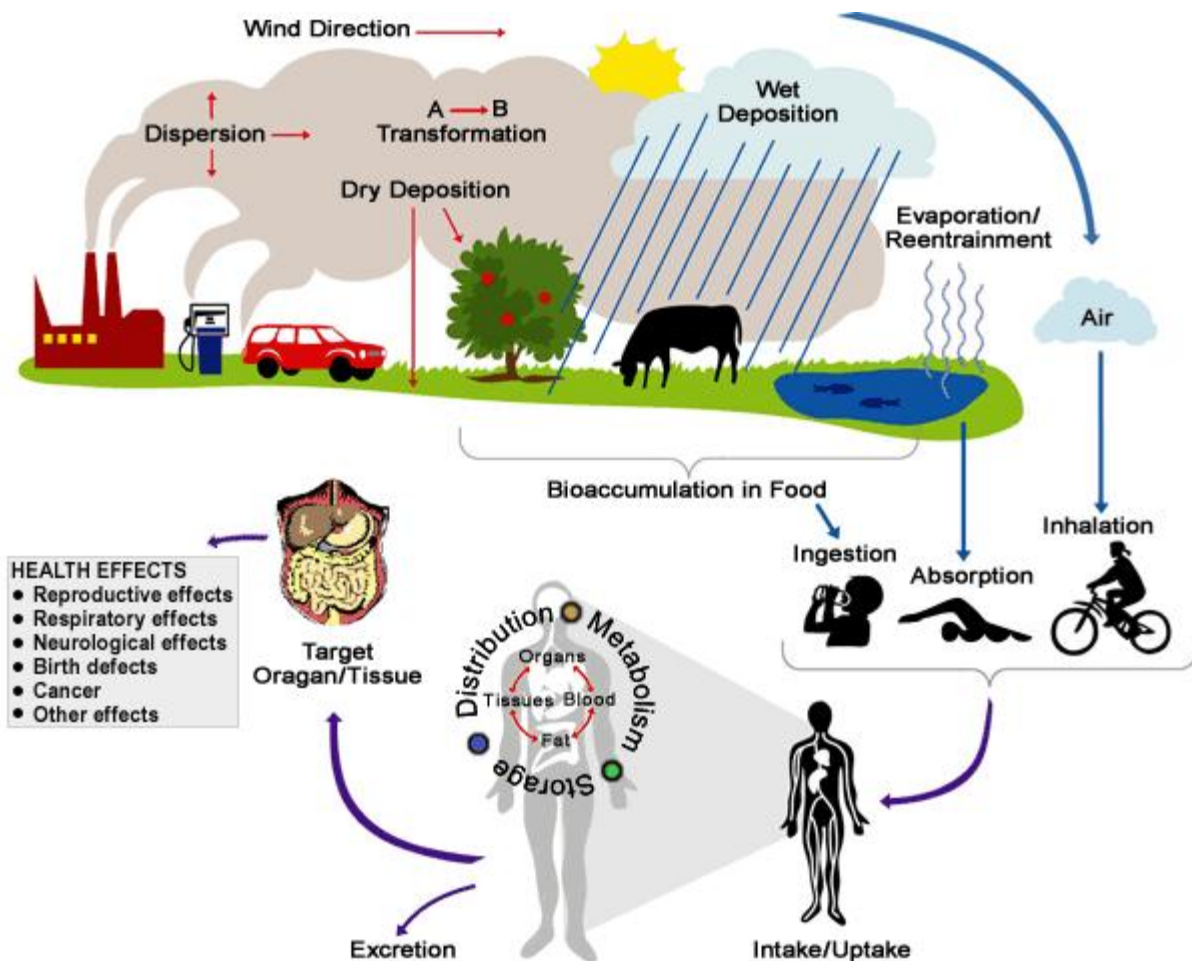


Figure I.3. Les risques des contaminants sur l'écosystème

Source : <http://www.in.gov/idem/risk/>

I.4. Description de la sorption des HAP

I.4.1. sorption linéaire

Par définition, la sorption est un processus au cours duquel les solutés, ici les HAP, s'accumulent aux surfaces ou aux interfaces (cas de l'adsorption) du sol ou se partagent entre les interfaces (cas de la dissolution) [11]. Par conséquent, le devenir des HAP dans l'environnement dépend fortement de sa capacité à se sorber et à se désorber.

Pour les molécules organiques non ioniques, la matière organique est le sorbant principal des sols [12] [5] [11]. L'adsorption se déroule en deux étapes : une première phase rapide et le plus souvent réversible, suivie d'une période de sorption lente se déroulant sur plusieurs semaines, mois ou années [13] [14]. La phase de sorption rapide correspondrait à une adsorption sur des sites de surface de macromolécules organiques, alors que la deuxième serait liée à une diffusion progressive des HAP dans les sites tridimensionnels internes (et donc peu accessibles) de la MO [15] [16].

Les premières recherches portant sur la sorption des composés organiques hydrophobes (COH) décrivaient un partage linéaire des HAP entre l'eau et la MO des sols [17], selon un processus réversible, pour des concentrations en COH inférieures à la moitié de leur solubilité dans l'eau. Le modèle de partage linéaire considère la MO des sols comme une phase de type gel et amorphe, et qu'il n'y a pas de limitation du nombre de sites offerts à la sorption lorsque la concentration en soluté augmente.

Cependant, il est nécessaire de prendre en compte les argiles contenues dans les sols. En effet, ces dernières, lorsqu'elles sont en quantité suffisante et que la MO des sols est inférieure à 6 %, affectent la sorption des HAP [18] [11].

I.4.2. Sorption non linéaire

Bien que la plupart des auteurs décrivent la sorption des HAP suivant un modèle linéaire, de nombreuses études ont mis en évidence des sorptions non linéaires sur les sols riches en MO. Des isothermes de type Freundlich (**Equation I.1**) sont alors largement utilisées pour décrire les phénomènes de sorption. [16] [19] [20] [11]

$$S = K_f C_r^{1/n} \quad (\text{Équation I.1})$$

Le paramètre K_f est la constante de Freundlich (mol.kg^{-1}), et n est la constante caractérisant l'affinité d'adsorption du sol.

Les isothermes de sorption non linéaires dépendent des propriétés des sols ainsi que des caractéristiques physico-chimiques et de la concentration des COH [19] [11].

Des études portant sur la sorption non linéaire des HAP mettent toutes en cause les propriétés du sol, donc la structure et le type de la MO. De récentes études sur la MO des sols permettent l'émergence d'un nouveau concept : la SOM serait constituée de deux catégories de MO ; une partie condensée et une autre dite extensible, ces deux catégories de MO ayant des propriétés de sorption différentes. Dans le cas d'une structure condensée en carbone, il est possible d'avoir une combinaison de comportement linéaire et non linéaire [12] [11].

Les isothermes de Freundlich décrivant les phénomènes de sorption non linéaire ont des paramètres " n " inférieurs à l'unité. Une étude avec du phénanthrène et différents types de sorbants ont réalisé [21]. Ceux riches en constituants aromatiques (lignine ou AH) fournissent des valeurs de 0,67 et de 0,65 respectivement. Les échantillons dont la portion aliphatique prédomine fournissent des valeurs de " n " variant de 0,72 à 0,89, suggérant que le mécanisme de sorption entre ces deux types de MO peut différer. A travers ces résultats, les auteurs rapprochent la sorption des HAP aux domaines aliphatiques à celle observée sur la MO condensée. Ceci rejoint les résultats obtenus, qui expliquent que le non linéarité augmente avec la densité de la MO. [22]

I.5. Mobilité et transport des HAP dans les sols

Bien que les HAP soient fortement sorbés aux couches superficielles riches en MO, ils sont également retrouvés dans les couches plus profondes du sol, caractéristique d'un phénomène de lessivage [23] [5]. Le partage des HAP entre le sol, l'eau du sol et la matière organique dissoute (MOD) est crucial pour observer le lessivage. Différents paramètres peuvent influencer sur la sorption et donc la mobilité des HAP. La qualité de la MOD et les propriétés des solutions comme le pH ou sa composition ionique sont plus importants pour les associations HAP-MOD que pour les associations HAP-MO du sol [5]. En effet, dans le premier cas, les associations dépendent de la polarité, de la taille et de la configuration des molécules ainsi que de la composition chimique des molécules support. Il a été montré que les molécules de plus forte masse molaire contenant des domaines non polaires (AH) ont une plus grande capacité de liaisons avec les COH que les AF plus polaires.

Des études en colonnes de sols contenant à la fois des sols riches et pauvres en carbone, révèlent que la présence de MOD peut également réduire la mobilité des HAP du fait de la sorption de celle-ci au sol (co-sorption de HAP [24]).

L'influence de la matière organique naturelle (MON) n'est pas la même suivant le HAP considéré et varie avec le taux de carbone du milieu. En effet, la MON facilite le transport et la désorption des HAP dans des sédiments pauvres en carbone. Il semblerait que le matériel humique dérivant des sols soit plus efficace que celui issu du milieu aquatique. De plus, ces auteurs indiquent que l'effet est plus évident pour les HAP les plus hydrophobes [25] .

I.6. Dégradations biotiques et abiotiques des HAP dans les sols

Les HAP une fois sorbés au sol peuvent subir des dégradations abiotiques (volatilisation, hydrolyse ou réactions photochimiques) et des transformations biotiques liées aux micro-organismes des sols. L'hydrolyse et les réactions photochimiques sont négligeables devant le processus de volatilisation

I.6.1. La volatilisation

La volatilisation peut être un important phénomène de perte de HAP, particulièrement pour ceux de faibles masses. Différents paramètres influent sur la volatilisation, l'humidité du sol et la température ont une influence indirecte sur les taux de volatilisation du fluoranthène via l'évaporation de l'eau du sol [26] .

Le taux de volatilisation dépend également du HAP sorbé au sol [5] .

I.6.2. La biodégradation

Le métabolisme microbien est le processus majeur de dégradation des HAP dans les sols [25] .

Le **Tableau I.2** récapitule les demi-vies de plusieurs HAP dans les sols. Les valeurs varient suivant les auteurs, mais dans tous les cas, les demi-vies de biodégradation des HAP de plus de quatre cycles augmentent considérablement (> 20 jours à des centaines de jours).

En effet, la biodégradabilité est fonction du coefficient de partage octanol/eau : plus il est important et moins le composé sera biodégradable [28] . Cependant les HAP de plus de cinq cycles peuvent être co-métabolisés [29] [7] [30] . La co-métabolisation se fait avec un HAP plus léger.

Tableau I.2 : Demi-vies des HAP par biodégradation dans le sol [9]

HAP	Demi-vie
Fluorène	32 à 60 jours
Phénanthrène	2,5 à 210 jours
Anthracène	170 jours à 8 ans
Fluoranthène	268 jours à 377 jours
Pyrène	199 à 260 jours
Benzo[a]pyrène	0,3 à 58 ans

Le processus de biodégradation est un phénomène complexe et largement dépendant des conditions influant sur l'activité bactérienne, à savoir la toxicité des polluants, les conditions environnementales ou la biodisponibilité des éléments nutritifs.

Le pH optimal de dégradation se situe entre 7 et 7,8 et la température optimale est de 20-30°C, l'humidité du sol doit également être suffisante (25 à 90 %).

Dans les sols, le taux de biodégradation est influencé par le contenu en oxygène, le pH, la température [31], l'humidité et le contenu en nutriment [32].

Pour éviter la diffusion des HAP des sites contaminés vers les profondeurs des sols, des mesures doivent être prises. Beaucoup de paramètres sont à prendre en compte avant de faire le choix d'une méthode particulière de dépollution : type de polluant et variabilité de leur comportement (volatilité, polarité), diversité des conditions locales (nature du sol, de la nappe, accessibilité, disponibilité de surfaces utilisables à proximité, zone urbaine ou non), pollution récente ou ancienne, étendue ou non. En plus, les exigences économiques et administratives sont à prendre en compte. Tout ceci nécessite un diagnostic préalable.

II.1. Les grandes catégories d'actions qui peuvent être menées

II.1.1. Les traitements sur site

Les terres polluées sont excavées mais traitées sur place pour être valorisées ou réutilisées sur le site.

II.1.2. Les traitements In situ

Les terres et/ou les eaux souterraines polluées sont traités en place sans excavation.

II.1.3. Les traitements Hors site

Les terres sont excavées et triées pour être transportées et traitées sur des centres collectifs spécialisés [33].

II.2. Méthodes de réhabilitation des sols pollués

La dépollution peut être mise en œuvre à travers les techniques suivantes : [34]

- Physiques,
- Chimiques qui font appel à un principe réactionnel (action d'un solvant, oxydation) pour transformer le polluant en un composé moins toxique et inerte vis-à-vis de l'environnement,
- Thermiques qui consistent à chauffer le matériel contaminé pour en extraire le polluant et le détruire,
- Biologiques qui favorisent la biodégradabilité des produits

II.2.1. Les procédés physiques

❖ Les procédés physiques par piégeage

- Le **confinement** consiste à isoler la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques.
- La **solidification-stabilisation** s'applique principalement sur des sols excavés. Les polluants sont piégés dans une matrice constituée d'un mélange de sol et de réactifs pouzzolaniques, cimentants ou polymérisants, formant ainsi un matériau composite solide, peu perméable et non réactif. La stabilisation à la chaux ou par des argiles Cette technique est aujourd'hui délaissée au profit de techniques de traitement plus efficace.

❖ Les procédés par évacuation

- L'**excavation** est la méthode la plus simple à mettre en œuvre et qui permet de supprimer rapidement une source de pollution locale. Des tensioactifs sont ajoutés au fluide de lessivage permettant ainsi la dispersion des polluants dans la phase liquide
- Le "**pompage et traitement**" permet de confiner hydrauliquement la pollution et de procéder à une décontamination en surface de l'eau pompée afin de pouvoir la réinjecter. Cette technique nécessite souvent l'ajout de tensioactif pour favoriser la désorption des HAP [35].

❖ Technique du pompage-écrémage

Une autre méthode, est celle du **pompage-écrémage** qui est basée sur le pompage sélectif d'un produit flottant. Cette technique s'applique donc pour des produits organiques en phase flottante au toit de la nappe, comme des hydrocarbures.

II.2.2. Les procédés thermiques

Deux techniques *ex situ* sont utilisées, l'**incinération** et la **désorption thermique**, et sont employées pour la décontamination des sols pollués par les produits organiques. Ces technologies consistent à utiliser les hautes températures pour détruire les polluants en CO₂ et H₂O, plus différents autres résidus de combustion [36]. L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants.

II.2.3. Les traitements chimiques

Elles permettent de transformer les polluants en des composés moins toxiques et de mobilité différente. Ce type de traitement est habituellement appliqué sur site. L'oxydation est la seule méthode applicable aux HAP car la réduction ne se fait que sur des produits halogénés. On trouve : l'ozone, hydrogène, le peroxyde, les hypochlorites, le chlore et le bioxyde de chlore), ils sont injectés dans le sol souillé pour convertir HAP en formes plus stables et moins plus mobiles (**figure II.1**) et/ou pour fournir une source de l'oxygène pour les micros organismes. (Couplés à la bioremédiation). Il est important de considérer des propriétés de sol et la méthode d'injection en choisissant l'oxydant approprié.

Les plus utilisés pour traiter les HAP sont l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

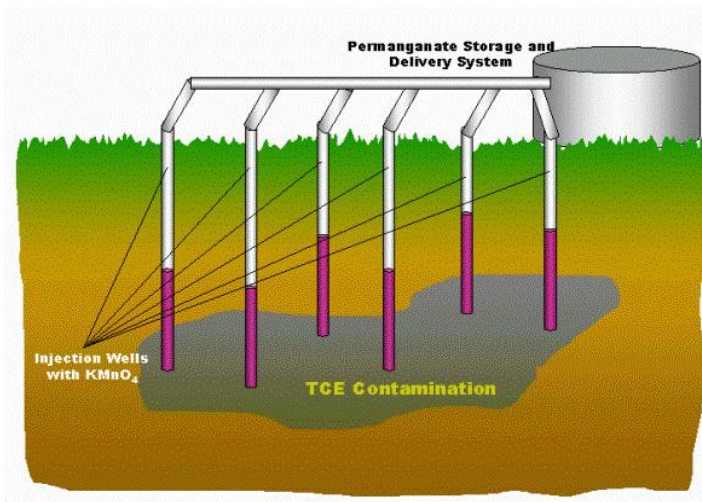


Figure II.1: L'injection de permanganate de potassium pour l'oxydation d'un sol contaminé avec des HAP. Source: <http://sve.ucdavis.edu/AlternativesDesc.htm>

- L'ozone sert à traiter les effluents liquides mais peut être utilisé *in situ*. En effet, des rendements de plus de 95 % d'élimination du phénanthrène sont obtenus pour une durée d'ozonation de 2,3 heures et un flux d'ozone de 250 mg.h^{-1} [37]. En ce qui concerne le pyrène, 91 % ont été éliminés après 4 heures de traitement et un flux d'ozone de 600 mg.h^{-1} . Des rendements plus faibles ont été obtenus avec l'anthracène (50 %). Ces auteurs indiquent que cette technique était applicable car la demande en ozone (taux de dégradation) du sable étudié était faible.
- L'eau oxygénée est utilisée pour dégrader directement les composés organiques complexes et réfractaires à la biodégradation. En effet, ce processus, bien qu'efficace, n'est pas spécifique.

L'introduction d'oxydant peut négativement affecter les sols

- Diminution de la perméabilité de sol (formation colloïdale)
- Dégagement des métaux précédemment absorbés aux ressources d'eaux souterraines
- Production toxique de sous-produits
- Production de la chaleur et de gaz
- Logistique de manipuler et de stocker les produits chimiques d'oxydation

II.2.4. Les méthodes biologiques

Les procédés biologiques permettent de dégrader les polluants par l'action de microorganismes (bactéries, champignons) et peuvent être utilisés seuls ou en complément d'une autre technique.

Pour la dégradation des hydrocarbures, différents micro-organismes sont utilisés tels que : *Arthrobacter*, *Novocardia* ou *Pseudomonas*. Elles nécessitent des durées de traitement élevées, les sous-produits formés au cours de la dégradation microbienne peuvent présenter un risque de toxicité.

II.3. la remédiation du sol par des surfactants

II.3.1. Définition

Les agents tensio-actifs sont des composés amphiphiles qui contiennent des parties hydrophobes et hydrophiles capables de réduire les tensions inter-faciales entre deux phases de polarités différentes comme l'huile et l'eau [38] [39]. Ils sont principalement utilisés en tant qu'agents émulsifiants ou dispersants.

II.3.2. Applications

Les applications potentielles des biosurfactants sont : l'émulsion, la séparation de phases, la mouillabilité, la formation de mousses, la solubilisation, l'inhibition de la corrosion, la diminution de la viscosité ; ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines [40] :

- **Biotechnologie industrielle** : cosmétique, peintures, pharmaceutique, en médecine, pétrochimie, agroalimentaires, industrie textile, solubilisation des produits agrochimiques, nettoyeurs ménagers et récupération assistée de pétrole.
- **Biotechnologie environnementale** : ces principales utilisations sont la bioremédiation des sites contaminés par les hydrocarbures et la dispersion des nappes de pétrole.

II.3.3. La concentration micellaire critique

Les groupes hydrophobes (queue) présentent peu d'affinité pour les solvants polaires, les groupes hydrophiles (têtes) ont des affinités fortes pour les solvants polaires tels que l'eau et empêchent les molécules d'agent tensio-actif d'être complètement séparée du solvant polaire. À basse concentration, les agents tensio-actifs sont entièrement solubles dans l'eau. Cependant, quand la concentration est augmentée, afin de diminuer l'énergie libre du système, les groupes hydrophobes commencent à agréger et accumuler le noyau d'un faisceau. Ce petit agrégat s'appelle **une micelle**. La plus basse concentration à laquelle les micelles commencent à se former s'appelle la **concentration micellaire critique** (CMC). Cette dernière devient différente selon la température, le type d'agent tensio-actif et les structures. On lui a rapporté comme gamme des concentrations plutôt qu'une valeur fixe [41].

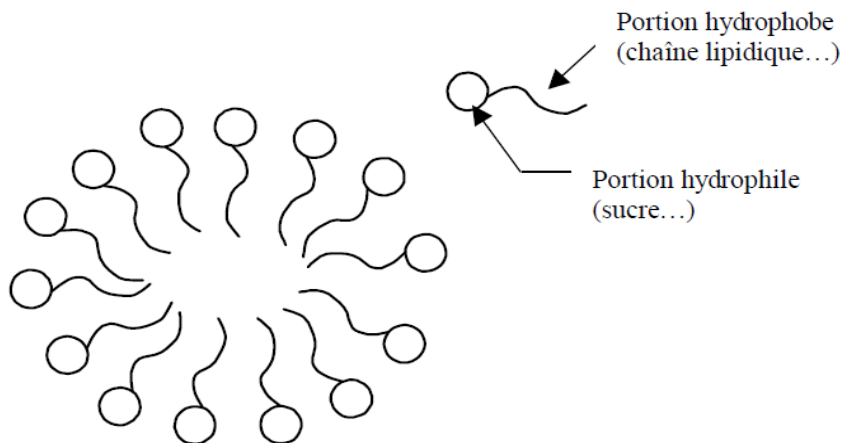


Figure II.2 : Représentation schématique d'une micelle de surfactant [34]

II.3.4. Classification des agents tensio-actifs selon l'origine

II.3.4.1. Agents tensio-actifs synthétiques [41]

Ils sont fabriqués par les itinéraires chimiques. Selon la nature des groupes de tête un agent tensio-actif peut être classifié dans quatre types. Le groupe principal peut avoir une charge positive (cationique), charge négative (anionique), charge positive et négative (zwitterioniques), ou aucune charge (non ionique).

Ces dernières années, les tensioactifs synthétiques sont très utilisés dans la remédiation du sol contaminé avec les HAP ; ils ont une grande capacité de solubiliser et remobiliser les polluants hydrophobes.

Le sulfate dodécylique ; le Tween 80 et les couples : Triton X-100, Brij-35, Tergitol ; NPX, Igepal CA-720 ; Triton X-100, Triton X-102 ; Triton CF-21, Triton

N-101 ; Brij-30, Brij-35 sont très efficaces avec des concentrations supérieures à la CMC Pour remobiliser des sols contaminés avec Naphtalène et phénanthrène.

➤ **Agents tensio-actifs anioniques**

Les exemples des groupes anioniques d'agent tensio-actif incluent des sels d'acide sulfonique, des sulfates d'alcool, Les agents tensio-actifs anioniques tendent à être de bonnes solubilisant et sont relativement non-toxiques. Ils ont été employés dans des opérations de rétablissement d'huile de pétrole aussi bien que dans des applications de remédiation d'hydrogéologie de contaminant.

➤ **Agents tensio-actifs cationiques**

Les exemples incluent des polyamines et leurs sels, des sels d'ammonium quaternaire, et des oxydes d'amine. Les agents tensio-actifs cationiques tendent à être toxiques et sont donc non employés couramment dans des applications environnementales actuellement. Les agents tensio-actifs cationiques tendent à adsorber sur les surfaces anioniques et ainsi peuvent être sévèrement retardés dans des systèmes d'eaux souterraines.

➤ **Agents tensio-actifs non ioniques**

Les exemples incluent, l'alcool éthoxylate, l'alkylphénol éthoxylate, Les agents tensio-actifs non ioniques présentent de bons taux de solubilisation et sont relativement faiblement toxiques. Ils sont facilement mélangés avec d'autres types d'agents tensio-actifs (c.-à-d., utilisés comme co-surfactants) et donc ont trouvé l'utilisation répandue dans le pétrole et des applications environnementales. L'utilisation des agents tensio-actifs non ioniques, à la différence des agents tensio-actifs anioniques, est relativement peu sensible à la présence des sels en solution.

➤ **Agents tensio-actifs Zwitterioniques**

Ils peuvent être anioniques (négativement - chargés), cationiques (positivement - chargés) ou non ioniques (aucune charge) en solution, selon l'acidité ou le pH de l'eau. Ils sont compatibles avec toutes autres classes des agents tensio-actifs et sont solubles et efficaces en présence des concentrations élevées des électrolytes, des acides et des alcalin. Un exemple d'agent tensio-actif amphotère/zwitterioniques est bêtaïne allylique.

II.3.4.2. Agents tensio-actifs naturels

Les surfactants d'origine chimique présentent un risque pour l'environnement car ils sont généralement toxiques et non biodégradables [42]. C'est pourquoi, depuis plusieurs années, les scientifiques se sont intéressés aux surfactants produits par les organismes vivants : les biosurfactants, naturel, oléochimique.

Ils possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques, mais ils ont l'avantage d'être biodégradables, non toxiques, ils sont également efficaces et enfin ils peuvent être réalisés sur des substrats renouvelables [43].

Ils ont de meilleures propriétés moussantes et une plus grande sélectivité, ils sont moins sensibles aux environnements extrêmes comme la température, le pH et la salinité, et peuvent être produits à partir de déchets industriels et des sous produits. Cette dernière caractéristique a un double aspect : aspect économique par réduction de leur coût de production et aspect environnemental permettant l'utilisation des déchets (effluents d'huileries, déchets riches en amidon, etc.) comme substrats en diminuant leur effet polluant.

➤ *Agents tensio-actifs de produit oléochimique*

Des agents tensio-actifs de produit oléochimique, également désignés sous le nom naturel, sont dérivés des huiles végétales telles que l'huile de noix de coco ou des graisses animales telles que le suif, le saindoux. En revanche, les huiles végétales avaient gagné l'importance. Les agents tensio-actifs naturels ayant des chaînes linéaires et nombre de carbone pair, alors que les agents tensio-actifs synthétiques peuvent avoir des chaînes embranchées de carbone et contenir des nombres pairs ou impairs des atomes de carbone. Ces différences peuvent sembler subtiles, mais elles peuvent avoir un impact significatif sur le nettoyage, particulièrement dans les systèmes mélangés d'agent tensio-actif.

Parmi les molécules cages naturelle, on a les cyclodextrines qui permettent d'accroître la solubilité aqueuse de nombreuses molécules organiques hydrophobes par formation de complexes d'inclusion. De plus elles sont non-toxiques, biodégradables, ne forment pas d'émulsions, n'ont pas de seuil de concentration minimale d'activité et ont un coût de plus en plus faible. Des bons résultats obtenus par les cyclodextrines, compris entre 50 et 80% d'abattement sur le total des 16 HAP [44].

De très bons résultats aussi sont trouvés pour les fruits de *Sapindus* pour la remédiation des sols pollués avec le NAP ; L'efficacité de solubilisation des agents tensio-actifs simples a suivi l'ordre TX-100 > ctab > *Sapindus* > SDBS > AOT > SOS. Pour des mélanges de

tensioactifs, TX-100 - Sapindus < ctab - Sapindus < SDBS - Sapindus < AOT - Sapindus < SOS ó Sapindus [41] .

➤ *Agents tensio-actifs microbiens*

Les rhamnolipides produits par une souche de *pseudomonas aeruginosa* facilitent le transport du HAP à travers le sol. La capacité d'un mélange de rhamnolipides mettre en solution et à favoriser la migration du pyrène avec l'eau. Des études expérimentales menées en colonnes de sol sableux artificiellement contaminé ont montré une mobilisation rapide mais elle ne dépasse pas 70 % de pyrène total [44] .

D'autre étude pour la même souche ; Le biosurfactant produit par ces souches bactériennes aérobies *staphylococcus sp*, isolées à partir de sols sableux anciennement contaminés par les hydrocarbures pétroliers (région de Hassi-messaoud, Algérie), ont été utilisées pour la dégradation du pétrole brut et de naphthalène. Le biosurfactant produit est très résistant et stable à la variation du pH (de 2 à 12) et de température de 4 à 55°C et des salinités (de 0 à 300g.L⁻¹) et une très bonne capacité de décontaminer le sol avec un pourcentage de 99%) [45] .

[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Le *Sapindus* figure parmi les végétaux introduits, en Algérie, par la Pépinière du Gouvernement colonial français, un des plus intéressants est une espèce du genre *Sapindus* importée en 1845 [46].

La famille des Sapindacées est une famille tropicale et subtropicale qui se compose de 158 genres et 2230 espèces [47].

C'est un petit arbre au tronc court, dépassant rarement une douzaine de mètres de hauteur.

Les arbres donnent leurs premières noisettes au bout de 5 à 10 ans et la récolte s'étale ensuite annuellement sur 75 ans. Elle se fait en septembre/octobre. En général, 100 à 1500 kg de noisettes par arbre par an. [48]



Ses fruits, mûrs en automne, sont réunis en grappes de drupes translucides de 1 à 2 cm de diamètre et dotés d'une fine peau, de couleur jaune-orangé au début, puis jaune-marronné de plus en plus foncée en mûrissant, et contiennent de 1 à 3 graines.

La graine est noire lisse, sphérique, elle représente, à peu près, le tiers du poids total du fruit, sous une enveloppe solide, se trouve un gros embryon huileux. [49]

Les majeurs composants du péricarpe du fruit de *Sapindus Mukorossi* sont : [49]

Saponosides (saponines)	í í í í í .	20-30 %
Sucres	í í í í í .	10 %
Mucilage	í í í í í	20 %
Triglycérides (acides gras)	í í í í ...	23 %
Cellulose	í í í í í	10-15 %

Les minéraux les plus intéressants chez le fruit sont le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium. Les oligo-éléments présentant le plus d'intérêts dans le fruit sont le fer et le zinc [50].

Le *Sapindus mukorossi*, ou l'arbre à savon, qui pousse en Inde et plus particulièrement dans les contreforts de l'Himalaya, est utilisé comme détergent par les Indiens [46]. Le fruit est très riche en saponines avec un pourcentage de **20 à 30%**; un détergent naturel antibactérien qui protège le noyau et confère la capacité détergente à cette plante.

III.2.1. Les sources des saponines

La présence des saponines a été reportée dans plus de 100 familles de plantes. On les trouve dans les légumes (pois, pois chiche, haricot, les arachides, lentille, avoine, l'ail (gallique) asperges, thé, épinards, betteraves. [51]

Dans le règne animal, on n'a retrouvé ces produits que chez les échinodermes. Ainsi, de grandes quantités de ceux-ci ont été retrouvées dans les tissus d'étoiles de mer et de concombres de mer, tandis que chez les ophiures, les échinides et les crinoïdes, ces substances ont été retrouvées en traces.[52]

III.2.2. La structure des saponines

Au niveau structural, les saponines sont classées en deux groupes en fonction de la nature de leur génine pouvant être de type stéroïdique ou triterpénique. Les unités saccharides qui constituent les saponines sont communes: glucose, galactose, arabinose, rhamnose, xylose, fucose et acide glucuronique. La partie sucre de la molécule peut compter jusqu'à 11 oses liés à la génine par une liaison de type acétal. [53]

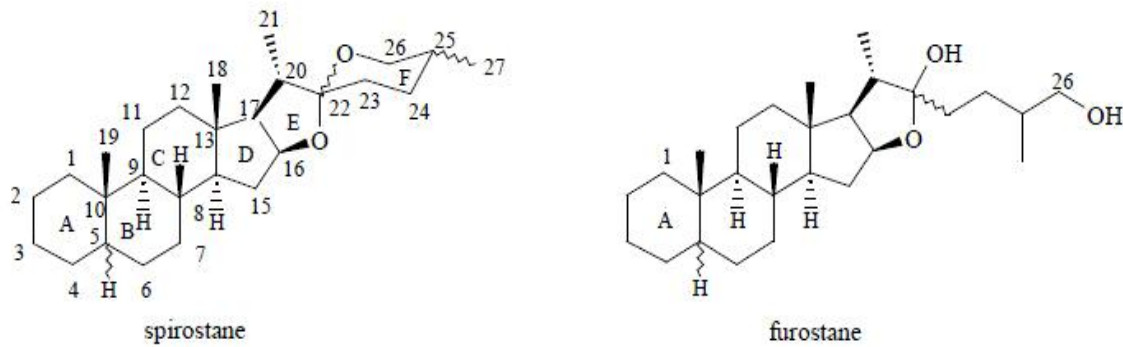


Figure III.1 : Les principaux squelettes stéroïdiques [54]

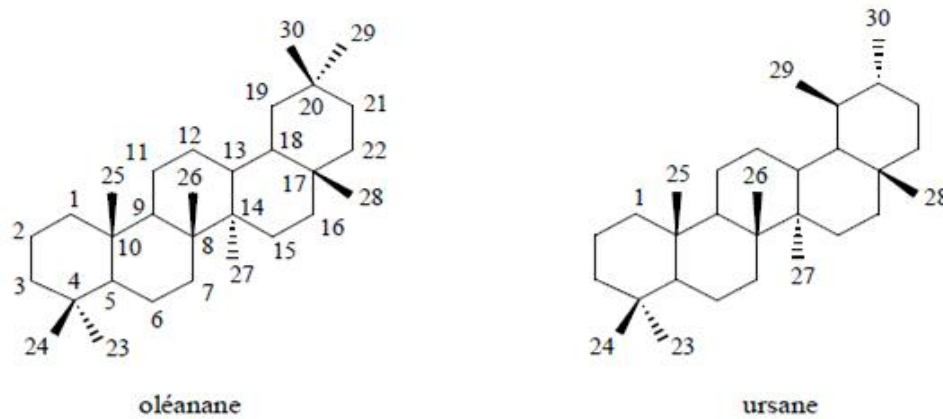


Figure III.2 : Les principaux squelettes triterpéniques [54]

III.2.3. Les Propriétés des saponines

La complexité structurale des saponines implique différentes propriétés physiques, chimiques et biologiques et quelques-unes seulement sont communes avec tous les membres de ce groupe divers.

III.2.3.1. Les propriétés physicochimiques

Leur nature amphiphile leur confère les propriétés d'agents de surface, détergent, mouillant, émulsifiant, moussant. Ils forment des micelles dans les solutions aqueuses dont la taille et la structure dépendent du type de saponines.

Sapindus mukorossi ont solubilisé le hexachlorobenzène et le B et de la progestérone en présence de saponines bidesmosides du *Sapindus mukorossi* a augmenté.

Les saponines purifiées ou les mélanges de saponines peuvent avoir un effet de solubilisation sur d'autres saponines. L'augmentation de la solubilité des monodesmosides (comme celle du *Sapindus mukorossi*) qui ont une faible solubilité dans l'eau, en présence de saponines bidesmosides a été bien documentée. [55]

III.2.3.2. Les Activités biologiques des saponines

La littérature scientifique rapporte des propriétés médicinales très variées: anticarcinogénique, anti-inflammatoire, antitumorale, antivirale, antifongique, antithrombique, cardiovasculaire, cytotoxique, immunomodulateur, spermicide et molluscicide. [56]

- Activité hémolytique : les saponines varient considérablement dans leur capacité de lyser les érythrocytes. Les bisdesmosides sont généralement moins hémolytiques que les monodesmosides.
- La capacité de complexation des stéroïdes : les saponines forment des complexes insolubles avec le cholestérol et autres stérols. Cette affinité est plus prononcée avec les saponines stéroïdes et glycoalcaloïdes qu'avec les terpénoïdes .
- Activité biocide : les monodesmosides montrent une bonne activité fongitoxique ou fongistatique et une faible activité antimicrobienne [57] .

III.2.4. Les saponines sont des biosurfactants nonioniques

Les tensioactifs non ioniques (NI) ont les propriétés suivantes :

- Ils sont Compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs.
- Ils sont plus solubles dans les solvants polaires et non polaires que les tensioactifs ioniques.
- Ils ont de bonnes propriétés toxicologiques
- Ils ne possèdent pas de charge électrique
- Ils forment un film interfacial plus compact et un rayon de courbure plus grand des gouttelettes de la phase dispersée

ions bivalents et solubilisent les sels de ces ions en
niques, ils sont ajoutés dans toutes formulations

susceptibles d'être utilisées dans des eaux calcaires comme :

- ❖ les détergents domestiques ;
- ❖ les liquides pour la vaisselle ;
- ❖ les shampoings ;
- ❖ les formulations phytosanitaires ;
- ❖ les produits pour le travail des métaux.
 - Ils sont moins moussants mais les mousses sont plus stables et résistantes au rinçage.
 - Ils ont en général une toxicité aiguë moins forte (irritation de la peau et sensibilisation) pour cette raison, ils sont particulièrement appréciés par l'industrie cosmétique et pharmaceutique.[50]

III.3. Les biotensioactifs du fruit du *Sapindus mukorossi*

Les saponines brutes obtenues des péricarpes du *Sapindus mukorossi* qui se développent en Chine et au Japon ont été utilisées comme détergent naturel, comme stabilisateur des mousses dans les extincteurs chimiques au Japon. L'extrait de saponines de cette plante est listé parmi les ingrédients cosmétiques et est autorisé par le ministère de la santé comme ingrédient de cosmétiques. Ces saponines ne peuvent pas être utilisées comme ingrédients alimentaires parce qu'elles contiennent des glycosides hederagenines et les oligoglycosides sesquiterpènes qui peuvent être toxiques. Pour leur activité antidermatophyte, elles sont des matières premières dans le domaine cosmétique. Les tests de toxicité dermique n'ont pas montré des effets d'irritation dermique primaire, de sensibilisation, de phytotoxicité, et de photosensitisation.[59]

La longueur de la chaîne de sucre et son branchement est en corrélation avec l'accroissement du pouvoir surfactant, aussi les bisdesmosides triterpéniques sont plus actives que les monodesmosides. [60]

La toxicité des saponines aux espèces homéo thermiques par voie orale est de (50-100 mg/kg). Les saponines montrent différents spectres de toxicité des applications parentérales ou intraveineux (LD_{50} 0.7 à 50 mg/kg). L'action hémolytique de certaines saponines empêche leur administration intraveineuse.

Différentes saponines ont réagi suivant plusieurs méthodes avec les érythrocytes et les membranes liposomiques tout en respectant le cholestérol, la phosphatidylcholine et la distearoyllecithine.

La toxicité des saponines aux animaux à sang froid dépend du mode d'administration, de la source, de la composition et de la concentration des saponines. Suite aux résultats des études in vivo sur les rats et les souris. Les saponines ne sont pas absorbées avec la chaîne alimentaire mais elles sont hydrolysées en sapogenines par action enzymatique. [60]

➤ **L'objectif global de l'étude**

Extraire les substances bioactives des fruits de l'arbre « *Sapindus mukorossi* » et étudier en système statique leur efficacité dans la remédiation du sol pollué avec les HAP (le naphthalène et l'anthracène).

➤ **Les étapes de cette étude sont :**

- Etude de l'efficacité de l'extrait du *Sapindus* à solubiliser le naphthalène et l'anthracène.
- L'étude de l'isotherme et la cinétique de désorption de l'extrait de *Sapindus* sur deux niveaux du sol pollué avec ces HAP.
- Réaliser des études comparatives avec les différents extraits : extrait à l'eau chaude, l'extrait à l'eau froide, et la poudre de fruit pour la réhabilitation du sol
- observer la biodégradation du naphthalène et de l'anthracène de différentes concentrations des contaminants.
- L'effet du surfactant sur les plantes situées sur le sol après la dépollution.

VI.1. Sol

VI.1.1. localisation

Au cours de cette étude, nous avons utilisé un sol qui est prélevé du sud de Bení ó Mered, au nord de la route de Soumaa, à l'est de la zone militaire (barrage d'eau). Son profil est assez profond, il est composé de cinq horizons qui se distinguent par une couleur claire en surface et foncée en profondeur.

Le sol est séché à 105°C et tamisé (2mm) suivant la norme AFNOR X31-101 puis homogénéisé et conservé à l'abri de la lumière, afin de mieux appréhender les divers phénomènes observés au cours des expériences. [61]

VI.1.2. caractérisation physico-chimique du sol

La caractérisation physico-chimique des sols a été réalisée par le laboratoire d'analyse du sol « département de l'agronomie de l'université de Blida ». Les caractéristiques du sol sont illustrées dans le **tableau VI-1** ci-après :

Tableau VI-1 : caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques du sol étudié

Minéraux(%)	Niveau 1 (0-22cm)	Niveau 2 (22-40cm)
Argile	14.82	24.40
Limon	53.06	54.83
Sable	32.12	20.77
Matière organique (MO%)	3.46	0.79
Carbone organique (CO%)	2.01	0.46
Azote organique(N _{org})	0.11	0.06
C/N	11.82	7.7
Humidité	1.75	2.08
CEC (m _{eq} / 100g)	19.6	23.6
pH _{eau}	7	7.4
pH _{KCL}	6.8	7
Les cations échangeables (S)	17.64	22.65
Ca ²⁺	12.56	17.34
Mg ²⁺	3.08	3.99
K ⁺	0.5	0.12
Na ⁺	1.5	1.2

VI.1.3. Contamination du sol

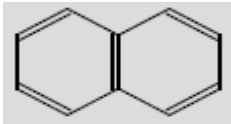
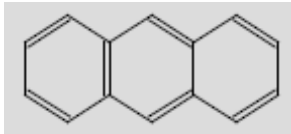
Le sol étudié est artificiellement contaminé avec une concentration de 50 µg de HAP individuel.g⁻¹ de sol sec. Ce taux qui constitue le seuil de contamination à partir duquel des mesures de décontamination doivent être mises en œuvre (10 µg.kg⁻¹ de sol pour l'anthracène et une concentration < 2 µg.kg⁻¹ de sol pour le naphthalène).

Des solutions des HAP sont préparées en dissolvant une masse bien déterminée des HAP dans un volume d'éthanol jusqu'à la dispersion complète du naphthalène et de l'anthracène dans ce dernier. La solution obtenue est mélangée avec le sol avec un rapport sol/solution égal à 2 (m/v). Ensuite, le solvant est évaporé sous hotte pendant 3 heures, à 20°C et le sol est régulièrement homogénéisé au cours du séchage. [63] Les expériences sont réalisées au moins 12 heures après la fin du séchage ; dans notre cas 72 h. En effet, des études montrent une augmentation de l'adsorption avec le temps de contact entre les HAP et les sols. [62]

IV.2. HAP étudiés

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi 2 HAP « modèles ». Les propriétés physico-chimiques des molécules étudiées ainsi que leurs principales caractéristiques ont été répertoriées dans le **tableau VI-2**.

Tableau IV-2 : propriétés physico-chimiques des HAP étudiés [64]

	Naphtalène	Anthracène	
Formule semi développée			
Formule brute	C ₁₀ H ₈	C ₁₄ H ₁₀	
Forme à l'état pur	Solide cristallisé dans les conditions ambiantes habituelles, cristaux lamellaires brillants de couleur blanche, odeur caractéristique	Solide cristallisé sous forme feuillets	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	128.2	178.23	
Point d'ébullition (°C)	218	340.9	
Pression de vapeur (Pa a 25°C)	10.5	3,6 .10 ⁻⁴ à 1,1. 10 ⁻¹	
Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	48.9	5.04	
Solubilité aqueuse (mg.L ⁻¹ a 25°C)	31.8	1.29	
Coefficient de partage Octanol/eau (log K _{ow})	3.4	4.45	
Class de Cancer	Les États-Unis	D	D
	IARC	3	3

- États-Unis EPA : L'agence pour la Protection de l'Environnement des États-Unis
- D: non classables
- IARC : L'agence internationale pour la recherche sur le Cancer
- 3 : non classables

IV.3. préparation de la solution de tensioactif

Le Sapindus mukorossi est une espèce rencontrée dans les forêts humides sempervirentes près des côtes, elle pousse principalement dans la région de la Mitidja.

IV.3.1. Date et lieu de récolte

La plante est récoltée dans la zone de Mouzaia, wilaya de Blida, dans un village appelé « Sidi Yahia» au nord de l'Algérie, en Décembre 2011.



Figure IV.1 : les fruits de *Sapindus mukorossi*

IV.3.2. La méthode de préparation des extraits à froid et à chaud

Dans un premier temps, le matériel végétal a été séché sous soleil pendant 2 semaines puis en le broyée en poudre à l'aide d'un mixeur de marque BLENDER (Robot coupe GT₅₅₀) et on les tamisé (2mm).



Figure IV.2 : les fruits de *Sapindus* sec

Pour l'extrait à froid, on fait une macération de 10g de la poudre de fruit ainsi obtenue dans 200 ml d'eau distillé sous agitation continue et à température ambiante durant

72 heures. Après filtration et séchage dans l'étuve à 40°, on obtient un extrait soluble dans l'eau.

Pour l'extrait à chaud, on fait une décoction de 10g de la poudre de fruit ainsi obtenue dans 200 ml d'eau distillé sous une plaque chauffante jusqu'à l'ébullition pendant 5 min. Après filtration, et séchage dans l'étuve à 40°, on obtient un extrait soluble dans l'eau.



Figure IV.3 : la poudre de fruit

Pour une concentration de 2.5 g.L⁻¹ on dissolvait 2.5 g de l'extrait ainsi préparé dans un litre d'eau distillé.

IV.3.3. détermination de la concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les monomères de surfactant s'agrègent pour former des micelles. A la CMC le surfactant commence à devenir efficace pour mobiliser les COH adsorbé au sol.

❖ Le principe de travail :

Les molécules tensioactives possèdent la propriété d'abaisser la tension de surface de l'eau pure (72.8mN/m).

La micellisation, observée à la CMC, correspond à une variation brutale des propriétés physicochimiques de la solution. Cela ne concerne pas seulement la tension de surface mais aussi bien d'autres propriétés de la solution (pression osmotique, turbidité, self diffusion, conductivité pour les tensioactifs chargés, etc.). Cette variation se traduit par la « cassure » sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif.

Graphiquement, on détermine le logarithme de la CMC au point de discontinuité de la courbe ce qui permet d'aboutir à la concentration micellaire critique CMC.

❖ Procédé expérimental :

A partir des extraits obtenus et des saponines pures, on prépare une solution mère de concentration connue. De cette solution mère, on prépare plusieurs solutions filles de concentrations différentes.

Ces solutions sont analysées par un turbidimètre afin de quantifier la turbidité des solutions tensioactives (eau/surfactant) de différentes concentrations.

IV.4. système statique : études en réacteurs discontinus

IV.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour réaliser les courbes d'étalonnage des deux HAP, on prépare des solutions de différentes concentrations, soit : **0.12 ; 0.16 ; 0.2 ; 0.22 g.L⁻¹** pour l'**anthracène** et **0.016 ; 0.0192 ; 0.0256 ; 0.032 ; 0.0384 g.L⁻¹** pour le **naphtalène**. Les différentes solutions sont analysées par **HPLC**.

➤ Technique d'analyse

Les analyses des HAP présents dans le surnageant sont effectués par chromatographie liquide à haute performance HPLC.

L'appareillage se compose d'une mono pompe LC-10AT Shimizu et d'un détecteur UV, la cellule optique du détecteur à un volume de 8µl. L'injection s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne Rhéodyne modèle 7010 possédant une boucle d'injection de 20µg. L'appareil est équipé d'un pré colonne du type Kromasil C18. Toutes les analyses sont effectuée dans les conditions suivant:

Tableau IV-3 : conditions utilisées dans l'analyse par HPLC. [50]

Volume d'injection	20µl
Phase mobile (v/v)	Méthanol /Eau ultra pur (90/10)
Débit	1ml.min ⁻¹
Temps de rétention de l'ANT (min)	0.68
max (anthracène)	293
max (naphtalène)	266
Temps de rétention de NAP (min)	0.17

IV.4.2. Efficacité du biosurfactant à solubiliser et remobiliser les HAP

Avant de choisir un tensioactif en vue de sa future utilisation pour traiter un sol pollué, il est nécessaire de pouvoir évaluer sa capacité à solubiliser les molécules ciblées.

Les expériences de solubilisation sont réalisés sans sol. Des solutions de naphtalène et de l'anthracène ont été préparées dans l'éthanol. Dans des flacons de 180 ml en verre brun,

une quantité suffisante de solution est injectée à l'aide d'une micro seringue afin que la concentration en HAP dans le flacon soit égale à **500 fois** sa solubilité dans l'eau pure [34]; soit de **16 g.L⁻¹** pour le naphthalène et **0.022 g.L⁻¹** pour l'anthracène. Les flacons sont placés sous hotte pendant 12 heures pour que le solvant s'évapore, permettant ainsi une recristallisation des HAP. Ensuite, 10 ml de solution tensioactive sont introduits dans les flacons et le mélange est soumis à une agitation constante à 200 tr.min⁻¹ pendant 40 heures, à température constante (25°C). Enfin, le mélange est filtré sur membrane 0.45 µm en PTFE.

IV.4.3. Cinétique de désorption des HAP

Les expériences sont réalisées dans des flacons de 180 ml en verre brun. Dans chaque flacon, 20ml de solution de biotensioactif de concentration égale à **2.5 g.L⁻¹** (**extrait à l'eau chaude**) sont ajoutés à 1g de sol contaminé par 50µg. g⁻¹ de sol ; soit **0.066 g.L⁻¹** pour l'ANT et **0.0545 g.L⁻¹** pour le NAP. Les flacons sont placés sur une table oscillante avec une vitesse d'agitation constante (200 tr.min⁻¹).

Des prélèvements sont effectués régulièrement au cours du temps entre 5 min et 40 heures. Une fois filtrés sur des filtres PTFE, les filtrats obtenus sont analysés par HPLC.

IV.4.4. Réalisation de l'isotherme de désorption

Le lavage des deux niveaux de sol contaminé est réalisé par la désorption de naphthalène et l'anthracène en utilisant des concentrations de tensioactifs de l'extrait à l'eau chaude.

La quantité de sol traité à une concentration de HAP $C_{dés}$. On met en contact 1g de sol contaminé par 50µg. g⁻¹ de sol ; soit **0.04 g.L⁻¹** pour l'ANT et le NAP avec des concentrations différentes de tensioactifs : **0.5 ; 1 ; 3 ; 5 g.L⁻¹**.

Pour chaque niveau de sol, 3 lavages successifs sont effectués pendant le temps d'équilibre de chaque HAP et niveau de sol étudié. Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé le rapport $r = \text{liquide} / \text{solide} = 0.04$ (**0.02 l de solution et une masse de 0.05 g de TA**). Après séparation, les différents surnageant sont filtrés et analysés par HPLC.

Afin de caractériser l'adsorption du tensioactif, des représentations mathématiques de type Langmuir ou Freundlich ont été utilisées. En effet, plusieurs auteurs utilisent ce type de modèle pour décrire la sorption des molécules tensioactives. [12]

A- Isotherme de type Langmuir :

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
- L'adsorption est en monocouche.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées)

Ce modèle s'applique lors de l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

Si q est la capacité d'adsorption par unité de masse de sol (mg.kg^{-1}), et q_m la capacité maximale d'adsorption (mg.kg^{-1}), la relation s'écrit :

$$q = \frac{q_m k_L C_r}{1 + k_L C_r} \quad \text{Equation VI.1}$$

La linéarisation de la fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m k_L}\right) \left(\frac{1}{C_r}\right) + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equation VI.2}$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $(1/q_m k_L)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$. Cette équation permet d'obtenir les deux paramètres d'équilibre q_m et k_L qui sont respectivement la capacité maximale d'adsorption du sol par unité de masse de sol et la constante de Langmuir.

A-Isotherme de type Freundlich :

Ce type d'isotherme peut être utilisé pour décrire l'adsorption sur les sols dans la mesure où les concentrations testées restent faibles. Elle se présente sous la forme suivante :

$$q = k_f C_r^{1/n} \quad \text{Equation VI.3}$$

Où q est la capacité d'adsorption par unité de masse de sol (mg.kg^{-1})

k_f et $1/n$ sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'affinité du sol vis-à-vis d'un soluté donné.

Par linéarisation de l'équation VI.3, on obtient :

$$\text{Log } q = \log k_f + 1/n \log C_r$$

Equation VI.4

Il s'agit d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log k_f$. On peut distinguer différents types d'isothermes suivant les valeurs prises par $1/n$. La forme de l'isotherme d'adsorption est une caractéristique importante car elle fournit des informations quant au mécanisme d'adsorption mis en jeu. La revue bibliographique reporte principalement deux formes d'isothermes pour l'adsorption des biotensioactifs, une forme S et une forme C ; ce sont donc les deux seules formes que nous développerons ici.

- L'isotherme concave de type S ($1/n > 1$). L'adsorption devient plus facile à mesure que la concentration du soluté en phase liquide augmente.
- L'isotherme linéaire type C ($1/n = 1$). Cette isotherme correspond à un partage constant du soluté entre l'eau et le sol, pour toute la gamme de concentration étudiée. Pour ce type d'isothermes, $k_f = k_d$, des valeurs de k_d élevées signifient que le composé présente une plus grande affinité pour le matériau adsorbant que pour l'eau, ce qui est le cas des composés hydrophobes. [50]

IV.4.5. Taux de contamination

Afin de voir l'incidence du taux de contamination sur la remobilisation des HAP, nous avons fait varier le taux de contamination des sols (de niveau 1) de **0.005 ; 0.01 ; 0.03 ; 0.05 par 1g de sol** ; c.à.d; **10 ; 30 ; 50 g.L⁻¹** pour le **naphtalène** et de **0.01 ; 0.004 ; 0.008 ; 0.00022 par 1g de sol** ; c.à.d. **1 ; 0.4 ; 0.8 ; 0.022g.L⁻¹**. Pour réaliser ces expériences de désorption, **20 ml** de solution tensioactive de **2.5 g.L⁻¹** ont été mis en contact avec 1g de sol contaminé durant le temps d'équilibre spécifique à chaque HAP. Après séparation, les différents surnageant sont filtrés et analysés par HPLC.

IV.4.6. L'efficacité de différents extraits pour la remédiation

Pour mettre en évidence l'efficacité des extraits préparés et la poudre de fruit, on met en contact 1g de sol contaminé avec un taux de **50 µg. g⁻¹** de sol avec **2.5 g.L⁻¹** de l'extrait à froid ; de l'extrait à chaud ; **0.05 g** de la poudre de fruit mélangé avec **20 ml d'eau distillé ; 0.05 g** de la poudre de fruit mélangé avec **20 ml d'eau de robinet**. Les expériences ont été réalisées pour le **niveau 1** seulement. Les flacons sont placés sur une table oscillante avec une vitesse d'agitation constante (**200 tr.min⁻¹**) durant le temps d'équilibre spécifique à chaque HAP. Une fois filtrés sur des filtres PTFE, les filtrats obtenus sont analysés par HPLC.

IV.5.Effet du tensioactif sur la plantation des espèces végétales

Le but de cette partie est de voir si notre tensioactif une fois dans le sol manifeste un effet sur la croissance des plantes. A cet effet, nous avons mis en évidence l'effet des saponines contenus dans le sol sur la croissance d'une espèce végétale ; le haricot vulgaris, cette espèce végétale est choisie vue son cycle court de croissance.

IV.5.1. Influence sur la germination des haricots

Dans deux boites pétries contenant du coton, on réalise la germination de 10 grains de haricots dans chacune de ces boites ; l'une est avec 15ml d'eau distillée et l'autre avec 15 ml de tensioactif ($C = 2.5 \text{ g.L}^{-1}$) a 25°C pendant **48 heures**.

IV.5.2. Influence sur la croissance des haricots

Pour cette étude, on a planté des haricots dans des pots.

Pour le sol dépollué : une étude avec le TA et l'autre avec l'eau .Deux autres pots de sol normale : un est avec le TA et l'autre avec l'eau.

Les haricots sont plantés le 12-09-2012 .la croissance des plantes suivie pendant 16jours ou on note les longueurs des tiges et des feuilles.

V.1. Les résultats d'extraction

V.1.1. Les résultats d'extraction à froid et à chaud

Tableau V.1 : Caractéristiques des différents extraits bruts préparés à partir des fruits de *Sapindus mukorossi*

Extraction	Aqueuse à froid	Aqueuse à chaud
Aspect	Limpide	Limpide
Couleur	orange foncé	orange foncé
Goût	Amer	Amer

V.1.2. Les rendements d'extractions

Tableau V.2 : Les valeurs d'extractive des fruits (rendement)

	Extrait à l'eau chaud(g)	Extrait à l'eau froid(g)
m_{EXT}	6,08	5,87
m_0	10	10
$R(\%)$	60,8	58,7

Les rendements de l'extraction à chaud supérieur de celle obtenue à froid dû à l'effets positifs de la chaleur .

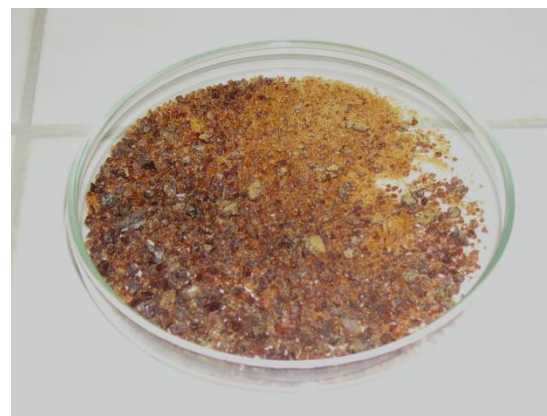
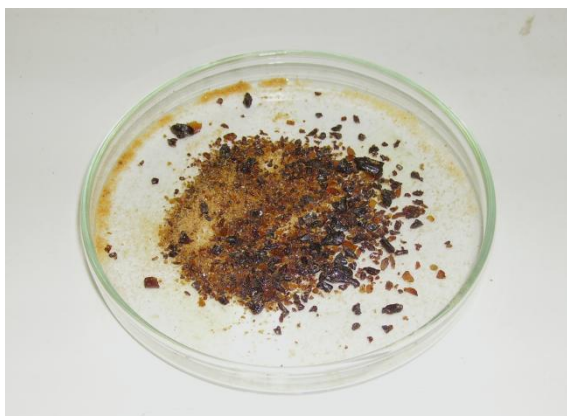


Figure V.2 : aspect de l'extrait à l'eau froide **figure V.I : aspect de l'extrait à l'eau chaude**

V.2. Détermination de la concentration micellaire critique

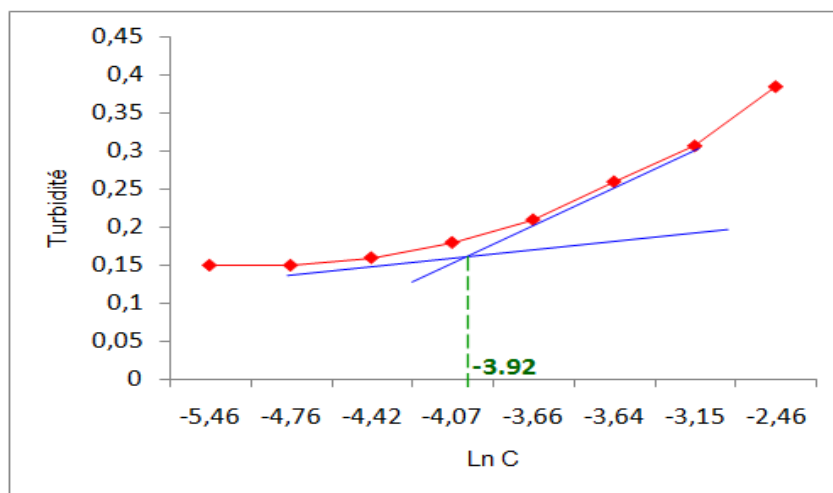


Figure V.3 : L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de l'extrait à l'eau brut

La CMC obtenue pour l'extrait à l'eau brut est de **0.0198 g.L⁻¹**

La plupart des biosurfactants ont des CMC faibles et nombre de agrégation supérieur aux surfactants synthétiques : leur efficacité est donc meilleure. Les CMC obtenues pour les biosurfactants varient en général de 1 à 200 mg.L⁻¹.

Une solution aqueuse de 0.5% des saponines du fruit du *Sapindus mukorossi* diminue la tension superficielle de l'eau de 72mN/m jusqu'à 51.7 mN/m, [50]

V.3. Efficacité du biosurfactant à solubiliser et remobiliser les HAP

La solubilité de l'ANT comme montre la figure ci-après augmente au cours de temps où l'équilibre de solubilisation est obtenu après 3 heures de contact entre HAP et solution tensioactive, à partir de 3heures la solubilité commence à être constante, on aura une saturation de tensioactif.

Le polluant le moins hydrophobe est solubilisé facilement par le tensioactif ce qui facilite son élimination. [43]

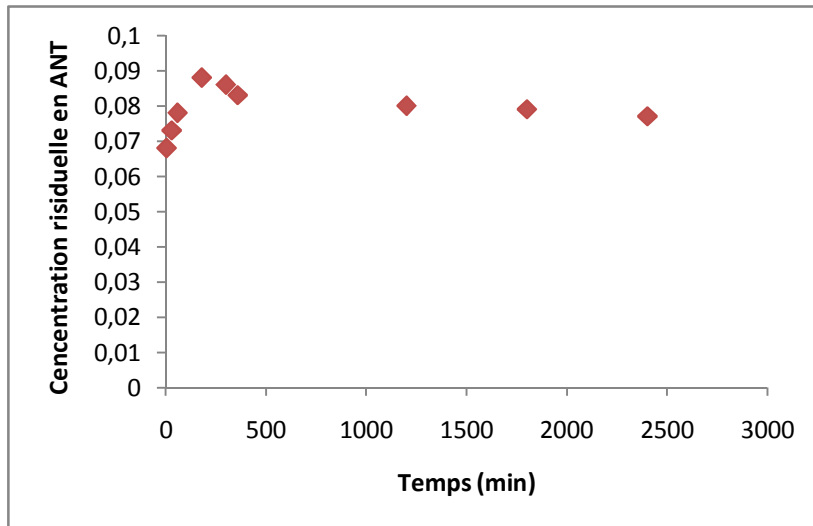


Figure V.4 : cinétique de solubilisation de l'anthracène en présence de biosurfactant

V.4. Cinétique de désorption des HAP

Une étude cinétique préalable a été réalisée afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un pseudo-équilibre pour chacun des deux horizons.

Pour l'horizon 1 le biosurfactant désorbe rapidement le polluant ; un pseudo-équilibre est atteint à partir de **4 heures** par contre **5 heures** pour l'horizon 2

Comme montrent les figures ci-après 40% de l'ANT est remobilisé par l'horizon 1 et 35,7% pour l'horizon 2 mais pendant 5 heures peut être à cause de la variation de la composition du sol (la composition en minéraux qui influe sur la dureté du mélange sol-solution TA), pour cette raison l'efficacité de TA diminue avec une augmentation de temps de solubilisation du polluant. Ces hypothèses rejoignent celles de différents auteurs : suivant la composition en minéraux, la sorption et la désorption varie. [65]. toutes ces observations montrent que les mécanismes de sorption-désorption mis en jeu dépendent de différents facteurs, comme le type de sol, le tensioactif en lui-même et sa concentration.

Pour le naphthalène, on obtient des résultats négatifs car notre sol ne sorbe pas le polluant à cause de la forte volatilité du NAP et donc pas de désorption aussi. Le travail a été effectué au mois de juillet 2012 où la température ambiante a dépassé 40°C et le NAP se sublime. Les mêmes résultats sont obtenus pour les restes des essais de désorption.

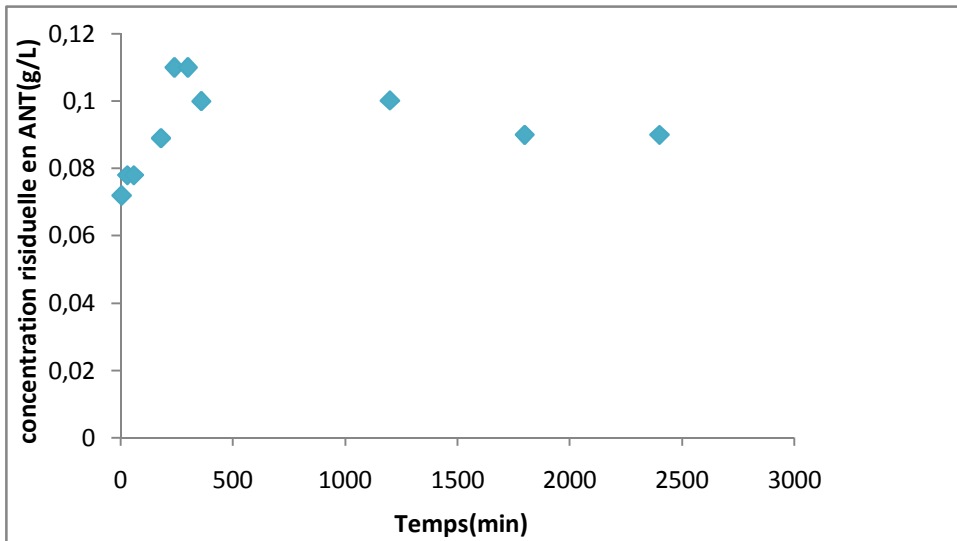


Figure V.5 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 1 du sol

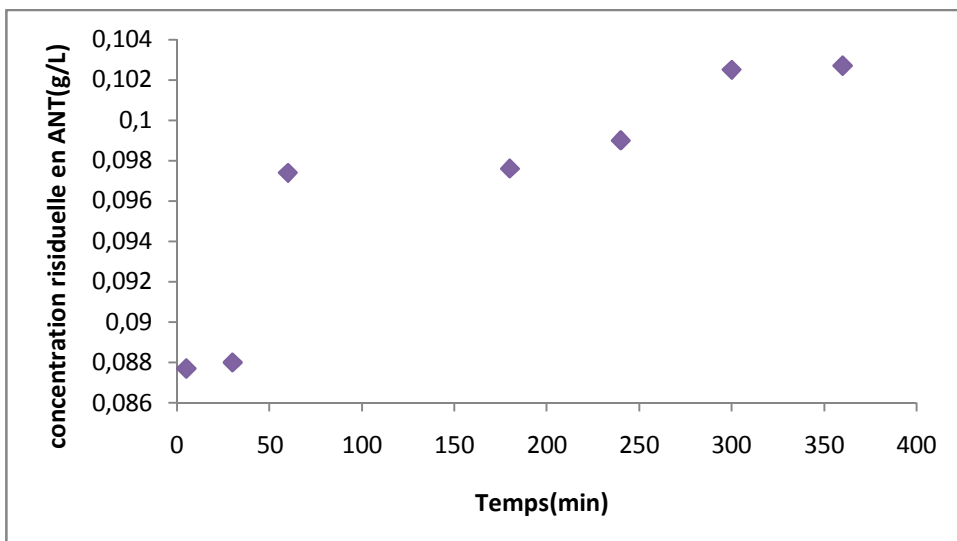


Figure V.6 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 2 du sol

V.5. Réalisation de l'isotherme de désorption

La figure V.5 représente la quantité désorbée en fonction de la concentration résiduelle de l'ANT en solution. Nous observons que les deux horizons désorbent le polluant de façon similaire. L'isotherme est de **type S** pour les deux niveaux et ces résultats sont conformes avec la revue bibliographique qui reporte principalement deux formes d'isothermes pour l'adsorption des biotensioactifs : Une forme S et une forme C. [34]

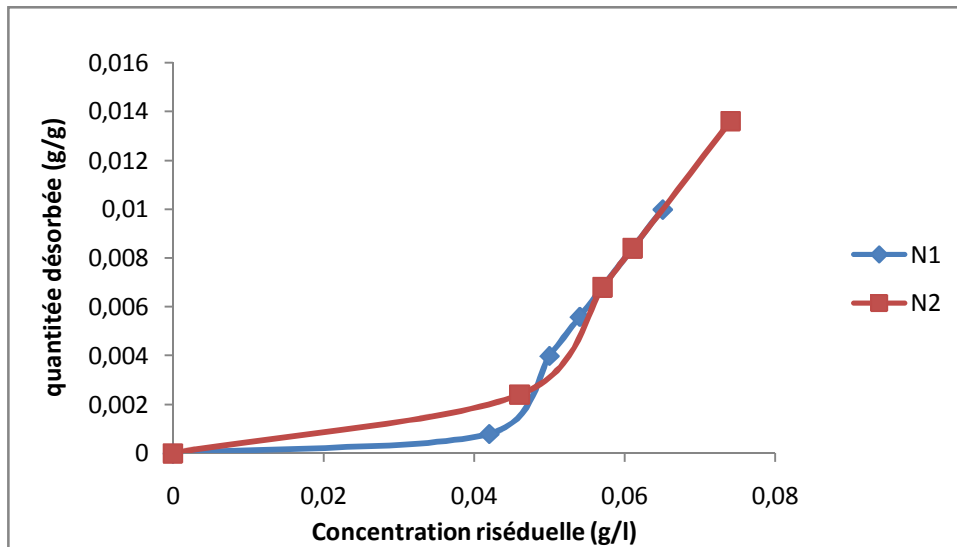


Figure V.7: Isothermes de désorption de l'ANT sur les deux niveaux du sol

On réalise trois lavages successifs de sol et pour différentes concentrations de TA.

Pour le N1 et concentration de 0.5g/l on a une élimination de 30.3% de l'ANT et 28.51% pour le N2 ; pour 1g/l de TA, on a une élimination de 46% et 39.22% respectivement pour N1 et N2 .Des taux de mobilisation de 91.69% et 83.25% sont obtenus respectivement pour les deux horizons.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de TA de 5g/l ou le taux de réduction est **99.97%** pour le N1 et **99.96%** pour N2 ; donc 5g/l de TA et 3 lavages est suffisante pour dépolluer le sol. On constate aussi qu'à chaque fois que la concentration en TA augmente son efficacité pour la remédiation est meilleure.

A-Isotherme de type Langmuir :

La valeur de coefficient de corrélation (R^2) trouvée pour le N2 de sol montre que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Langmuir ; dans ce cas l'adsorption est en monocouche, localisée et n'autorise pas la fixation de d'autres solutés sur un site déjà occupé.

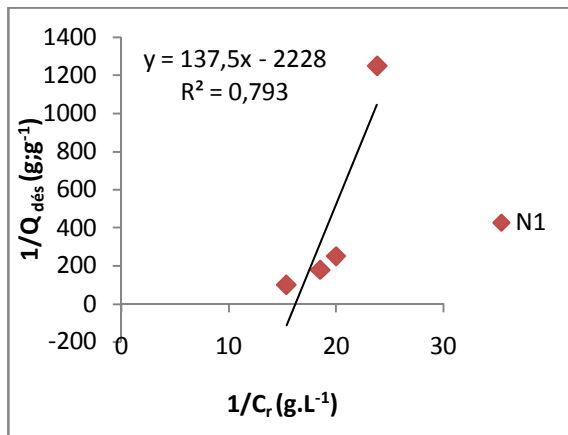


Figure V.8 : isotherme de Langmuir pour la désorption de l'ANT sur le N1

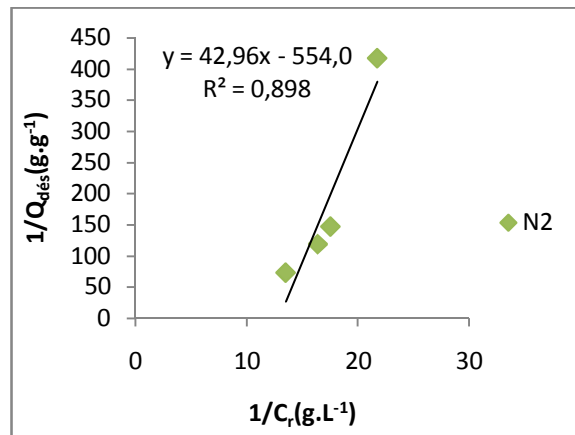


Figure V.9 : isotherme de Langmuir pour la désorption de l'ANT sur le N2

A-Isotherme de type Freundlich :

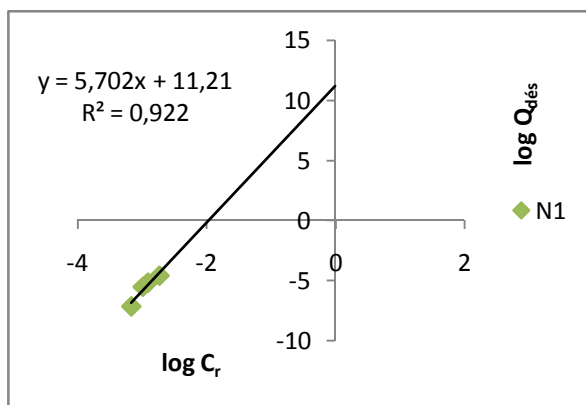


Figure V.10 : isotherme de Freundlich pour la désorption de l'ANT sur le N1

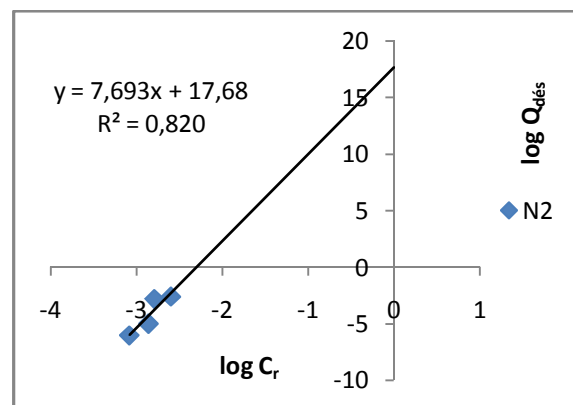


Figure V.11 : isotherme de Freundlich pour la désorption de l'ANT sur le N2

La valeur de coefficient de corrélation (R^2) trouvé pour le N1 de sol est bien ajustée par le modèle de Freundlich. On plus $1/n > 1$ et égale à 5.702 donc l'isotherme est de type S ce qui confirme notre résultats.

V.6. Incidence du taux de contamination sur la remobilisation

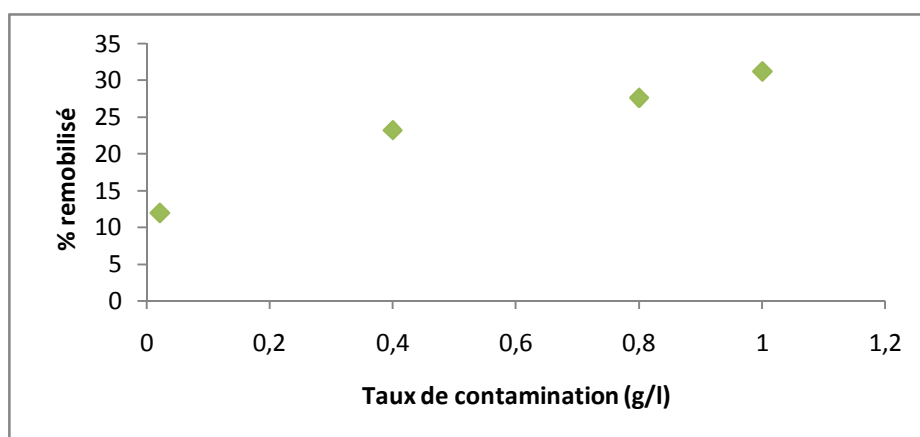


Figure V.10 : pourcentage de remobilisation de l'ANT en fonction du taux de contamination du sol

Le but de cette partie est l'étude de l'influence du taux de contamination sur le pouvoir mobilisant de TA. Les résultats montrent que plus le sol est contaminé plus sa remobilisation avec le TA est efficace jusqu'à la saturation des micelles de TA.

La figure V.10 représente le pourcentage de la quantité remobilisée en fonction du taux de contamination du sol. Plus le sol est contaminé et plus la fraction de HAP solubilisée augmente.

V.7 : L'efficacité de différents extraits pour la remédiation

Tableau V.3 : les résultats de désorption de l'ANT pour les différents extraits de Sapindus

L'extrait	Extrait à froid	Extrait à chaud	Poudre + l'eau distillée	Poudre + l'eau de robinet
C_r (g/L)	0.098	0.11	0.089	0.084
$Q_{dés}$ (%)	32.65	40	25.84	21.42

A partir des résultats, on constate que l'extrait à l'eau chaude est le plus efficace pour la remobilisation de l'ANT. La décoction de la poudre de Sapindus permet de ressortir les matières actives de fruit (éclatement des cellules riches en saponine) et donc plus d'activité, plus de solubilisation des molécules hydrophobes. L'extrait à l'eau froide est moins efficace car moins de matières actives qui sortent de fruit et donc une faible remobilisation.

Pour la poudre de Sapindus seule avec l'eau on a une faible capacité de dépolluer le sol car la quantité de saponines qui sort n'est pas suffisante pour remobiliser une grande partie de polluant.

V.8. Effet de tensioactif sur la plantation des haricots : expérience sur la fertilisation de saponine

V.8.1. L'influence sur la germination des haricots



Figure V.11 : la germination des haricots avec l'eau (à gauche) et avec le TA (à droite)

On remarque que 9 grains de haricots sont germés parmi les dix grains pour les boîtes qui sont avec le TA et 8 grains pour celle de l'eau. Donc ce TA n'est pas nocif pour les plantes ; les constituants de Sapindus sont efficaces pour la germination de l'haricot.

V.8.2. L'influence sur la croissance des haricots



Figure V.12 : les pots des sols dépollués avec l'eau (a gauche) et avec le TA (a droite)



Figure V.13 : les pots des sols normaux avec l'eau (a droite) et avec le TA (a gauche)

Pour les sols dépollués comme montre la figure V.10 la plante en eau qui a la plus longue tige par rapport celle de TA.

Pour les sols normaux, la croissance de haricots de TA est rapide, en plus les tiges sont longues et les feuilles sont larges par rapport à celle de l'eau.

Donc notre TA est efficace pour la germination et la croissance des plantes car il est riche en minéraux et en matières organiques. C'est un fertilisant (la structure des saponines contient des sucres et une partie aglycone).



Synthèse bibliographique

Partie expérimentale

Résumé

Liste des abréviations

*Liste des tableaux et
des figures*

Sommaire

Introduction

Chapitre I :
La pollution causée par les
hydrocarbures

Chapitre II :

Les techniques de dépollution du sol

Chapitre III :
Généralités sur Sapindus
Mukorossi

Chapitre IV :
Matériels et méthodes

Chapitre V :
Résultats et discussions

Conclusion

*Références
bibliographiques*

Annexes

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Concentration des HAP (mg.kg^{-1} de sol) dans les sols contaminés í í í í í 4

Tableau I.2 : Demi-vies des HAP par biodégradation dans le sol í í í í í í í í í í í 9

Tableau IV.1 : caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques du sol étudiéí í í .25

Tableau IV.2 : propriétés physico-chimiques des HAP étudiésí í í í í í í í í í í ..26

Tableau IV.3 : conditions utilisées dans l'analyse par HPLCí í í í í í í í í í í í 29

Tableau V.1 : Caractéristiques des différents extraits bruts préparés à partir des fruits de *Sapindus mukorossi* í ..34

Tableau V.2 : Les valeurs d'extractive des fruits (rendement)í í í í í í í í í í í ..34

Tableau V.3 : les résultats de désorption d'ANT pour les différents extraits de *Sapindus* í .40

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme de transfert des HAP en environnement í í í í í í í í í í í .3

Figure I.2 : Description schématique des cibles et des voies d'exposition aux hydrocarbures dans les sols í 4

Figure I.3: Risk based exposure to contaminants í í í í í í í í í í í í í í í í ..5

Figure II.1 : L'injection de permanganate de potassium pour l'oxydation d'un sol contaminé avec des HAP í 12

Figure II.2 : Représentation schématique d'une micelle de surfactant í í í í í í í í í ...14

Figure III.1: Les principaux squelettes stéroïdiques í í í í í í í í í í í í í í í í ..20

Figure III.2 : Les principaux squelettes triterpéniques í í í í í í í í í í í í í í í í .20

Figure IV.1 : les fruits de Sapindus mukorossi í ...27

Figure IV.2 : les fruits de Sapindus mukorossi secí 27

Figure IV.3 : La poudre de fruitsí ... í ...28

Figure V.1 : Aspect de l'extrait à l'eau froideí .34

Figure V.2 : Aspect de l'extrait à l'eau chaude í ..34

Figure V.3 : L'évolution de la turbidité en fonction de la concentration de l'extrait à l'eau brutí í í í í í .í ..35

Figure V.4 : cinétique de solubilisation de l'anthracène en présence de biosurfactantí í 36

Figure V.5 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 1 du solí í í í í í í í í í 37

Figure V.6 : cinétique de désorption de l'ANT sur le niveau 2 du solí í í í í í í í í í ...37

Figure V.7 : Isothermes de désorption de l'ANT sur les deux niveaux du solí í í í í í 38

Figure V.8 : Isotherme de Langmuir pour la désorption du l'ANT sur l'horizon 1í í í í 39

Figure V.9 : Isotherme de Langmuir pour la désorption du l'ANT sur l'horizon 2 í í í ...39

Figure V.10 : Isotherme de Freundlich pour la désorption du l'ANT sur l'horizon 1í í í 39

Figure V.11: Isothermes de Freundlich pour la désorption de l'ANT sur l'horizon 2í í í ...37

Figure V.12 : Concentration remobilisée en fonction du taux de contamination du solí í .39

Figure V.13 : la germination des haricots avec l'eau (à gauche) et avec le TA (à droite)í ...31

Figure V.14 : les pots des sols dépollués avec l'eau (a gauche) et avec le TA (a droite)í í 41

Figure V.15 : les pots des sols normaux avec l'eau (a droite) et avec le TA (a gauche)í í .42

Introduction

La pollution des sols par les hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) a été reconnue comme un problème majeur depuis de nombreuses années. L'impact environnemental de ces molécules hydrophobes, persistantes, aux effets toxiques (mutagènes et cancérigènes) rend nécessaire la décontamination des sites concernés ; d'où les voies physiques et chimiques de la remédiation du sol restent très limitées du fait de leurs cout ou de leur impact secondaire sur l'environnement.

Afin de remplacer ces produits, une méthode de lavage alternative, mettant en œuvre des surfactants naturels, augmente dans plusieurs cas la solubilité apparente des polluants et par conséquent leur mobilité dans les sols. L'utilisation des biosurfactants est aujourd'hui, reconnue comme une méthode indispensable, moins coûteuse par rapport aux voies physico-chimiques, sans effets secondaires et par conséquent, une meilleure protection de l'environnement.

L'arbre *Sapindus mukorossi* est connu depuis des années par les populations qui ont toujours utilisé ces fruits pour ses pouvoirs détergents très intéressants pour le lavage du linge et les soins corporels. Son fruit appelé noix de lavage est très abondant en Algérie et très peu d'études y sont rapportées dans la littérature. La saponine ; substance bioactive majoritaire dans ce fruit est un tensioactif naturel à plusieurs propriétés et est utilisée par plusieurs industries. Que ce soit en agriculture en tant qu'insecticide, en médecine et en pharmacologie pour ses propriétés antibactériennes et anti-inflammatoires.

Notre but est l'étude de l'efficacité de fruit de *Sapindus* pour la remédiation des sols pollués par l'anthracène et le naphthalène.

Le présent mémoire se subdivise en trois parties. La première est une analyse de la littérature scientifique où sont exposées les données relatives aux HAP dans le sol : sources, toxicité, sorption, dégradation. Après avoir défini les différentes techniques de réhabilitation utilisées, notre attention se portera sur les biosurfactants .dans la dernière partie dans notre étude bibliographique on présente le *Sapindus mukorossi* : historique, ses constituants, sa toxicité.

Dans la seconde partie, les matériels et méthodes seront présentés, ainsi que les caractéristiques des appareillages et des produits utilisés ; les protocoles expérimentaux seront également détaillés.

La troisième partie de ce mémoire est consacrée à la présentation et la discussion des résultats obtenus concernant :

- L'étude de la solubilisation des HAP par le biosurfactant
- L'étude de la cinétique de désorption des HAP
- L'étude des isothermes de désorption ainsi la modélisation (isotherme de Freundlich et Langmuir). Les expériences ont été menées en réacteurs statiques et sur deux niveaux de sol.
- L'incidence du taux de contamination du sol sur la remobilisation a été évaluée.
- Enfin, l'influence de *Sapindus* sur la germination et la croissance des haricots.

- [1] SAMANTA S.K., SINGH O.M. et JAIN R.K., (2002), Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation ó review, *Trends in Biotechnology*, **20**, (6), 243-248.
- [2] LI J. et CHEN B.H., (2002), Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, *Chemical Engineering Science*, **57**, (14), 2825-2835..
- [3] MENZIE C.A., POTOCKI B.B. et SANTODONATO J., (1992), Exposure to carcinogenic PAHs in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, (7), 1278-1284
- [4] RABABAH A. et MATSUZAWA S., (2002), Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. II - Recirculating photodegradation technique, *Chemosphere*, **46**, 49-57.
- [5] WILCKE W., (2000), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soils ó a review, *J. Pla Nutr. Soil Sci.*, **163**, 229-248.
- [6] MOTELAY-MASSEI A., OLLIVON D., GARBAN B., TEIL M.J., BLANCHARD M. et CHEVREUIL M., (2004), Distribution and spatial trends of PAHs and BPCs in soils in the Seine River basin, France, *Chemosphere*, **55**, (4), 555-565.
- [7] JUHASZ A.L. ET NAÏDU R., (2000), Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **45**, 57-88.
- [8] PHILLIPS D.H., (1999), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet, *Mutation Research*, 443, 139-147.
- [9] Loi Canadienne sur la Protection de l'Environnement (LCPE), *Liste des substances d'intérêt prioritaire-Rapport d'évaluation-Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*, (1994), 69p.
- [10] Conseil National de Recherches Canada (CNRC), *Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le biote*, n° de publication CNRC 18981, Ottawa, Ont., (1983), 209 p.
- [11] HUANG W., PENG P., YU Z. et FU J., (2003), Effect of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments, *Applied*

Geochemistry, **18**, 955-972.

[12] LUTHY R.G., AIKEN G.R., BRUSSEAU M.L., CUNNINGHAM S.D., GSCHWEND P.M., PIGNATELLO J.J., REINHARD M., TRAINA S.J., WEBER W.J. et WESTALL J.C., (1997), Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, (12), 3341-3347

[13] HATZINGER P.B. et ALEXANDER M., (1995), Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, (2), 537-545.

[14] PIGNATELLO J.J. et XING B., (1996), Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles ó Critical review, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, (1), 1-11.

[15] RAO P. S.C., (1990), Sorption of organic contaminants, *Wat. Sci. Tech.*, **22**, (6), 1-6.

[16] WHITE J.C., ALEXANDER M. et PIGNATELLO J.J., (1999), Enhancing the bioavailability of organic compounds sequestered in soil and aquifer solids, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, (2), 182-187.

[17] KARICKHOFF S.W., BROWN D.S. et SCOTT T.A., (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Wat. Res.*, **13**, 241-248.

[18] KARIMI-LOTFABAD S., PICKARD M.A. et GRAY M.R., (1996), Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, (4), 1145-1151.

[19] APPERT-COLLIN J.C., DRIDI-DHAOUADI S., SIMONNOT M.O et SARDIN M., (1999), Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media, *Phys. Chem. Earth (B)*, **24**, (6), 543-548.

[20] CHEFETZ B., DESHMUKH A.P., HATCHER P.G. et GUTHRIE E.A., (2000), Pyrene sorption by natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, (14), 2925-2930.

[21] SALLOUM M.J., CHEFETZ B. et HATCHER P.G., (2002), Phenanthrene sorption by aliphatic rich natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (9), 1953-1958

- [22] PIGNATELLO J.J., XING B., (1996), Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles ó Critical review, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, (1), 1-11.
- [23] WILD S.R. et JONES K.C., (1995), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget, *Environ. Pollut.*, **88**, 91-108.
- [24] TOTSCHE K.U., DANZER J. et KÖGEL-KNABNER I., (1997), Dissolved organic matter enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement, *J. Environ. Qual.*, **26**, 1090-1100
- [25] JOHNSON W.P. , AMY G.L., (1995), Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, (3), 807-817
- [26] OPHOFF H., STORK A., VEERKAMP W. et FUHR F., (1996), Volatilization and mineralization of [3-14C]fluoranthene after soil incorporation and soil surface application, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **64**, 97-109
- [28] ERIKSON M., DALHAMMAR G. et BORG-KARLSON A.K., (2000), Biological degradation of selected hydrocarbons in an old PAH/creosote contaminated soil from a gas work site, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 619-626.
- [29] HO Y., JACKSON M., YANG Y., MUELLER J.G. et PRITCHARD P.H., (2000), Characterization of fluoranthene- and pyrene-degrading bacteria isolated from PAH contaminated soils and sediments, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, **24**, 100-112.
- [30] KANALY R.A. et HARAYAMA S., (2000), Biodegradation of high-molecular-weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by bacteria - Minireview, *Journal of Bacteriology*, **182**, (8), 2059-2067.
- [31] NAM K. et ALEXANDER M., (2001), Relationship between biodegradation rate and percentage of a compound that becomes sequestered in soil, *Soil Biology & Biochemistry*, **33**, 787-792

- [32] HURST C.J., SIMS R.C., SIMS J. L., SORENSEN D.L., MCLEAN J.E , HUMING S., (1996), Polycyclic aromatic biodegradation as a function of oxygen tension in contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, **51**, 193-208.
- [33] Sita remediation, article de presse 2010 ; www.sitaremediation.fr
- [34] SOPHI.G (2004).Remobilisation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présent dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique .Thèse de doctorat .Université de limoges.
- [35] COME J.M. et DUCREUX J., (2001), Dépollution par injection de tensioactifs d'un forage d'alimentation en eau potable contaminé par du fioul domestique, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, **240**, 41-47.
- [36] LECOMTE P., *Les sites pollués : traitement des sols et des eaux souterraines*, Edition Lavoisier, Tec & Doc. (1995)
- [37] MASTEN S.J. et DAVIES S.H.R., (1997), Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils, *J. Contam. Hydrol.*, **28**, 327-335.
- [38] BANAT M., MAKKAR R.S. et CAMEOTRA S.S., (2000), Potential commercial applications of microbial surfactants, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**, 495-508
- [39] Fiechter, (1992).Biosurfactants: moving towards industrial application, *Tibtech*, 10, 3-12
- [40] Banat .I.M. (1995).Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: a review ; *Bioresource Technol.* 51:1-12.
- [41] Santanu Paria, (2009).Solubilisation et biodégradation de naphthalène en présence de *Sapindus mukorossi* système mélangés avec des agents tensioactifs en Inde.
- [42] Vipulanandan C. and Ren X.,(2000).Enhanced solubility and biodegradation of naphthalene with biosurfactant, *journal of environmental engineering*, 126,(7),629-634.
- [43] West C.C. and Harwell J.H., (1992). Surfactants and subsurface remediation, *Environ.Sci.Technol*, 36, (12), 2324-2330.

- [44] Viglianti C., Brauer C., Laforest V., Bourgois J., (2008). Meilleures techniques disponibles de lavage de sols contaminés par les HAP : Etude d'un procédé basé sur les cyclodextrines, emse ó 00358224, version 1-3 Feb 2009.
- [45] Eddouaouda K.; Sami M.; Badis A. ;(2011) .Characterization of a novel biosurfactant produced by *Staphylococcus* sp.strain 1E with potential application on hydrocarbon bioremediation, 51, 1-11.
- [46] La Flore De Mostaganem, (2010) ~~Le Sapindus Mukorossi, l'arbre à savon ou noix de lavage~~
- [47] Pandey, B.P., ~~Taxonomy of Angiosperms~~, Chand and Company Ltd. Ram Nagar, Newdelhi, (2001), 297-299
- [48] Orwa, C., Multua, A; Kindt, R., Jamnadass, R. and Simons, A., ~~Agroforestry Database: a tree reference and selection guide~~, version 4.0, (2009)
- [49] Braham, M.; Sree, A., and Saxena, C., ~~Effect of pre-sowing treatments on the seed germination of Sapindus mukorossi Geartn and Sapindus trifoliatus~~, L. Advenes in Plant sciences, 9(1), (1996), 137-142
- [50] Youcefi D. extraction de substances bioactives du fruit du *Sapindus mukorossi*, caractérisation et application .Thèse de magistère, USB (2011).
- [51] Chan, P., Mak, M., Wang, Y., ~~Composition comprising triterpene saponins and compounds with angeloyl functional group, methods for preparing same and uses thereof~~ (2009)
- [52] Mackie,A.M., Singh, H.T., et Owen, J.M. ~~Studies on the distribution, biosynthesis and function of steroidal saponins in echinoderms~~ Comp. Bioch. Physi. 56B, (1977), 9-14
- [53] Bruneton, J., ~~Pharmacognosie. Phytochimie des plantes médicinales~~ Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 2^{ème} Ed, (1999), 915 p
- [54] Harmatha, J., ~~Chemo-ecological role of spirostanol saponins in the interaction between plants and insects~~ (2000), 129-141
- [55] Gl-stndag, Z; Mazza, G, ~~Saponins: Properties, Applications and Processing~~ redOrbit, (2007)
- Sparg, S. G.; Light, M. E.; van Staden, J. ~~Biological activities and distribution of plant saponins~~ J. Ethnopharmacol. 94, (2004), 219-243

- [56] Sparg, S. G.; Light, M. E.; van Staden, J. ~~ø~~Biological activities and distribution of plant saponins ~~ø~~ J. Ethnopharmacol. 94, (2004), 219-243
- [57] Hommay, G., Jacky, F. and Ritz, M.F., ~~ø~~Feeding activity of limax valentianus Férussac: nocturnal rhythm and alimentary competition ~~ø~~ Journal of Molluscan Studies, 64, (1998), 137-146
- [58] Qingyi, X., Mitsutoshi, N., and al., ~~ø~~Biosurfactants for Microbubble Preparation and Application ~~ø~~ International Journal of Molecular Sciences, 12, (2011), 462-475
- [59] Poincare-N, H., ~~ø~~Etude cinétique et thermodynamique de réactions d'échange de protons et complexation de cations métalliques en milieu micellaire ~~ø~~ Thèse de doctorat (2009)
- [60] Schwarz, M. W., ~~ø~~Saponins ~~ø~~ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000), 423-485
- [61] *Recueil des normes françaises*, Qualité des sols, AFNOR Edition, (1994), 250 p.
- [62] HWANG S. et CUTRIGHT T.H, (2002), The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil, *Environ. Pollut.*, **117**, 371-378.
- [63] ROY D., LIU M. et WANG G.-T.E., (1994), Modeling of anthracene removal from soil columns by surfactant, *J. Environ. Sci. Health*, A29, **1**, 197-213.
- [64] INERIS ~~ø~~DRC-01-25590-01DR035.doc Version N 2-1 mai 2005
- [65] SHEN Y.H, (2000), Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition, *Chemosphere*, **41**, 711-716.