



**Université Mohamed Khider de Biskra**  
**Entrez votre faculté des sciences exactes et**  
**Des sciences de la nature et de la vie**  
**Entrez votre département sciences de la matière**

# **MÉMOIRE DE MASTER**

Sciences de la matière  
Chimie  
Chimie des matériaux

Réf. : 25/06/2023

---

**Présenté et soutenu par :**  
**Fattouche Hania Chahrazed**

Le :

**valorisation des peaux d'orange comme  
adsorbant et sources de polysaccharide**

---

## **Jury :**

Mr	Boumedjane Youcef	prof	Université Med Khider-Biskra	Président
Mr	Boukraa Aissam	MCB	Université Med Khider- Biskra	Rapporteur
Mlle	Chadli Ilham	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur
Mr	Sahnoune Derradji	Dr	Ingénieur de recherche conseille CRAPC	Co- Encadreur

Année universitaire : **2022/2023**

# Remerciements

*Nous remercions **ALLAH** tout puissant de nous avoir donnée la Force et le courage pour réaliser ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Boukraa Aissam** (M.C.B à l'université de Biskra), qui m'a assuré l'encadrement avec compétence et responsabilité, ainsi que pour la Confiance qu'il m'a accordée et pour son soutien. Mes remerciements s'adressent aussi à mon Co-encadreur monsieur **Sahnoune Derradji**, membre actif au niveau du CRAPC et qui nous a facilité la tâche en terme de réalisation des différentes analyses ainsi que son bon accueil.*

*Je tiens à remercier également les membres du jury Monsieur **Boumedjane Youcef** et madame **Chadli Ilham** pour avoir accepté d'évaluer et de juger ce modeste travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous associons à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires de chimie et CRAPC pour l'aide matérielle et moyens et Analyse qu'ils ont mis à Notre disposition, pour mener à bien ce travail de recherche.*

*Je tiens bien à remercier **Lina Alloui** doctorante chercheuse pour leur disponibilité et Leur aide judicieuse durant la réalisation de ce travail.*

*A tous, pour tout, merci*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail aux personnes les plus chères dans ma  
vie*

*Mon idéal père et ma mère*

*Mes frères «Karim» et« khaled »et «Wassime» et «Adib»*

*A toute la famille*

*A tous mes amis.*

*A tous mes collègues et surtout*

*Promotion Chimie des Matériaux 2022/2023*

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1.</b> Représentation schématique des Différents types de pores.....	9
<b>Figure I.2.</b> La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellulose est le dimère.....	13
<b>Figure I.3.</b> Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre .....	14
<b>Figure I.4.</b> Illustration schématique des unités formant la lignine. ....	15
<b>Figure I.5.</b> Structure de la chitine/chitosane.....	16
<b>Figure II.1.</b> Les principaux constituants d'orange.....	24
<b>Figure II.2.</b> Les épiluchures d'orange à l'état brute. ....	25
<b>Figure II.3.</b> Séchage des peaux. ....	26
<b>Figure II.4.</b> broyage des peaux séchées.....	26
<b>Figure II.5.</b> lavage et tamisage .....	27
<b>Figure II.6.</b> pré traitement par l'acide sulfurique. ....	28
<b>Figure II.7.</b> traitement chimique par l'acide acétique par l'acide formaldéhyde. ....	29
<b>Figure II.8.</b> calcination des peaux d'orange. ....	29
<b>Figure II.9.</b> diffractomètre de type D8 Advance- Brucker.....	31
<b>Figure II.10.</b> Cary 630 FTIR. ....	31
<b>Figure II.11.</b> thermo scientific PrismaE. ....	33
<b>Figure III.1.</b> Essai au bleu de méthylène pour mesurer la surface spécifique.....	37
<b>Figure III.2.</b> Diffractions grammes d'NTO, WNTO, PTO,TO et CO. ....	38
<b>Figure III.3.</b> Spectre FTIR des différents matériaux.....	40
<b>Figure III.4.</b> Photos MEB de NTO.....	41
<b>Figure III.5.</b> photos MEB de WNTO. ....	42
<b>Figure III.6.</b> photos MEB de PTO. ....	43
<b>Figure III.7.</b> photos MEB de TO.....	43
<b>Figure III.8.</b> photos MEB de CO. ....	44
<b>Figure III.9.</b> analyse EDS de peaux d'orange NTO.....	46
<b>Figure III.10.</b> analyse EDS des peaux d'orange WNTO.....	47
<b>Figure III.11.</b> Analyse EDS des peaux d'orange PTO.....	48
<b>Figure III.12.</b> Analyse EDS des peaux d'orange TO. ....	49

## Listes des figures

---

<b>Figure III.13.</b> Analyse EDS des peaux d'orange CO.....	50
<b>Figure IV.1.</b> les pectine extraites .....	58
<b>Figure IV.2.</b> Effet du temps d'hydrolyse sur le taux du rendement des pectines extraites.	59
<b>Figure IV.3.</b> Effet de température d'hydrolyse sur le taux du rendement des pectines extraites (m = 2g /t=30 min/ pH=2).....	60

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Les principales caractéristiques physiques de quelques bio sorbants natifs. ....	8
<b>Tableau I.2.</b> Composition élémentaire d'échantillons de bio sorbants agro-industriels. ....	11
<b>Tableau I.3.</b> Principaux constituants de la fraction pariétale des bio sorbants. ....	12
<b>Tableau II.1.</b> Composition chimique globale des EO ((a) : en g/g ; (b) : en g/100g) [5].	24
<b>Tableau II.2.</b> Teneur en minéraux en mg /100g MS contenues dans les EO[5]. ....	25
<b>Tableau II.3.</b> Produits chimiques utilisés. ....	25
<b>Tableau III.1.</b> Surfaces spécifiques des différents matériaux .....	36
<b>Tableau IV.1.</b> Valeurs des taux de rendement en fonction du temps.....	59
<b>Tableau IV.2.</b> Valeurs des taux de rendement en fonction de température. ....	60

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	

# Sommaire

I. L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2. Généralités sur la bio sorption .....	3
I.2.1. Avantages de la bio sorption .....	4
I.2.2. Mécanismes .....	5
I.3. Définition et origines des bio sorbants.....	6
I.4. Propriétés des bio sorbants.....	7
I.4.1. Propriétés physiques .....	7
I.4.2. Propriétés chimiques .....	10
I.5. Faisabilité de la venture de bio sorption .....	17
I.5.1. Évaluation des technologies concurrentes .....	17
I.5.2. Évaluation de la taille du marché .....	18
I.5.3. Évaluation des coûts des nouveaux bio sorbants.....	18
I.6. Sorbates.....	20
Références bibliographiques.....	21
II. Méthodes et matériaux.....	23
II.1 Méthodologie expérimentale.....	23
II.1.1. Origine des écorces d'orange .....	23
II.2. Produits chimiques .....	25
II.3. Préparation et caractérisation des écorces d'orange .....	25
II.3.1. Séchage .....	26
II.3.2. Broyage .....	26
II.3.3. Lavage et tamisage .....	26
II.4. Activation des matériaux .....	27
II.4. 1.Traitement par l'acide sulfurique .....	27
II.4. 2.Traitement par l'anhydride acétique avec le formaldéhyde.....	28
II.4.3 Traitement thermique (Calcination).....	29
II.5. Caractérisation des matériaux.....	30

## Sommaire

---

II.5.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :.....	30
II.5.2. Spectrométrie infrarouge .....	31
II.5.3. Microscope électronique à balayage :.....	32
Références bibliographique.....	34
III.Discussion des résultats .....	36
III.1 Caractérisation physicochimique .....	36
III.1.1. La surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène) .....	36
III.1.2. Caractérisation des matériaux par DRX. ....	37
References bibliographies.....	51
IV. Deuxième partie : Extraction des pectines.....	53
IV.1. Introduction.....	53
IV.2. Extraction par hydrolyse acide .....	54
IV.3. Extraction des pectines .....	55
IV.3.1. Préparation de la matière première.....	55
IV. 5. Les paramètres influençant.....	60
Références bibliographiques : .....	62
Conclusion.....	64
Résumé .....	66

Introduction

Générale

# Introduction

En Algérie, les industries agroalimentaires, génèrent d'importantes quantités de déchets. Ces derniers constituent une nuisance certaine pour l'environnement et un gaspillage de matières organiques utiles.

En premier lieu, La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits comme les oranges, afin d'éliminer certains polluants organiques et inorganiques, par adsorption, et aussi améliorer leur capacité de rétention par activations thermiques et chimiques.

L'adsorption, en particulier la bio sorption, est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

Par ailleurs, En région méditerranéenne, le secteur de l'industrie de transformation de ces fruits qui ne cesse de se développer permet la récupération d'une quantité importante de sous-produits potentiellement utilisables soit comme matières premières en d'autres secteurs de l'industrie agroalimentaire soit en alimentation animale ou en pharmacie.

Un sous-produit issu du processus de fabrication sans être l'objet principal de l'activité, peut d'abord être valorisé comme un coproduit avant d'être considéré comme déchet, certains déchets deviennent alors de véritables matières premières.

L'Algérie compte parmi les importateurs de pectines, la quantité importée atteint 10 tonnes/an [1]. Malgré qu'elle dispose des ressources fruitières importantes,

Offrant des possibilités de transformation très larges, aux industries (publics et privées) intéressées par la fabrication de jus de fruit. Ces industries rejettent annuellement des tonnages énormes de sous-produits, qui sur le plan économique, peuvent constituer une source intéressante de produits nobles (pour la récupération des pectines, huiles essentielles

## Introduction Générale

---

, Et composées phénoliques...). La demande en pectines sur le marché mondial est au-dessus de 30.000 tonnes annuellement et se développe d'environ 4-5 % [2].

**Notre étude est répartie comme suit :**

- Le premier chapitre décrit et définit en détails le procédé de la bio sorption ainsi que l'origine et les propriétés physicochimiques des biosorbants utilisés dans la technique d'adsorption et les différentes modifications apportées aux matériaux (biosorbants) afin d'améliorer leurs capacités de rétention pour différents types de polluants.
- Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, leurs origines et la méthodologie expérimentale suivie pour leur préparation, ainsi que la présentation des différents traitements appliqués et les techniques de caractérisations physiques et chimiques afin d'identifier la nature et la surface du bio sorbant. Ce chapitre présente aussi les méthodes d'analyse des échantillons pollués utilisées.
- Le troisième chapitre qui comprend deux parties portant sur les types de valorisation est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.
- Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

### *Références bibliographiques*

- [1] k. Amel épouse Derbal , "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane", Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [2] N. Ahalya و R. D. Kanamadi , "Biosorption: Techniques and Mechanisms" ، Ramachandra TV, CES Technical Report 110.

L'adsorption sur  
des supports  
biologiques : la bio  
sorption.

### **I. L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

#### **I.1 Introduction**

Le premier document sur le bio sorption a été publié en 1951, depuis lors, de grands efforts ont été faits pour préparer des biomatériaux efficaces, efficaces et économiques et leur application pour le traitement des eaux usées. En raison des caractéristiques fascinantes de bio sorption, il a reçu d'énormes attentes dans les universitaires, la recherche et les industries. On pense que, en utilisant cette nouvelle méthode dans laquelle la biomasse est utilisée comme sorbant, les polluants toxiques peuvent être sélectivement éliminés des solutions aqueuses à des niveaux faibles souhaités. Comme la biomasse présentait un large spectre de propriétés souhaitées, le concept de bio sorption a pris une importance primordiale dans divers domaines. Des progrès considérables ont été réalisés pour comprendre le mécanisme de bio sorption complexe, les méthodes de quantification (équilibre et cinétique), en mettant en évidence les facteurs qui influencent l'efficacité et le rythme du processus au cours des dernières décennies [1,5].

Au cours des années 1970, la sensibilisation et l'inquiétude croissante à l'égard de l'environnement ont mené à la recherche de nouvelles techniques capables de traiter à bon escient les eaux usées polluées avec des métaux. La recherche de nouvelles technologies impliquant l'élimination des métaux toxiques des eaux usées a attiré l'attention sur la bio sorption, basée sur les capacités de liaison de divers matériaux biologiques. Jusqu'à présent, la recherche dans le domaine du bio sorption suggère qu'il s'agit d'une alternative idéale pour la décontamination des effluents contenant des métaux et des colorants [2].

#### **I.2. Généralités sur la bio sorption**

Les termes désignant les mécanismes de la bio sorption qui sont utilisés dans la littérature n'ont pas toujours une signification évidente, et ce, souvent par un manque de définitions précises. Il est donc apparu nécessaire, avant de procéder au classement des phénomènes qu'ils désignent, de définir chacun d'entre eux [6].

La sorption biologique est une technologie innovante visant à éliminer les métaux toxiques des cours d'eau pollués en utilisant des biomasses inactives et mortes [3].

La sorption biologique peut être simplement définie comme l'élimination des substances de la solution par la matière biologique. De telles substances peuvent être organiques et inorganiques, sous des formes solubles ou insolubles. La sorption biologique est

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

un processus Physico-chimique et comprend des mécanismes tels que l'absorption, l'adsorption, l'échange d'ions, la complexité de surface et la précipitation. Il s'agit d'une propriété de la biomasse morte et vivante (ainsi que des produits excrétés et dérivés) ; telle que celle ci-dessus, peut être nécessaire et appropriée. Ainsi, le terme de bio sorption peut décrire tout système dans lequel un sorbate (par exemple un atome, une molécule, un ion moléculaire) interagit avec un bio sorbant (c'est-à-dire une surface solide d'une matrice biologique) Résultant d'une accumulation de l'interface sorbate-bio sorbant, et donc d'une réduction de la concentration de sorbate en solution. Outre l'élimination des substances organiques, des métaux et des radionucléides provenant de matrices contaminées (qui peuvent inclure des flux de traitement des déchets, des produits de lavage et des matières volatiles, des sols et autres lixiviats, des extraits, etc.) pour la protection de l'environnement [4].

Dans la littérature, les propriétés de sorption d'une large gamme de biomasses naturelles sont habituellement testées pour le traitement des eaux usées, en particulier lorsque la concentration de polluant est inférieure à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  et où l'utilisation d'autres méthodes de traitement est inefficace et trop coûteuse.

Sorption est un terme utilisé à la fois pour l'absorption et l'adsorption, ces termes sont souvent confondus. L'absorption est l'incorporation d'une substance dans un état dans un autre état différent (c'est-à-dire, les liquides étant absorbés par un solide ou les gaz étant absorbés par l'eau). L'adsorption est l'adhérence physique ou le collage des ions et des molécules sur la surface du matériau solide. Dans ce cas, le matériau accumulé à l'interface est l'adsorbat et la surface solide est l'adsorbant. La bio sorption est une sous-catégorie d'adsorption, où le sorbant est une matrice biologique. La bio sorption est un processus de liaison rapide et réversible d'ions à partir de solutions aqueuses sur des groupes fonctionnels qui sont présents à la surface de la biomasse [5].

### **I.2.1. Avantages de la bio sorption**

Les principaux avantages de la bio sorption, comparativement aux autres méthodes de traitement conventionnelles sont surtout son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du bio sorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc [1].

- Bon marché : le coût du bio sorbant est faible puisqu'ils sont souvent fabriqués à partir de matières abondantes ou de déchets.
- Métal / Colorant sélectif : les performances de sorption métal / colorant des différents types de biomasse peuvent être plus ou moins sélectives sur différents métaux. Cela

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

dépend de divers facteurs tels que le type de biomasse, le mélange dans la solution, le type de préparation de la biomasse et le traitement physico-chimique.

- Régénératif : les bio sorbants peuvent être réutilisés après recyclage du métal.
- Pas de génération de boues : aucun problème secondaire avec les boues ne se produit avec la bio sorption, comme c'est le cas pour de nombreuses autres techniques, par exemple la précipitation.
- Récupération des métaux possible : dans le cas des métaux, elle peut être récupérée après sorption de la solution.
- Performances concurrentielles : la bio sorption est capable d'une performance comparable à la technique la plus similaire, le traitement d'échange d'ions (assez coûteux), rendant le faible coût de la sorption bio un facteur important [2].

### **I.2.2. Mécanismes**

Les questions soulevées par la définition du terme de bio sorption, et plus généralement de celui de sorption, viennent de la diversité des sorbants utilisés, des facteurs physicochimiques rencontrés mais surtout des mécanismes influant le processus. En effet, la littérature ne reporte pas moins de 12 mécanismes regroupés régulièrement sous le même terme conceptuel de « bio sorption » : adsorption, absorption, physisorption, chimisorption, complexité, coordination, chélation, micro précipitation de surface, transfert de protons, interactions électrostatiques, échange d'ions et forces de van der Waals. Ces termes sont régulièrement utilisés dans la littérature, sans que soient relevés les liens hiérarchiques les unissant, ce qui suggère qu'il s'agit de mécanismes indépendants. Pour définir le terme de bio sorption, il convient de considérer les deux parties de ce mot : « bio » et « sorption ». « Bio » se réfère à l'origine biologique du sorbant (et on parle alors de bio sorbant) c'est-à-dire de la surface sur laquelle viendra se lier l'ion ou la molécule que l'on souhaite retirer d'une phase liquide ou gazeuse. « Sorption » désigne l'ensemble des mécanismes physico-chimiques par lequel l'élément à éliminer viendra se lier au bio sorbant. La bio sorption est ainsi une sous-catégorie de sorption définie par la nature du sorbant utilisé et non par le mécanisme employé [6].

### I.3. Définition et origines des bio sorbants

Les bio sorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale  $C_x (H_2O)_y$ . Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les bio sorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

L'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pour l'environnement et la santé. En ce qui concerne la bio sorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tel que l'écorce et la sciure de bois.

Les récentes décennies ont en effet vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption, tels que les coquilles vertes des noix de coco, aiguille de pin, écorces de pin, cornet de pin, feuilles de chêne, coquilles des noix, coquilles d'arachide, paille de riz, déchet du thé vert pour le traitement d'effluent contenant des métaux lourds la poudre des écorces de soya pour l'adsorption de colorants, pour la fixation des ions métalliques les épluchures de grenadier ; déchet de thé, cendre d'enveloppe de riz pour l'élimination de colorants basiques les tiges de banane, la sciure de bois des écorces d'ail, marc de café, de papaye, des fibres marines .

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été utilisés avec succès, avec dans certains cas des capacités et vitesses d'adsorption assez proches de celles des charbons actifs commerciaux [1].

Afin de satisfaire la demande industrielle, un bio sorbant doit être bon marché et donc exiger peu de transformations. Il doit également être abondant, et de préférence être un coproduit ou le déchet d'une industrie. La plupart des matériels biologiques ont une affinité pour les polluants inorganiques et organiques, ce qui signifie qu'il y a un grand potentiel de bio sorption avec de nombreux types de biomatériaux. Les types de substrats d'origine biologique qui ont été étudiés pour la préparation d'un bio sorbant incluent des populations microbiennes (bactéries, champignons filamenteux, levures), des algues, des boues activées, des déchets industriels, alimentaires et agricoles et d'autres substances comme le chitosan,

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

la cellulose, etc. L'utilisation d'un matériel biologique mort semble être une meilleure alternative pour la majorité des études concernant la suppression des métaux par bio sorption [6].

En général, les bio sorbants sont habituellement préparés à partir de la biomasse de déchets naturellement abondante par inactivation et sont habituellement prétraités par lavage à l'acide ou à la base avant le séchage final. Certains types de biomasse doivent être soit immobilisés par une matrice polymère synthétique, soit greffés sur un support inorganique tel que la silice pour obtenir des particules présentant les propriétés mécaniques requises. De plus, la simple coupe ou broyage de la biomasse sèche fournit des particules de bio sorbants tableaux avec la taille désirée.

En général, la majeure partie du bio sorbant utilisé était de biomasse morte ; Cela présente des avantages spécifiques par rapport à l'utilisation de microorganismes vivants : les cellules mortes peuvent être facilement stockées ou utilisées pendant de plus longues périodes, la biomasse morte n'est pas soumise aux limitations de toxicité des métaux, l'apport en nutriments n'est pas nécessaire, les bio sorbants chargés d'ions métalliques peuvent être facilement désorbé et réutilisé. Cependant, l'utilisation de biomasse non vivante sous forme de poudre présente certains inconvénients tels que : difficulté de séparation de la biomasse du système réactionnel, perte de masse après régénération, faible résistance mécanique et petite taille de particule qui rend difficile son utilisation en discontinu et Systèmes continus. Cependant, ces problèmes peuvent être surmontés en utilisant un procédé d'immobilisation approprié [5].

### **I.4. Propriétés des bio sorbants**

#### **I.4.1. Propriétés physiques**

##### **I.4.1.1. Structure poreuse**

La structure poreuse d'un adsorbant est caractérisée par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux, exprimés en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivement. Le tableau (II.1) regroupe les principales caractéristiques physiques de quelques bio sorbants natifs. Ces données montrent clairement le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présente des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs commerciaux, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique (SBET) de 1100 et de 1006  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  obtenues par Kang et Swiatkowski, respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Le faible

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

développement de la surface spécifique des bio sorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, des chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption ( $qm$ ) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12, et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique ( $1032 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe ( $13.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des bio sorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents [1].

**Tableau I.1.** Les principales caractéristiques physiques de quelques bio sorbants natifs.

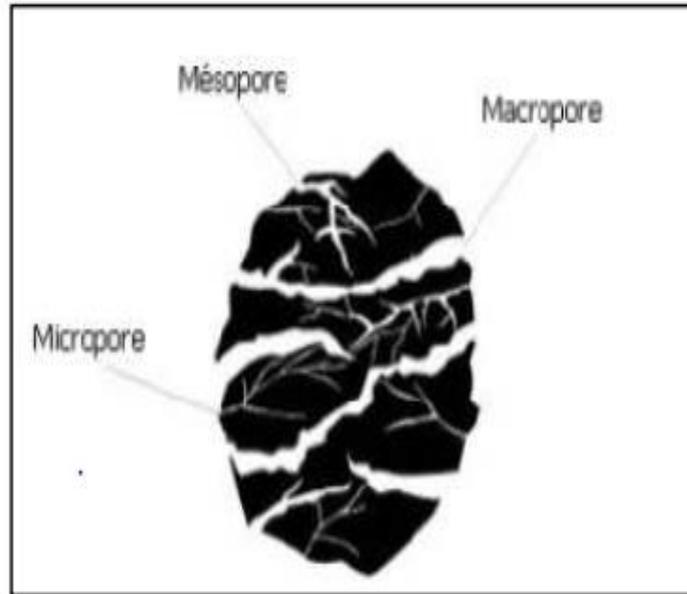
Matériau	SBET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$V_t$ pore ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho$ (kg/ $\text{m}^3$ )
Ecorces			
de mandarine	119.3	0.38	-
fibre de noix de coco	$1.186 \times 10^{25}$	3.9	0.62
Peau		des	tiges
du tournesol	1.6–3.9	-	-
Ecorce de pin	22–26	-	-
écorce de cyprès	11–18	-	-
Déchets de maïs	37–43	0.31–0.65	-
Noyau d'olive	0,187	-	1.25
Enveloppe de blé	0.67	-	0.036
Enveloppe de riz	0.83	-	0.038
écorce de bois dur	25	-	32
Coquilles de graine	614.01	0.4722	

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

---

Selon la classification I.U.P.A.C. les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Méso pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macro pores de diamètre supérieur à 50 nm [7, 9].



**Figure I.1.** Représentation schématique des Différents types de pores.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macro pores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les méso pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [7].

### I.4.1.2. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules [7].

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [8]. La surface spécifique d'un adsorbant, mesurée par adsorption en phase gazeuse, est calculée à partir de la capacité d'adsorption du matériau et représente la surface occupée par une molécule-sonde adsorbée dans une monocouche. Cette méthode repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, qui ont utilisé les résultats de l'adsorption de l'azote ( $\text{N}_2$ ) à 77K pour décrire la structure poreuse des charbons actifs. D'autres méthodes

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

permettent une caractérisation plus complète de la structure, mais l'ensemble de ces méthodes utilise également les résultats obtenus à partir de l'adsorption de l'azote à 77K [1].

### **I.4.2. Propriétés chimiques**

#### **I.4.2.1. Composition élémentaire**

Les principaux éléments constituant quelques bio sorbants sont récapitulés dans le tableau (II.2). Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des bio sorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différentes, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées pour les bio sorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement la chimie de sa surface. Comme rapporté dans la littérature, l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grains au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels anti suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux [1, 10].

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

**Tableau I.2.**Composition élémentaire d'échantillons de bio sorbants agro-industriels.

Matériau	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Déchet de maïs	46.1±0.04	6.1±0.04	-	1.2±0.02
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.30
Ecorce de bois dur	55.7	1.7	19.5	0.2
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93
Bagasse de canne de sucre	47.00	5.98	46.8	0.21
Coquilles de graine	36.623	5.785	49.501	1.625
Charbon actif	97.05	-	1.48	-
Charbon actif commercial	88.17	0.80	3.34	0.63
Écorce de manioc	43.7	5.5	48.8	1.9
Système de manioc	50.6	5.9	42.8	0.7
Moelle de manioc	51.3	5.9	42.0	0.8

### I.4.2.2. Chimie de surface

Le *Tableau (I.2)*, montre que les bio sorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de bio sorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang *et al.* Et Swiatkowski *et al.* . La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique. Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge nulle (PHP CZ), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, ne tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente [1 ,10].

### I.4.2.3. Principaux constituants de la fraction pariétale des bio sorbants

La fraction pariétale d'un bio sorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le tableau (II.4), regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de quelques auteurs menés sur un total de douze bio sorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des bio sorbants.

Le terme *biomasse* (de grecque, bio, la vie + maza ou la masse) se rapporte à plusieurs matériaux comme le bois, les récoltes boisées de recyclage, les déchets agricoles, le recyclage d'espèce herbacée, les résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, les herbes, les déchets issus des transformations des produits alimentaires, les plantes aquatiques, les déchets des animaux, d'algues, etc. Les plus grandes catégories d'hydrate de carbone qui sont prépondérants dans la composition de ces biomasses sont la cellulose et les hémicelluloses (holocellulose) [1,10].

**Tableau I.3.**Principaux constituants de la fraction pariétale des bio sorbants.

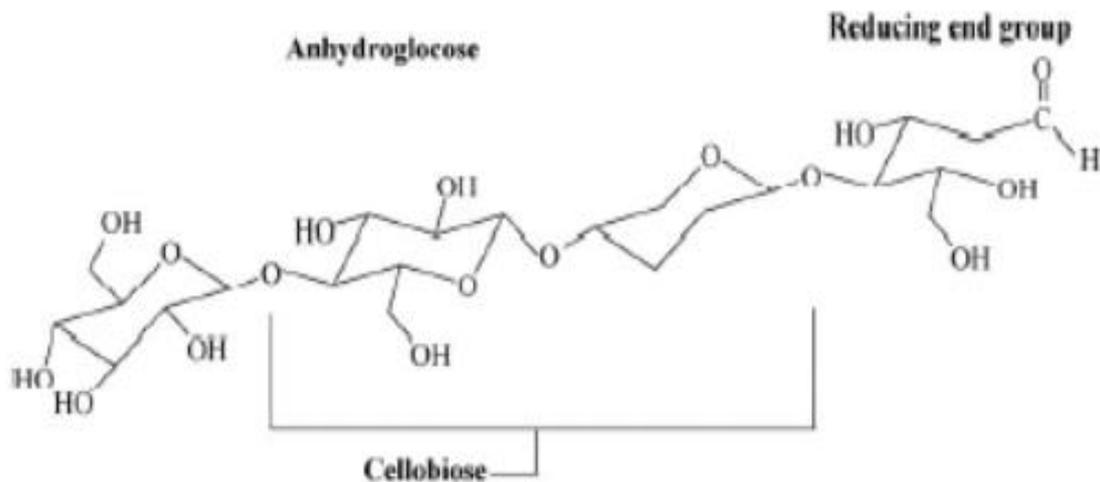
Bio sorbants	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)
Ecorce de manioc	23.3	47.7	1.9
Système vasculaire de manioc	51.6	18.6	5.3
moelle de manioc	51	27.5	5.3
Coque de coton	48.7	18.5	22.3
Epi de maïs	38.4	40.7	9.1
Enveloppe de riz	13.0	7.2	43.0
Coque de soja	67.6	13.7	4.9
Pulpe de betterave	22-24	-	2.0 Ecorce
de pin	29.2	1.1	54.8
Fibre de noix de coco	64	-	22
Tronc de papaye	34.1	-	37.33
Bagasse de canne à sucre	50.69	27.01	13.21

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse d'acide, par mesure de la perte de masse de l'échantillon, ou par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie en phase liquide. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. La méthode de Van Soest est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux, cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélective et permet de la distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Mis au point pour l'analyse de la valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur compostes, déchet sou d'autres catégories [1, 10].

- **Cellulose**

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir figure.I.2). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (n compris entre 200 et 14000) [1, 10].



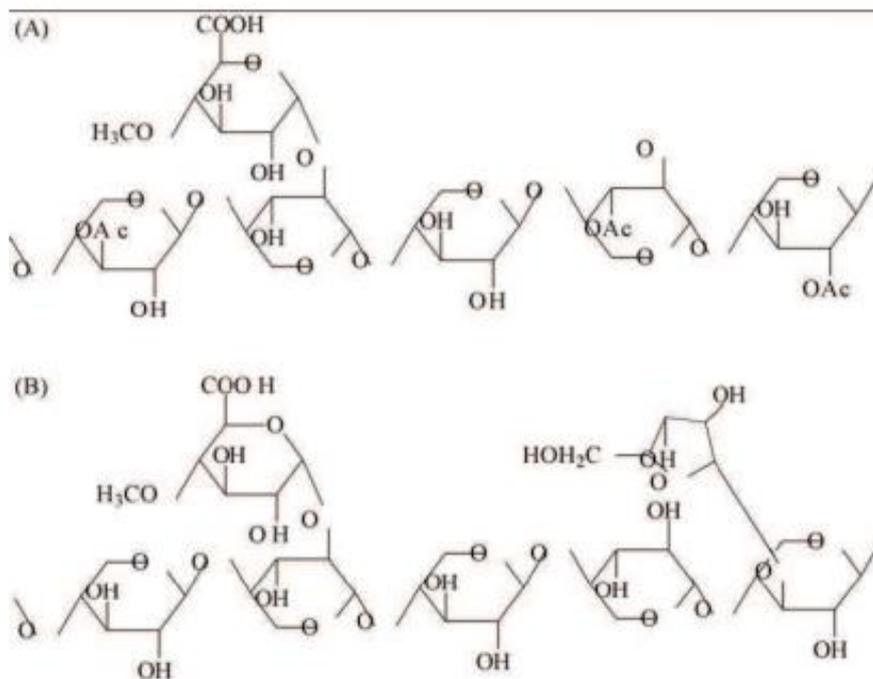
**Figure I.2.** La structure de la cellulose, le glucose est le monomère de cellulose, la cellulose est le dimère [1].

- **Hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose. Les hémicelluloses constituent

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

une classe de polymères très variés et jouent un rôle de liaison entre les fibres de cellulose, assurant ainsi le maintien de la paroi cellulaire. Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau. Les hémicelluloses sont dérivées principalement des chaînes des sucres de pentose, et agir comme le ciment liant les micelles et la fibre de cellulose [1]. Parmi le sucre le plus important des hémicelluloses, la xylose (voir figure.I.3.).



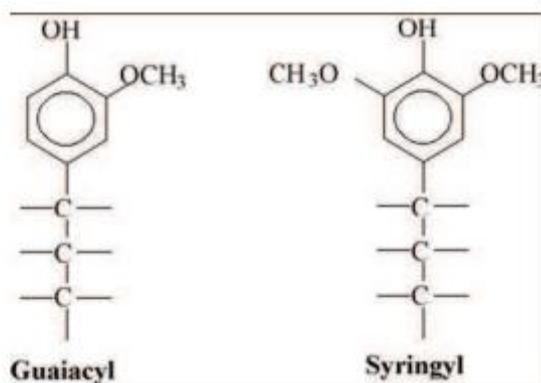
**Figure I.3.** Illustration schématique des xylènes : (A) structure partielle de xylène de bois dur et (B) structure partielle de xylène de bois tendre [1]

### • Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. La structure de ce composé est partiellement représentée sur la figure (II.4). Ce bio polymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième bio polymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La cellulose et la lignine représentent environ 70% de la biomasse végétale. Grâce à ces groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers,

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des bio sorbants. La lignine a une forte résistance aux réactions chimiques, une superficie élevée (180m<sup>2</sup>/g). Le poids moléculaire de la lignine polymère change de 2000 en 15.000 g/mol. Ces propriétés de lignine indiquent son grand potentiel comme matériau d'adsorption pour retenir les métaux lourds des eaux résiduaires. Sa structure comporte une variété de groupements fonctionnels, comme l'hydroxyle, le méthoxyl et le carbonyle, qui lui confèrent une polarité élevée. La lignine est d'ailleurs isolée et extraite de certains bio sorbants, pour être utilisée comme bio sorbant. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb et du cadmium est de 0,519 et 0.338 mmol/g respectivement. Pour leur part, d'autres chercheurs ont obtenu des capacités d'adsorption respective de 1.37 et de 1.22 mmol/g vis-à-vis du cuivre et du cadmium pour une lignine préparée à partir d'un extrait de pulpe d'eucalyptus [1].



**Figure I.4.** Illustration schématique des unités formant la lignine [1].

- **Tanins**

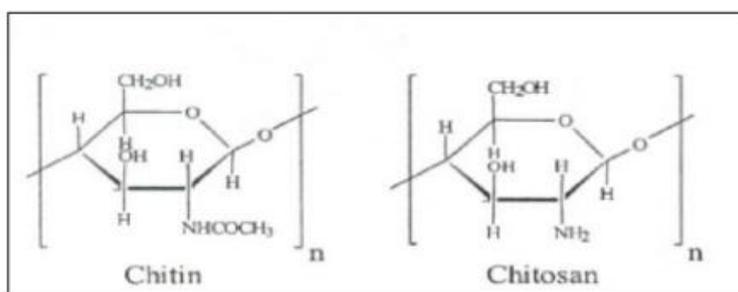
Les tanins proviennent de l'estérification des fonctions alcools du glucose par l'acide gallique (acide 3, 4, 5 trihydroxybenzoïque) et les acides polys phénoliques. Parfaitement solubles dans l'eau. Les tanins se trouvent dans pratiquement toutes les parties d'une plante (écorce, racines, feuilles, fruits) et comportent toujours des groupements phénoliques, qui confèrent des propriétés adsorbantes aux bio sorbants. L'efficacité des sous-produits dérivés De l'industrie du bois pour l'adsorption est déterminée par leur contenu en tanin et en lignine. En effet, les groupements poly phénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous- produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds Cependant, leur présence peut entraîner la coloration de l'effluent traité. Il arrive toutefois qu'un prétraitement chimique soit nécessaire pour les matériaux

## L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.

riches en tanin, en vue de prévenir la coloration de l'eau traitée, due principalement au relargage de composés phénoliques.

- **Chitine/Chitosane**

La chitine, dont la structure chimique est représentée sur la figure (II.5), est un polymère contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle est le constituant du squelette des arthropodes (crustacés, insectes, etc.) et se trouve en forte proportion dans la paroi cellulaire de certaines espèces de champignons.



**Figure I.5.** Structure de la chitine/chitosane [1].

Par exemple la carapace de crabe a été utilisée comme adsorbant par et a montré une capacité maximale d'adsorption de 243.9 mg/g vis-à-vis du cuivre. Cependant le dérivé dé-acétyle de la chitine, le chitosane, est le plus utilisé comme adsorbant, en raison de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption. Il importe aussi de souligner que ce matériau présente un potentiel d'adsorption remarquable vis-à-vis d'une grande variété de colorants avec des capacités d'adsorption souvent supérieures à celles des charbons actifs commerciaux [1].

- **Pectines**

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Ils sont constitués d'une chaîne principale et de chaîne secondaires. Les monomères et les types de branchement sont variés. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Le rôle des pectines est mis en évidence de façon plus spécifique par, lors de l'étude de la fixation des cations métalliques sur les pulpes de betteraves. Ainsi, en raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés adsorbants aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse. La similitude de la pectine et de l'alginate a fait que certaines écorces de fruits sont des bio sorbants prometteurs. Cependant leur potentiel de bio sorption a été

seulement étudié jusqu'à un degré limité malgré leur disponibilité abondante au coût minimal.

### **I.5. Faisabilité de la venture de bio sorption**

La faisabilité de l'application du procédé de sorption biologique dans la purification des eaux usées serait mieux évaluée sur la base d'une approche par étapes. Une quantité considérable de recherches sur les matériaux bio sorbant a développé une base solide de connaissances et a indiqué leur énorme potentiel. La priorité la plus élevée à l'étape initiale serait l'évaluation préliminaire et approximative du potentiel commercial et de la faisabilité de l'application de la nouvelle technologie basée sur la famille des nouveaux sorbants bio. De manière correspondante, l'étape préliminaire devrait consister en quelques études de base :

#### **I.5.1. Évaluation des technologies concurrentes [8]**

Les coûts actuels et la part de marché des procédés classiques établis pour l'enlèvement récupération des métaux des solutions diluées ou des eaux usées doivent être résumés et évalués. De même pour les nouveaux procédés non conventionnels et même les nouveaux bio-sortants qui s'approchent du stade d'application sur le terrain. Pour les cas où l'enlèvement des métaux des effluents industriels contaminés est pris en considération, les alternatives de procédé suivantes peuvent être envisagées pour une évaluation et une évaluation de faisabilité plus détaillées :

- Précipitation par adjonction de produits chimiques appropriés, suivie d'une élimination conventionnelle des solides-liquides qui pourrait être par sédimentation, flottation, filtration, dans des cas extrêmes, même par une centrifugation plus coûteuse. Les métaux ne sont pas si faciles à récupérer des boues résultantes qui finissent souvent par représenter un grave problème d'élimination.
- L'osmose inverse est un procédé à membrane qui est très efficace pour l'élimination des espèces ioniques de la solution. Cependant, les membranes sont relativement coûteuses à la fois à procurer et à opérer. L'utilisation de pressions élevées rend cette technique coûteuse et sensible aux conditions de fonctionnement. Les solutions de sous-produits concentrées résultantes rendent la récupération éventuelle des métaux plus faisable, comme c'est le cas également pour le procédé d'échange d'ions.
- L'échange d'ions est un processus très semblable à la bio sorption, dans lequel on sait que ce dernier fonctionne en grande partie sur la base de l'échange d'ions. L'échange d'ions, cependant, utilise principalement des résines polymères dérivées

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

d'hydrocarbures. La base hydrocarbonée des matériaux d'échange d'ions synthétiques les rend dépendants du prix du pétrole brut.

- La bio-réduction des métaux et de leur minéralisation (en les transformant en dépôts naturels) est une option attrayante à faible taux mais tableau car la connaissance et le contrôle des activités microbiennes impliquées dernièrement significativement avancé. De grands volumes d'eau contaminée par des métaux peuvent être économiquement purifiés.

### **I.5.2. Évaluation de la taille du marché**

Bien que l'on sache que le marché de l'élimination et de la détoxification des effluents (industriels) contenant des métaux est énorme, les chiffres réels à l'appui de cette perception générale seraient très convaincants, mais non essentiels pour le lancement de l'entreprise.

Le marché de l'échange d'ions est aussi bien établi que cette technologie elle-même. La fabrication et la fourniture de résines à base de polymères à base d'hydrocarbures échangeables d'ions sont concentrées entre les mains de très peu de sociétés chimiques géantes transnationales. Röhm & Haas, Dow Chemicals, Bayer, et quelques autres sont ceux qui ont monopolisé le marché de l'échange d'ions. Bien que les résines échangeuses d'ions soient des produits chimiques de base, il convient de mentionner que les chiffres exacts du volume et de la valeur des ventes sont assez difficiles à obtenir à partir des sources d'information habituelles. Ces chiffres semblent être une clé pour évaluer le marché potentiel des bio sorbants. Un examen quantitatif de la clientèle potentielle pour le procédé d'élimination des métaux du bio sorption doit être effectué pour différents pays où les applications de la technologie de sorption biologique seraient envisagées.

La comparaison des coûts entre la technologie conventionnelle et la nouvelle technologie établit la faisabilité des applications de bio sorbant et leur compétitivité sur le marché. Comme l'application de la technologie de sorbant bio s'avère moins coûteuse et plus compétitive, il est prévu que de nouvelles applications, sinon peut-être pas faisable, augmentera considérablement la taille du marché actuel et la portée des clients potentiels pour la technologie de sorption biologique.

### **I.5.3. Évaluation des coûts des nouveaux bio sorbants**

À ce stade, on ne sait pas quels seraient les coûts de production réels des nouveaux matériaux bio sorbants transformés en granules convenablement applicables. Les coûts approximatifs des différents types de biomasse brute doivent être déterminés, ainsi que les coûts de traitement de la biomasse dans les matériaux bio sorbants applicables, en

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

maintenant leur efficacité de sorption élevée. Cette étape nécessitera des efforts de voyage et de recherche pour établir de manière fiable les coûts et conditions exacts dans lesquels les biomasses industrielles de déchets peuvent être obtenues auprès des grands opérateurs industriels. De même pour le prix de la biomasse marine d'algues marines sélectionnées qui doit être prélevé en haute mer ou en haute mer.

L'estimation des coûts de prétraitement et de séchage de la biomasse brute pour éviter sa dégradation devra être effectuée pour des types représentatifs de biomasse disponibles en grandes quantités. Des travaux techniques préliminaires doivent être effectués sur le traitement nécessaire à la formulation de la biomasse en un produit bio sorbant approprié pour les usages du procédé. Il est prévu que différents matériaux de la biomasse brute (algues, champignons, bactéries) nécessiteront un traitement différent et spécifique pour leur formulation optimale en produits finis prêts à l'emploi. Cette partie nécessiterait des travaux de laboratoire spécifiquement prévus à petite échelle et une optimisation préliminaire des procédures impliquant un matériau bio sorbant efficace. Idéalement, toutes ces évaluations préliminaires (A, B, C) devraient être effectuées simultanément dans le cadre d'une meilleure estimation quantitative de la faisabilité de l'entreprise. Ils pourraient également être exécutés simultanément avec les efforts de l'usine-pilote techniquement orientée. Bien qu'il ne soit pas dans le cadre de ce texte de discuter plus en détail des techniques classiques d'enlèvement des métaux, il suffirait de dire que, à mesure que les normes d'émission se resserrent, les normes communes deviennent progressivement plus inadéquates ou prohibitif pour l'utilisation du traitement des eaux usées. De meilleures et efficaces technologies d'enlèvement des métaux sont invariablement plus coûteuses et souvent tout simplement impossibles à cette fin. La recherche est axée sur des remèdes efficaces et particulièrement rentables. Bio sorption promet de satisfaire aux exigences. Ses performances globales et les modes d'application des procédés justifient une comparaison avec la technologie d'échange d'ions. Dans la comparaison des processus d'échange d'ions et de bio sorption :

- Le même équipement (c'est-à-dire les tuyaux, les colonnes, etc.) peut être utilisé avec les deux (une installation de traitement donnée peut être utilisée de manière interchangeable avec les deux types de sorbants).
- Selon toutes les estimations, les biosorbants peuvent être d'au moins un ordre de grandeur moins chère (1/10).
- Seul un cycle de vie plus court peut être supposé pour les biosorbants.

Ces hypothèses conduisent à considérer le faible coût du bio sorbant comme principal facteur de différence significative entre les processus d'échange d'ions et de bio sorption. Pour cette

## **L'adsorption sur des supports biologiques : la bio sorption.**

---

raison, l'étude des sources et des coûts de la biomasse est particulièrement importante et permettra de mesurer la performance économique du procédé.

### **I.6. Sorbates :**

Une large gamme de sorbates cibles a été éliminée des solutions aqueuses à l'aide de sorbants bio, y compris les métaux, les colorants, le fluorure, les phtalates, les produits pharmaceutiques, etc. Néanmoins, la plupart des recherches sur la sorption biologique ont porté sur l'élimination des ions métalliques et des éléments connexes, Et divers ions radio isotope de ces substances. De plus, des particules et des colloïdes ont été étudiés ainsi que des composés organométalliques (loïdes) et organiques, y compris des colorants [5].

*Références bibliographiques*

- [1] k. Amel épouse Derbal , "Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane", Université Mentouri de Constantine, 2012.
- [2] N. Ahalya و R. D. Kanamadi , "Biosorption: Techniques and Mechanisms" , Ramachandra TV, CES Technical Report 110.
- [3] K. H. Chong و B. Volesky , "Description of Two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models" , Biotechnology and Bioengineering , vol. 47 ,no. 4 ,pp. 451-460 , 1995.
- [4] G. M. Gadd , "Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment" , Wiley Interscience , July 2008.
- [5] I. Michalak, K. Chojnacka, و A. Witek-Krowiak , "State of the Art for the Biosorption Process—a Review" , Applied Biochemistry and Biotechnology , vol. 170 ,no. 6 ,pp. 1389–1416 , July 2013.
- [6] N. Genevois , "Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées : Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique" , HAL Id: tel-01343191 , July 2016.
- [7] F. Benamraoui , "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture" , Université Ferhat Abbas Sétif -1 UFAS (ALGERIE)2014 ,
- [8] S. Bouacherine , "Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée" , Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-2012 , 2013.
- [9] N. Yahiaoui , "Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium ; Hydroxyapatite et charbon actif" , Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou2012/07/02 ,
- [10] J. Osnick , "Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués" , Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement) , N° d'ordre 2009-ISAL-010817 , décembre 2009.
- [11] A. Benchabane , "Rapport de synthèse de l'atelier 'technologie et qualité de la datte' , Ciheam – Options Méditerranéennes. Institut National Agronomique El-Harrach16200 Alger , Agérie"1994 ,

[12] B. Yapo "Etude de la variabilité structurale des pectines. Thèse de doctorat. France" ,  
2007

# Méthodes et matériaux

## II. Méthodes et matériaux

### II.1 Méthodologie expérimentale.

#### II.1.1. Origine des écorces d'orange

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% dans tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination des différents polluants dans la présente étude. L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc [1]. Dans la cellulose les groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle sont considérés comme accepteurs actifs pour les métaux. La modification chimique s'est montrée prometteuse en améliorant la capacité d'échange cationique due à l'augmentation des groupes fonctionnels [2].

Quoique le déchet d'orange ait été récemment utilisé comme adsorbant dans beaucoup d'études [1,3], les mécanismes de liaison de biomasse-métal ne sont pas bien maîtrisés. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des modifications chimiques des déchets d'orange ont été effectuées pour déterminer indirectement les ligands de la biomasse responsable de la fixation du métal. Des essais de sorption, avec le déchet cru d'orange et chimiquement modifié, en combinaison avec les études FTIR spectrométrie sont été effectués pour étudier les groupes fonctionnels participants dans la bio-sorption[1]. L'écorce d'orange chargée avec le métal ou modifiée par des acides et des alcalis peut agir en tant que gel d'adsorption pour retenir les métaux lourds de l'eau usée [2], tandis que la poudre d'épluchure d'orange peut décolorer l'eau usée par le biais de l'adsorption [2,4]. A ce jour un nombre réduit d'études ont été menées pour illustrer l'efficacité d'élimination des traces de polluants organiques ou inorganiques par les peaux ou les épluchures d'orange.

##### II.1.1.1. Structure morphologique de l'orange [2].

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de

• **L'écorce** : constituée de deux parties :

1. **L'épicarpe** : c'est la partie colorée appelée 'flavedo' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.

## Méthodes et matériaux

**2. Le mésocarpe :** le mésocarpe interne est appelé ‘ albédo’. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.

**3. La pulpe :** c’est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit.

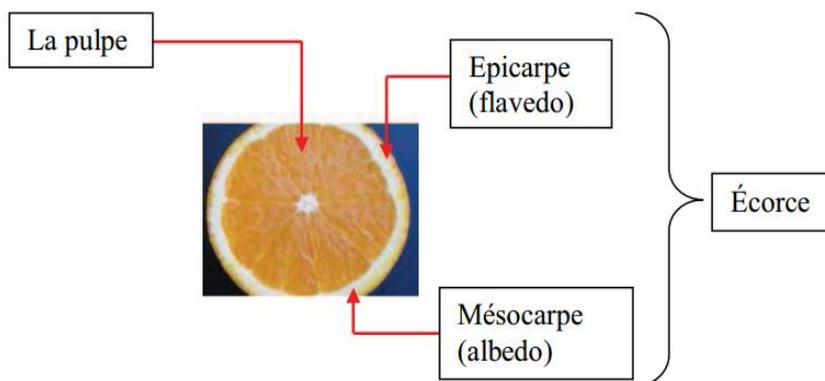


Figure II.1. Les principaux constituants d'orange. [2].

Tableau II.1. Composition chimique globale des EO ((a) : en g/g ; (b) : en g/100g) [5]

	Ecorces d'orange (EO)	
	Base sèche	Base humide
<b>Eau</b> <sup>(a)</sup>	2,970 ±0,083	0,748 ±0,005
<b>Fibres totales</b> <sup>(b)</sup>	46,405 ±0,147	11,692 ±0,037
<b>Sucres</b> <sup>(b)</sup>	46,649 ±1,859	11,754 ±0,468
<b>Protéines</b> <sup>(b)</sup>	5,855	1,475
<b>Cendres</b> <sup>(b)</sup>	3,313 ±0,024	0,835±0,006
<b>Lipides</b> <sup>(b)</sup>	1,843±0,046	0,464±0,012

**Tableau II.2.** Teneur en minéraux en mg /100g MS contenues dans les EO [5].

	Ca	Na	K	Zn	Fe	Mg	Cu
Ecorces	1201.21	312.898	222.402	186.722	158.503	156.773	112.768

## II.2. Produits chimiques

**Tableau II.3.** Produits chimiques utilisés.

Produit	Formule	Masse molaire	Pureté	T <sup>0</sup> fusion	T <sup>0</sup> ébullition
<b>Hydroxyde de sodium</b>	NaOH	40 g/mol	99%	318 °C	1388 °C
<b>Acide sulfurique</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,078 g/mol	95-97 %	10°C	337 °C
<b>Acide Chlorhydrique</b>	HCl	36.5g/mol	37%	-30 °C, 37 %	48 °C, 38 %
<b>Méthanol</b>	CH <sub>3</sub> OH	32.04 g /mol	99.5%	-97.6 °C	64.7 °C
<b>Acide acétique</b>	CH <sub>3</sub> COOH	60.05 g/mol	80%	16,64 °C	117,9 °C
<b>Formaldéhyde</b>	CH <sub>2</sub> O	30.031 g/mol	35-37%	-92 °C	-19 °C

## II.3. Préparation et caractérisation des écorces d'orange

La figure ci-dessous représente les écorces d'orange dans leur état brut. Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des écorces comporte 4 étapes physiques qui sont : le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage.



**Figure II.2.** Les épluchures d'orange à l'état brute.

### II.3.1. Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 40 et 50°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des bio sorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. A titre d'exemple, des algues verte set



Figure II.3.Séchage des peaux.

### II.3.2. Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm. La Figure II.4 représente des échantillons d'écorces d'orange broyées.

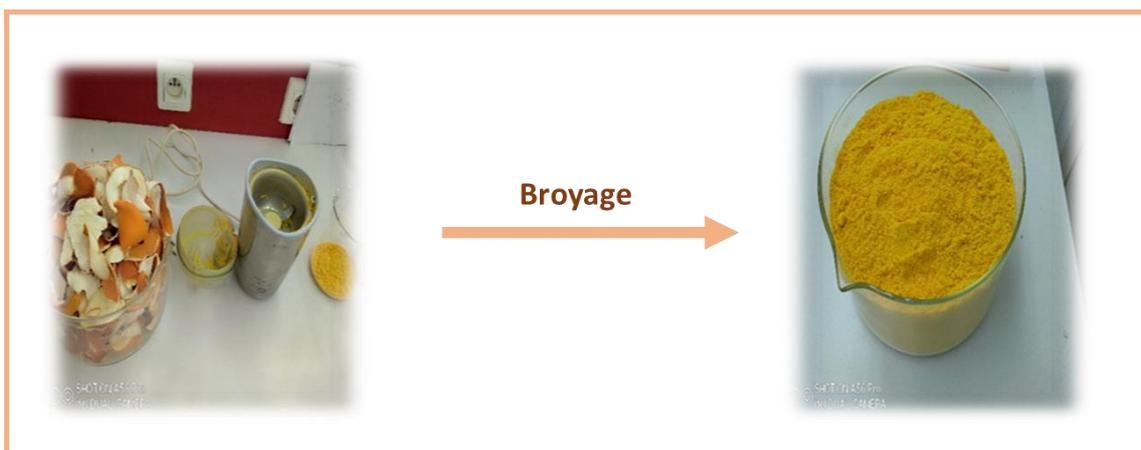


Figure II.5.Broyage des peaux séchées.

### II.3.3. Lavage et tamisage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un

agitateur magnétique pendant 24 h à une vitesse de 300 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage. Après lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés à une température modérée entre 40 et 50°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Après on procède au tamisage.

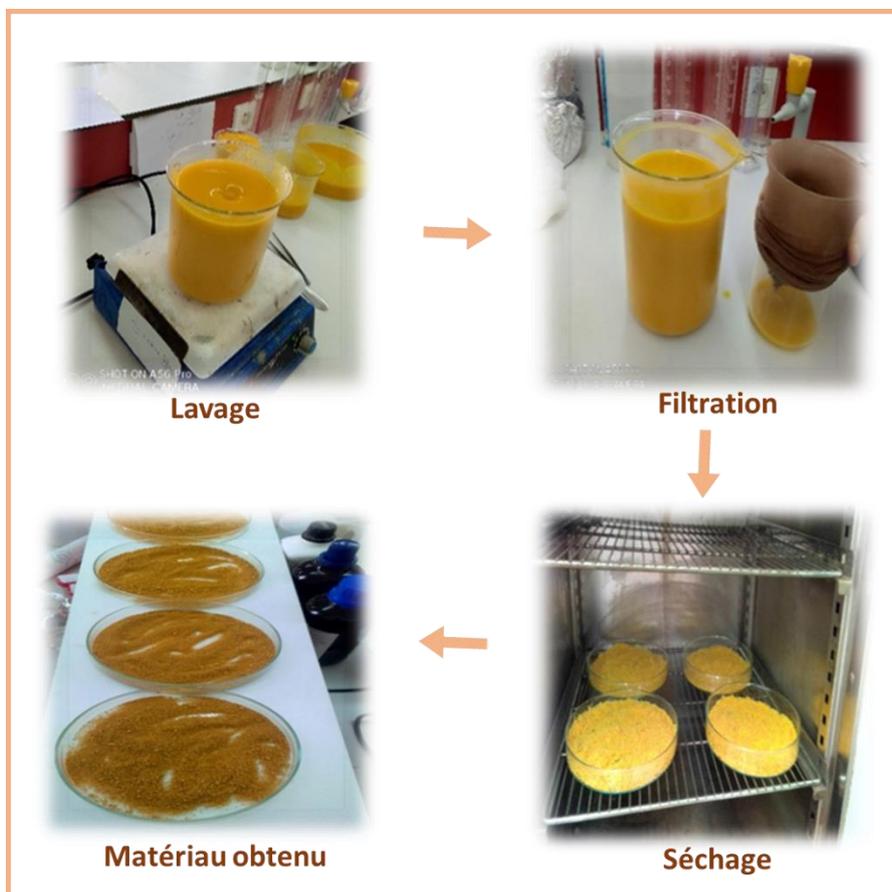


Figure II.6. Lavage et Tamisage

## II.4. Activation des matériaux

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des activations thermiques et chimiques.

### II.4. 1. Traitement par l'acide sulfurique

Pour ce traitement, 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) de concentration 1N, pour subir un traitement thermo-chimique à une température de 150°C pendant 24 heures. Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Pendant l'élimination des ions métalliques par l'adsorbant, une

partie de ces derniers est échangée avec les groupements fonctionnels carboxyliques sur la surface de l'adsorbant selon la réaction suivante :

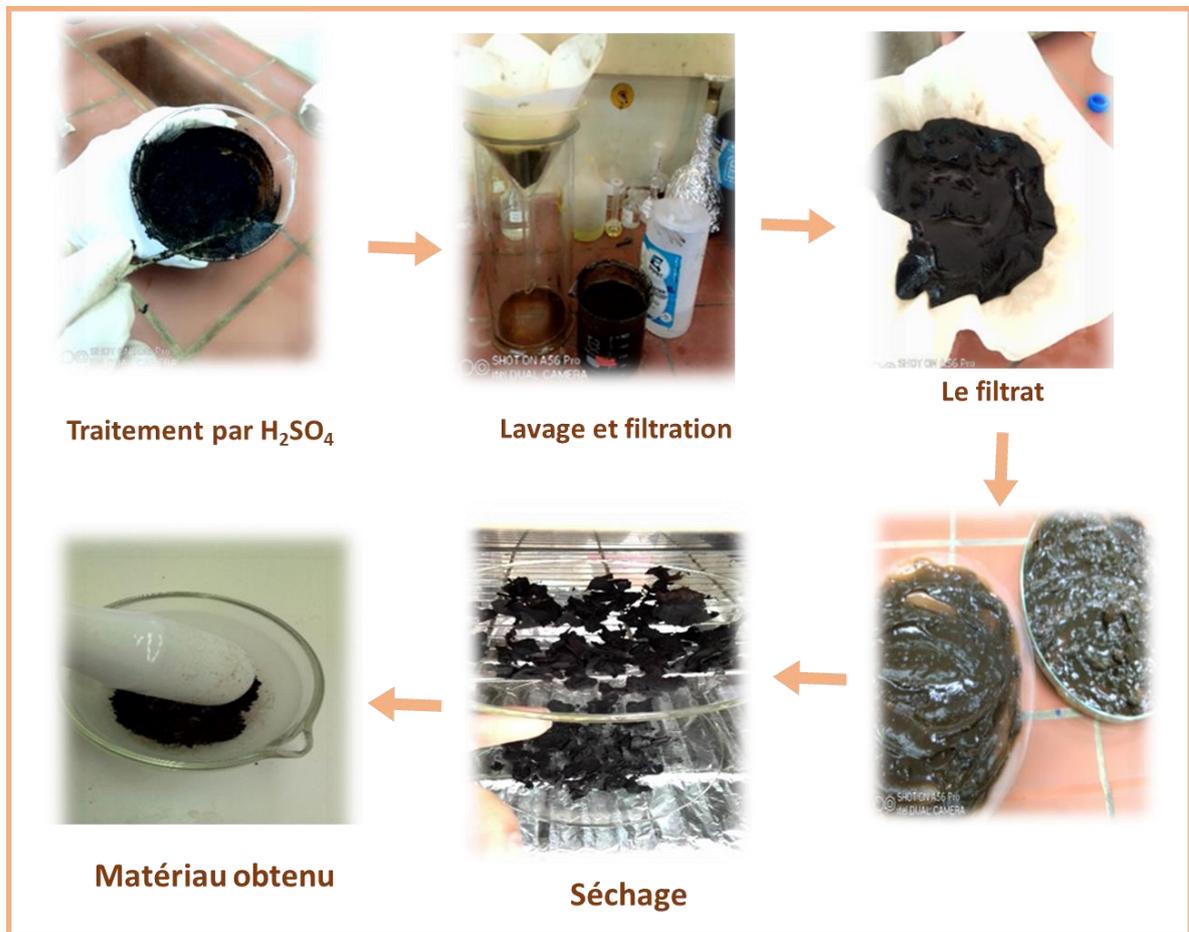
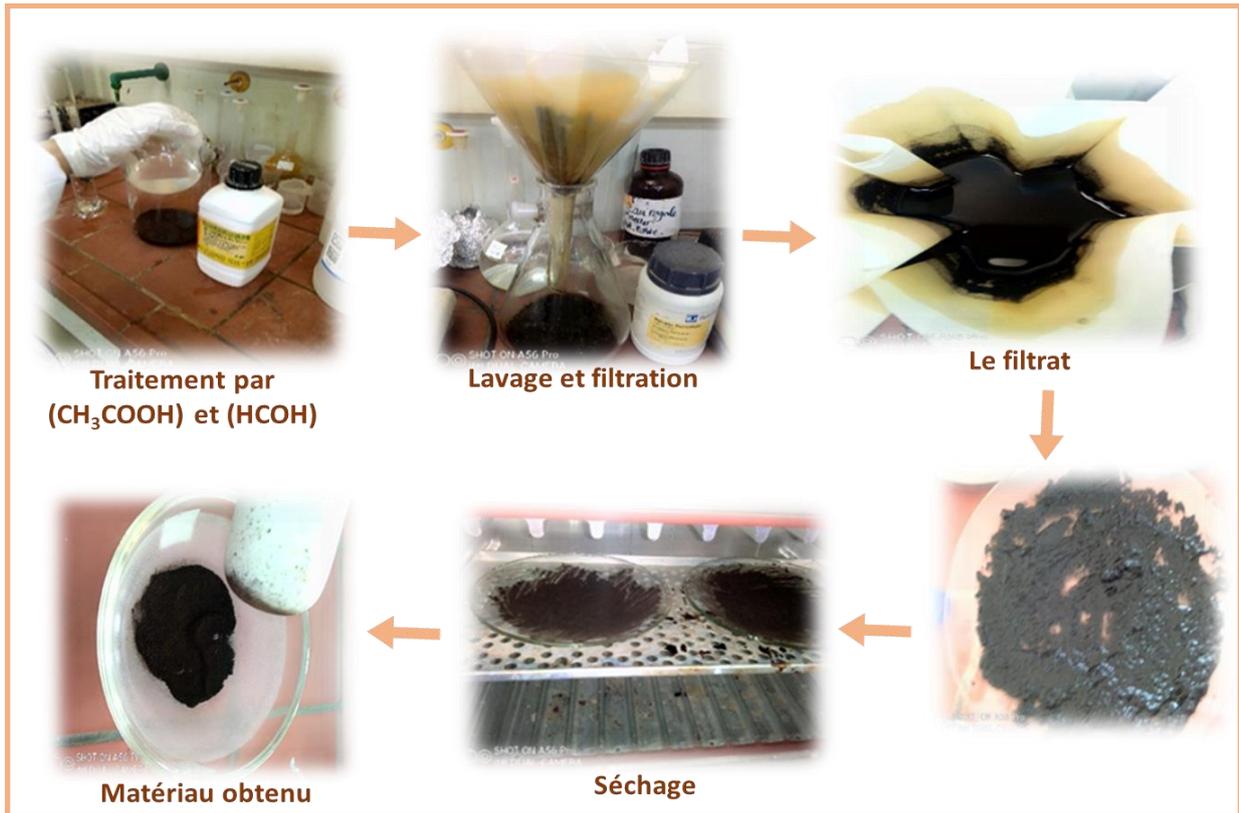


Figure II.7. Pré traitement par l'acide sulfurique.

### II.4. 2. Traitement par l'acide acétique avec le formaldéhyde

Dans ce traitement, prenez la quantité du mélange traité par le l'anhydride acétique est mélangé avec 100ml de formaldéhyde ( $HCOH$ ) et 250ml d'acide acétique ( $CH_3COOH$ ). Le mélange est mis sous agitation pendant 6 heures. Le produit est lavé plusieurs fois, et séché à 50-60°C.



**Figure II.8.** Traitement chimique par l'acide acétique par l'acide formaldéhyde.

### II.4.3 Traitement thermique (Calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des deux supports préparés au laboratoire à partir de la calcination de sous-produit qui est les écorces d'orange. Après un lavage préliminaire, ces déchets ont été calcinés à  $500^\circ\text{C}$ , avec exclusion d'air dans un four électrique pendant 1 heure. Le produit obtenu a été broyé.



**Figure II.9.** Calcination des peaux d'orange.

### II.5. Caractérisation des matériaux

#### II.5.1. Diffraction des rayons X - Méthode des poudres :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X [20].

La condition de diffraction (Figure.II.1.6.) est :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta_{hkl}=\lambda$$

Où  $d_{hkl}$  : est la distance entre deux plans atomique {hkl} consécutifs.

$\theta_{hkl}$  : est l'angle de Bragg (rad)

$\lambda$  : est longueur d'onde du faisceau incident.

Dans notre travail on utilise *diffractomètre de type D8 Advance- Brucker*.



**Figure II.10.** Diffractomètre de type D8 Advance- Brucker.

### II.5.2. Spectrométrie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En fait, c'est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [21]. Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est **Cary 630 FTIR**



**Figure II.11.** Cary 630 FTIR.

### II.5.3. Microscope électronique à balayage :

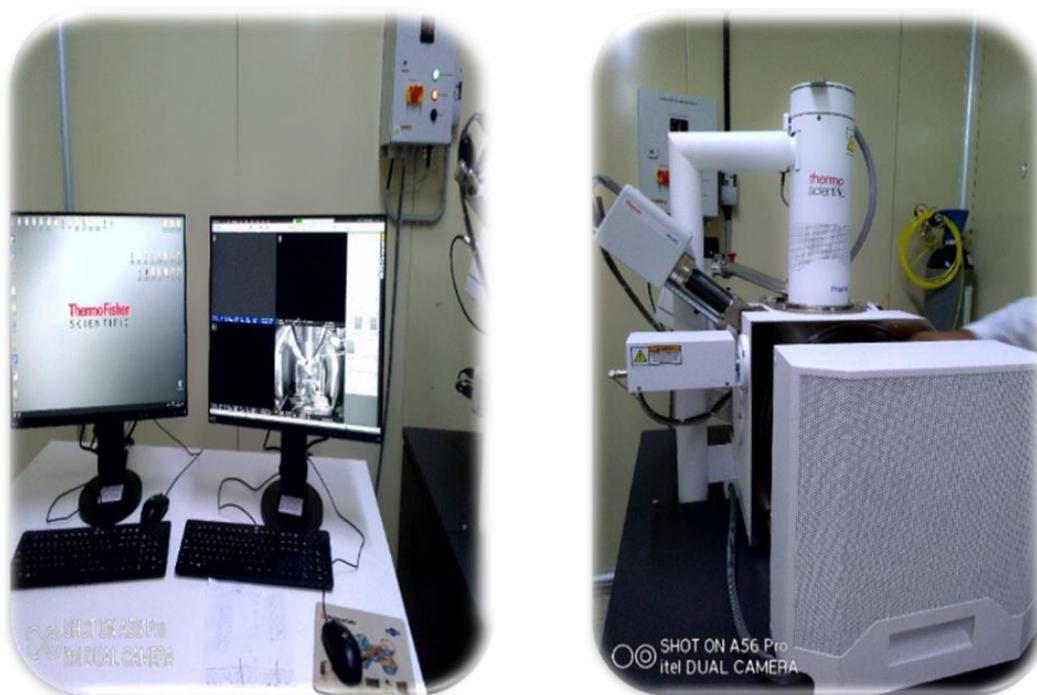
La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Dans le microscope électronique à balayage, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension. Ce balayage donne lieu à différents phénomènes : diffusion et diffraction des électrons, émission des électrons secondaires, électrons Auger et électrons rétrodiffusés, émission de rayons X. Pour que ces électrons et ces rayonnements soient détectés, ils doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

Les électrons secondaires ont une faible énergie, ils proviennent donc d'une couche superficielle de quelques dizaines d'angströms. La résolution est du même ordre de grandeur que la taille de la sonde qui est identique au diamètre d'émission.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie comparable à celle des électrons incidents. Ils proviennent donc d'un volume assez important et la résolution est faible.

Les électrons émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [22].

Il faut noter que dans le cas des nanomatériaux, l'utilisation de la microscopie électronique à balayage n'est pas opportune. Ceci est dû au fait que la taille très faible des particules est très inférieure à la limite de résolution du MEB ; par conséquent, l'étude des images réalisées sur une telle classe de matériaux n'apporte qu'une indication d'ensemble sur une possible auto- organisation des nanoparticules [23].



**Figure II.12.**Thermo scientific PrismaE.

### *Références bibliographique*

- [1] R.P. Dhakal, K.N. Ghimire, K. Inoue, “Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste”, *Hydrometallurgy* 79, 182–190 (2005).
- [2] S. Nagy, P. Shaw, M.K. Veldhuis, *Citrus Science and Technology*, vol. 1, The AVI Publishing Company, Inc., Westport, CT, pp. 74–427 (1977).
- [3] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47, 185–190 (2002).
- [4] M. Arami, Limaee, N.Y, Mahmoodi, N.M, Tabrizi, N.S, “Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies”. *J. Colloid Interf. Sci.* 288, 371–376 (2005).
- [5] Z. Reddad. Procédés d’élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel – étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorats, spécialité science pour l’ingénieur, école nationale des techniques industrielle et des mines de Nantes, (2002).
- [6] <http://www.pdfactory.com>
- [7] M.A, Madani Adsorption d’un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014.
- [8] L. Zhenwang. L. Zhenluc. L Jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th word conference on non-destructive testing 15-21 october (2000), Rome.
- [9] M. Auta, B.H. Hameed. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237,352–361, (2014).
- [10] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 220-229,2(2014).
- [11] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011).

- [12] M. J. Ahmed, S. K. Dedans. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* 317 9-14, (2012).
- [13] Vincent ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [14] C. Mathelin, S Croce, D Brasse et al. Methylene blue dye, an accurate dye for sentinel lymph node identification in early breast cancer. *Anticancer Res* 29: 4119-25, (2009).
- [15] J. Garcia, K. Takashima, Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 ,215-222, (2003).
- [16] Ayla Özer, Görkem Gürbüz, Ayla C, alimli b, Bahadır K. Körbahti, "Investigation of nickel (II) biosorption on *Enteromorpha prolifera* : optimization using response surface analysis", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 778–788, (2008).
- [17] H. Benaïssa, M.A. Elouchdi, Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing* 46 614–622, (2007).
- [18] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, "Copper biosorption from aqueous solution by Sour orange residue", *Journal of Hazardous Material* 149, 269 – 274 ,(2007).
- [19] A.B.P. Marín, et al. Use of chemical modification to determine the binding of Cd (II), Zn (II) and Cr (III) ions by orange waste, *Biochem. Eng. J.*, vol. 53, 2-6, (2010).
- [20] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope\\_optique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_optique)
- [21] [http:// www.ac-nancy-metz.fr/enseing/physique/chim/.../CHROMATO.html](http://www.ac-nancy-metz.fr/enseing/physique/chim/.../CHROMATO.html).
- [22] René DIDIER, Pierre GRECIAS, exercices et problèmes de chimie générale spé. 2ème édition, 1997.
- [23] Toufik Jean DAOU, Thèse de Doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2007).

# Discussion des résultats

### III. Discussion des résultats

#### III.1 Caractérisation physicochimique

##### III.1.1. La surface spécifique (Méthode de bleu de méthylène) :

Les résultats présentés dans le *tableau III.1.*, montrent que les activations chimiques et thermiques (calcination) ont permis d'augmenter significativement la surface spécifique des matériaux, qui restent faibles en comparaison avec les charbons actifs. Ceci est cohérent avec ce qui a été mentionné dans la littérature, concernant le faible développement de la structure poreuse des bio sorbants par rapport à celle des charbons actifs.

Dans la littérature des valeurs légèrement différentes de la surface spécifique des peaux d'orange à l'état brut peuvent être trouvées. À titre d'exemple, Feng Ning-chuan et Coll. ont déterminé une autre valeur pour la peau d'orange qui est de  $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$  en utilisant la méthode BET [1].

**Tableau III.1.** Surfaces spécifiques des différents matériaux

Matériau	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NTO	1.56
CO	10.3
TO	9.710

Le principe de cette méthode (**Figure III.1**) consiste à déterminer la quantité nécessaire de bleu de méthylène, pour recouvrir une couche mono moléculaire, des surfaces externe et interne des particules fines d'un solide en suspension dans l'eau.

Une masse d'environ 1g d'échantillon finement broyée a été mélangée dans un bécher de 100 ml, avec 20 ml d'eau distillée pour réaliser une suspension par agitation continue pendant quelques minutes. Ensuite, ce dernier été dosée par une solution de bleu de méthylène avec une concentration massique connue (goutte à goutte), jusqu'à la persistance de l'auréole bleu clair qui entoure le dépôt central de la tache formée sur le papier filtre [20].

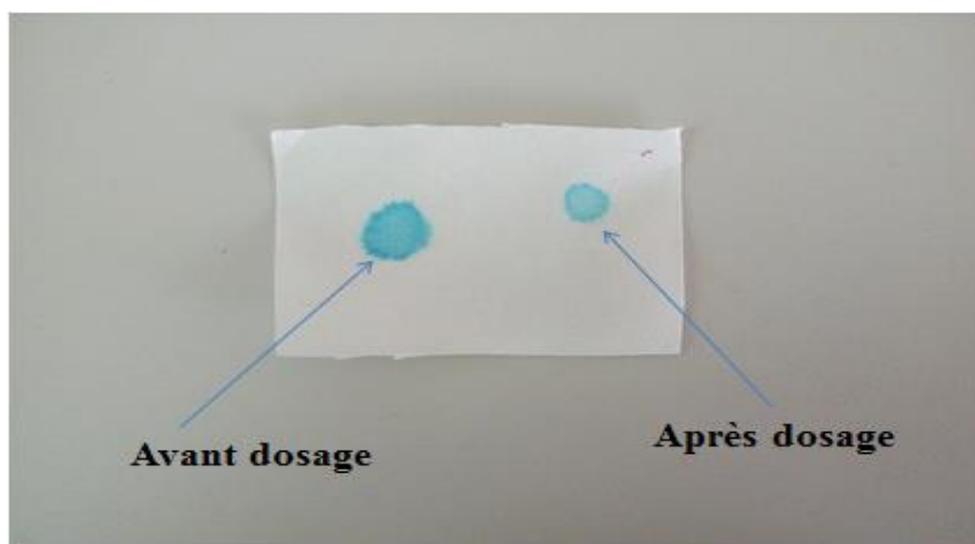
## Discussion des résultats

---

La surface globale est en relation directe avec le volume du bleu de méthylène ajouté. Sachant que par définition, la surface globale est proportionnelle à la masse du bleu de méthylène adsorbé par une surface  $S$  d'un matériau donné.

D'après la théorie, une molécule de BM occupe en moyenne une surface de  $120 \text{ \AA}^2$ .

Il est possible de calculer la surface massique (surface spécifique) via le nombre d'Avogadro. La concentration multipliée par le volume de solution de BM, lui-même multiplié par le nombre d'Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  molécules / mole), donne le nombre de molécules de BM séquestrées. Ce nombre multiplié par  $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$  et divisé par la masse de substance adsorbante en solution donne la surface massique [21].



**Figure III.1.**Essai au bleu de méthylène pour mesurer la surface spécifique.

### III.1.2. Caractérisation des matériaux par DRX.

Les courbes de diffraction des rayons X des échantillons de peaux d'orange utilisées brutes et modifiées (**NTO** : orange purété, **WNT0** : peaux de orange la veés, **PTO** : peaux de orange traitées par la acide sulfurique, **TO** : peaux de orange traitées pare acide acétique et forme aldéhyde, **CO** : orange calciner) sont représentées dans *la figure. III.2* Il apparait que tous les échantillons présentent le modèle en DRX de la cellulose forme caractéristique de la cellulose native des matériaux lignocellulosiques [2,4].

Ces résultats révèlent une augmentation de l'indice de cristallinité suite au traitement chimique appliqué aux peaux d'orange qui se traduit par une amélioration de l'ordre de cristallites. Le degré de cristallinité de la cellulose est plus élevé dans les échantillons traités

que dans les peaux brutes, en raison de la réduction des hémicelluloses au cours du traitement. Ces observations sont conformes à ceux d'Alemdar A et Sain M [2], dont les travaux ont montré que l'indice de cristallinité augmente après les traitements chimiques.

Certes, le Diffractogrammes du matériau par montre une structure presque similaire à celle de cellulose pure selon la fiche ASTM 00-050-2241.

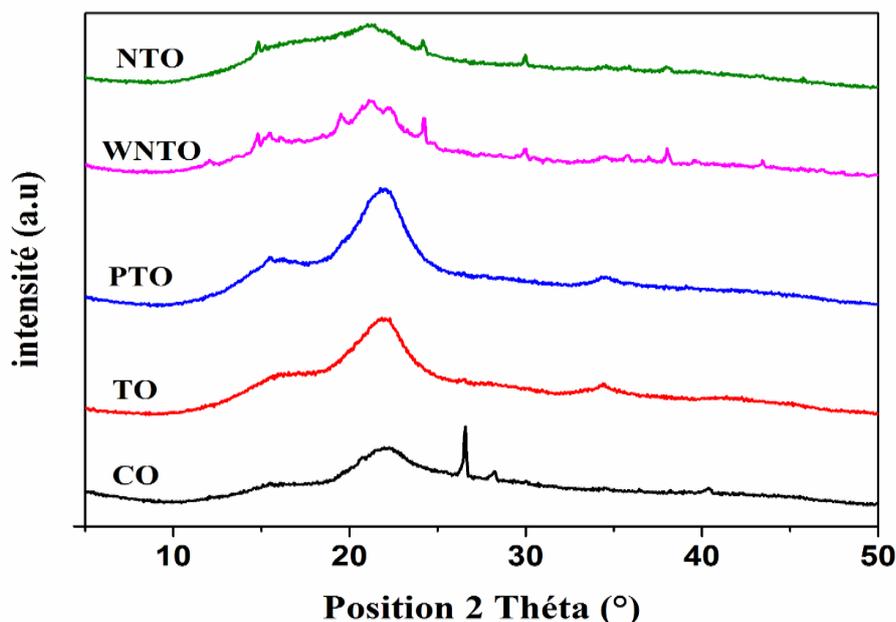


Figure III.2. Diffractogrammes de matériaux traités et non traités.

- **Caractérisation par spectroscopie FTIR**

Les spectres obtenus par analyse infrarouge (FTIR) des échantillons des peaux d'orange non traitée et traitée (avec prétraitement acide 50%), sont illustrés dans **la figure III.3**. Les bandes de vibration caractéristiques ont été attribuées, principalement en accord avec les données de la littérature [5,15], et en prenant en considération les principales différences entre les spectres IR du matériau avant et après traitement. À première vue, les spectres IR des peaux traitées et traitées ont la même allure mais avec une diminution de l'intensité de l'absorption, en particulier dans le cas peaux modifiées à 50% d'acide. La diminution de l'intensité des pics dans les spectres des peaux traitées peut être due au rôle catalytique de la réaction de déshydratation exercée par l'acide sulfurique. Cette réaction peut se faire par le départ d'un groupement OH et un hydrogène adjacent qui crée une insaturation et donne naissance aux groupements C=C [10], d'où l'augmentation de l'intensité de la bande vers  $1660\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence de double liaison C=C (particulièrement dans

## Discussion des résultats

---

le spectre de prétraitement acide 50%). Tous les spectres infrarouges révèlent la présence d'une large bande vers  $3330\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des structures aromatiques et aliphatiques de phénol, groupe de la lignine et cellulose. La bande qui apparaît entre  $2975\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H de la cellulose.

Le pic vers  $1725\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters des xyloles, présents dans les lignines et hémicelluloses [11,13]. Ce pic a complètement disparu dans les spectres peaux traitées chimiquement en raison de la suppression de la plupart des hémicelluloses. En outre, son intensité a diminué dans le spectre de la peau traitée à l'acide à 50%, en raison d'une élimination partielle des hémicelluloses. De plus, la vibration à  $1508\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques, de la lignine et les bandes observées à  $1317\text{ cm}^{-1}$  et à  $1262\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la vibration  $\nu(\text{C-O})$  des groupements méthoxy de la lignine, ne semblent pas varier dans les spectres des peaux traitées, relativement à l'intensité du massif correspondant à la vibration O-H des structures aromatiques (cellulose et lignine). On peut donc admettre que la lignine n'a pas été dégradée et que la diminution, voire disparition, des composés carbonyles correspond à l'élimination des hémicelluloses, partielle dans les peaux traitées. Cette différence est significative et laisse suggérer que la pré-hydrolyse serait efficace en présence d'acide concentré. Le pic à  $1025\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O et C-O-C, de la cellulose [8]. Le pic à  $894\text{ cm}^{-1}$  et les bandes qui apparaissent à la fréquence entre  $720\text{ - }400\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du groupement C-H dans la cellulose [15,16]. Ils sont observés aussi bien dans le spectre de la peau non traitée que dans ceux des peaux traitées.

Les bandes  $2941\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique, et restent inchangées en activant les peaux thermiquement ou chimiquement, mais leurs teneurs augmentent. Dans la région  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , le pic à  $1745\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des vibrations d'élongation C=O. Autour de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Les pics de  $1463\text{ à }1044\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool. Des pics semblables sont observés par Khormaei et Coll [17].

Les résultats de l'analyse spectroscopique suggèrent que les liaisons chimiques associées aux spectres sont restées globalement inchangées, tandis que la teneur du matériau traité en groupements fonctionnels a augmenté.

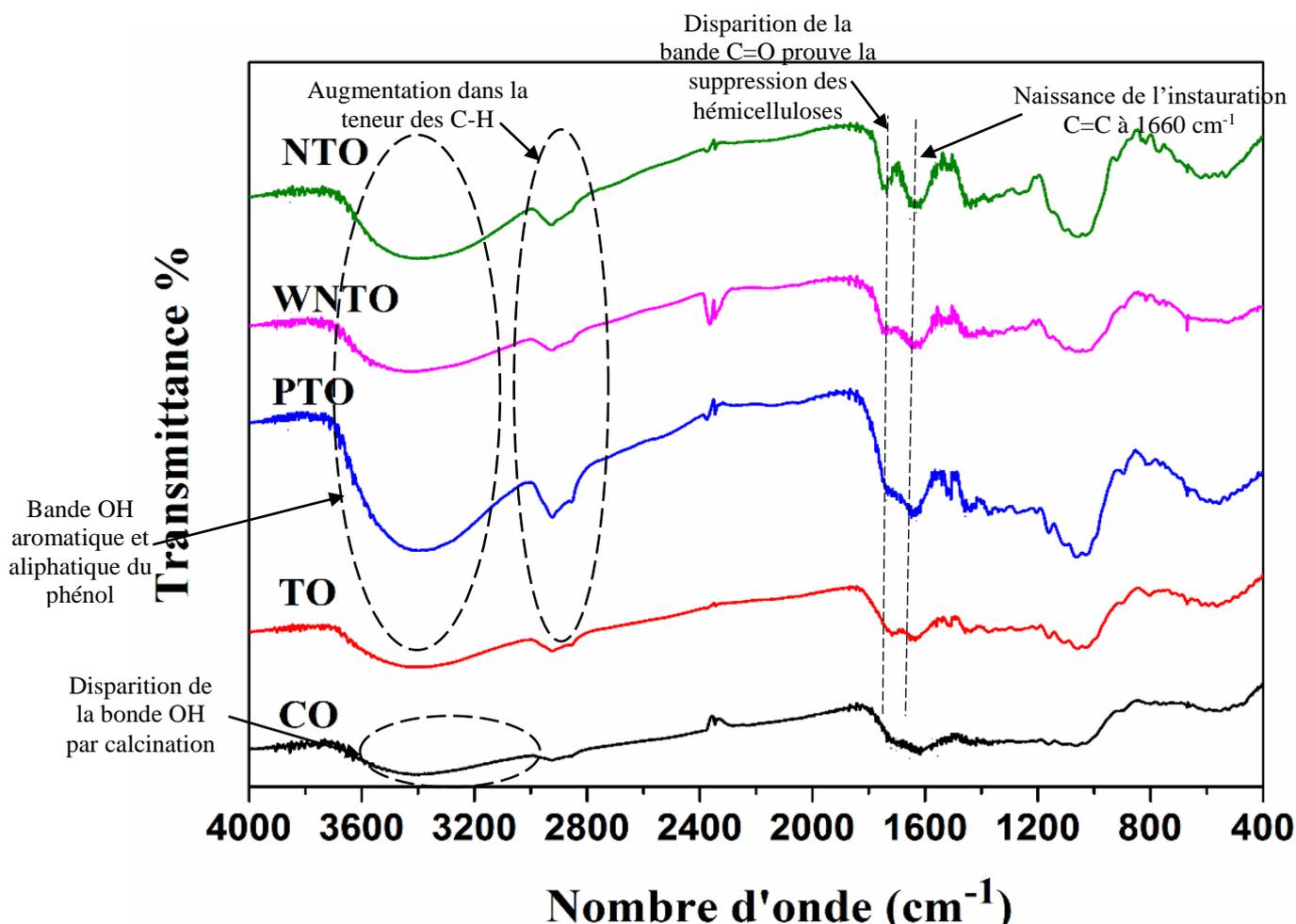


Figure III.3. Spectre FTIR des différents matériaux.

- **Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)**

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et d'en déduire le degré de rugosité de la surface.

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons –matière.

D'après Feng Ning-chuan et Coll., les micrographes électroniques à balayage indiquent clairement la texture extérieure et la morphologie de l'adsorbant (*Figure. III.4*).

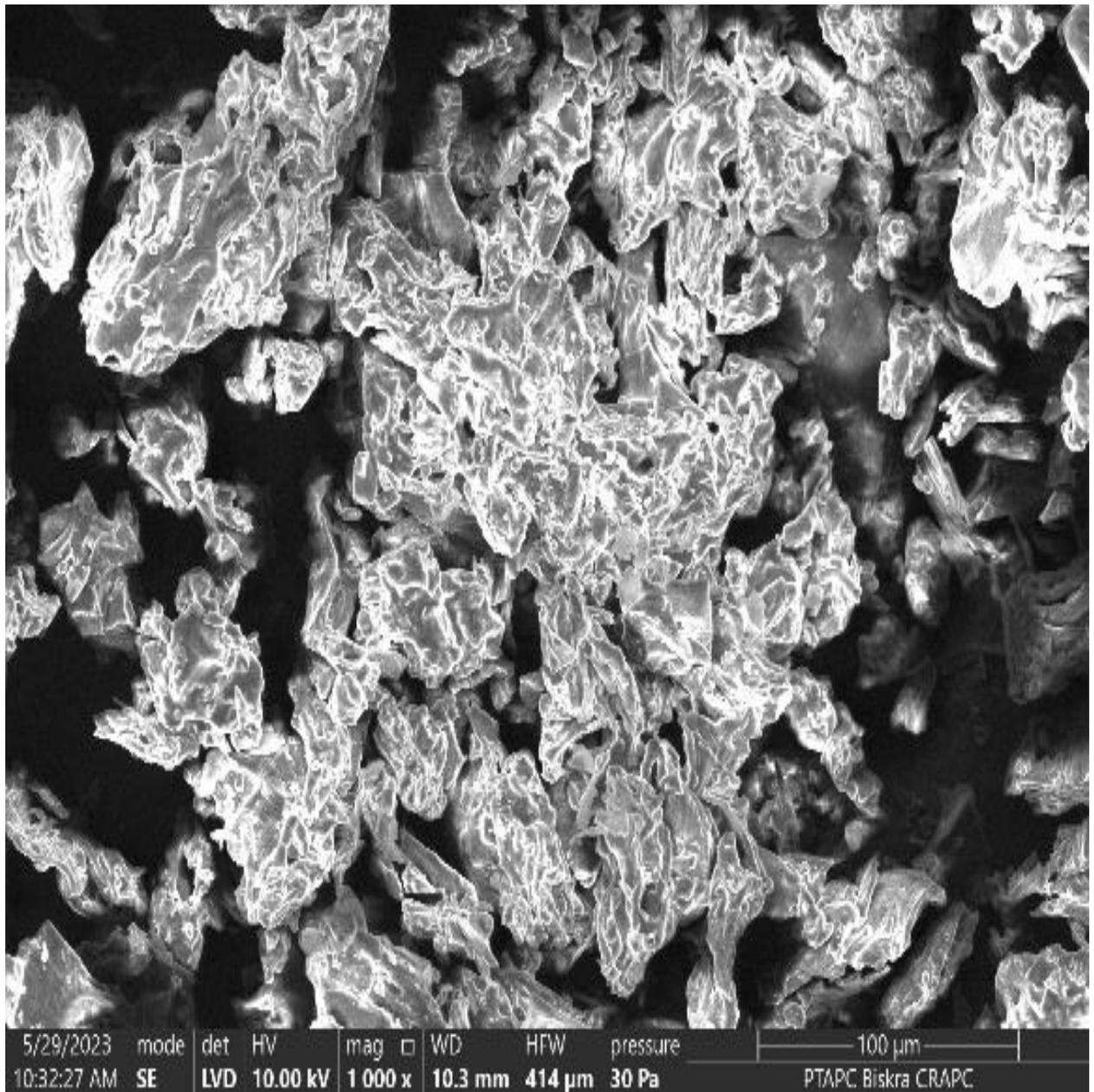
La morphologie externe de la surface des peaux non traitées est différente de celle des peaux traitées qui ont une structure très irrégulière et plus poreuse que la peau d'orange à l'état non traité, et donc une surface spécifique plus grande, justifiant une meilleure capacité d'adsorption.

## Discussion des résultats

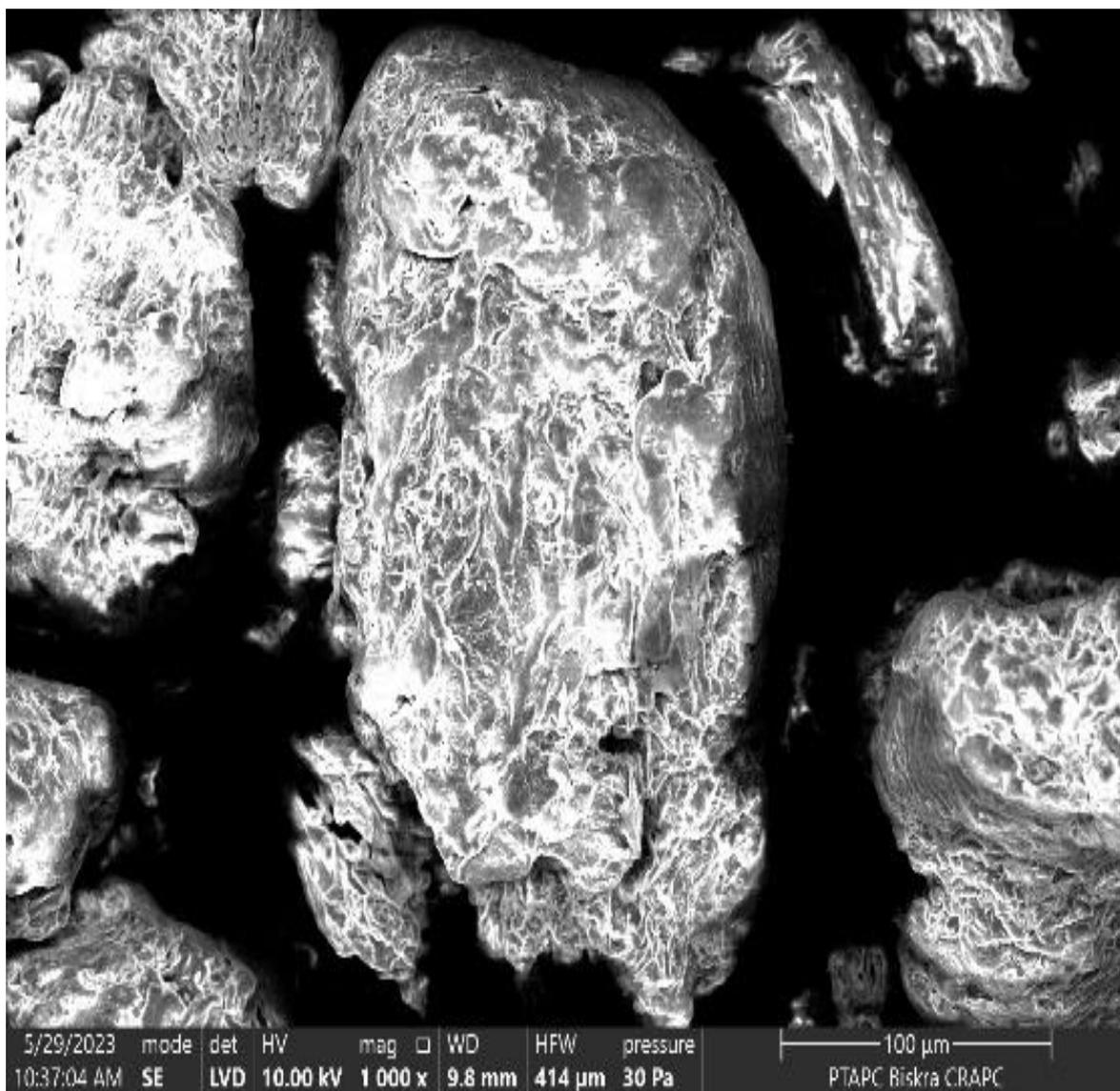
---

Les images de MEB rapportées dans le travail d'Annadurai et Coll [18], des peaux d'orange ont montré que les pores dans les particules des peaux sont fortement hétérogènes.

Cette porosité de peau d'orange est située dans la zone d'albedo, sa partie blanche et spongieuse qui se compose des cellules parenchymateuses agrandies avec les grands espaces intercellulaires, comme montré dans le micrographe. L'écorce d'orange a également une structure cellulaire très compacte, appelée la zone de flavedo, contenant des glandes d'huile en étant couverte d'une couche de cire normale [19].



**Figure III.4.**Photos MEB de NTO.



**Figure III.5.**Photos MEB de WNTO.

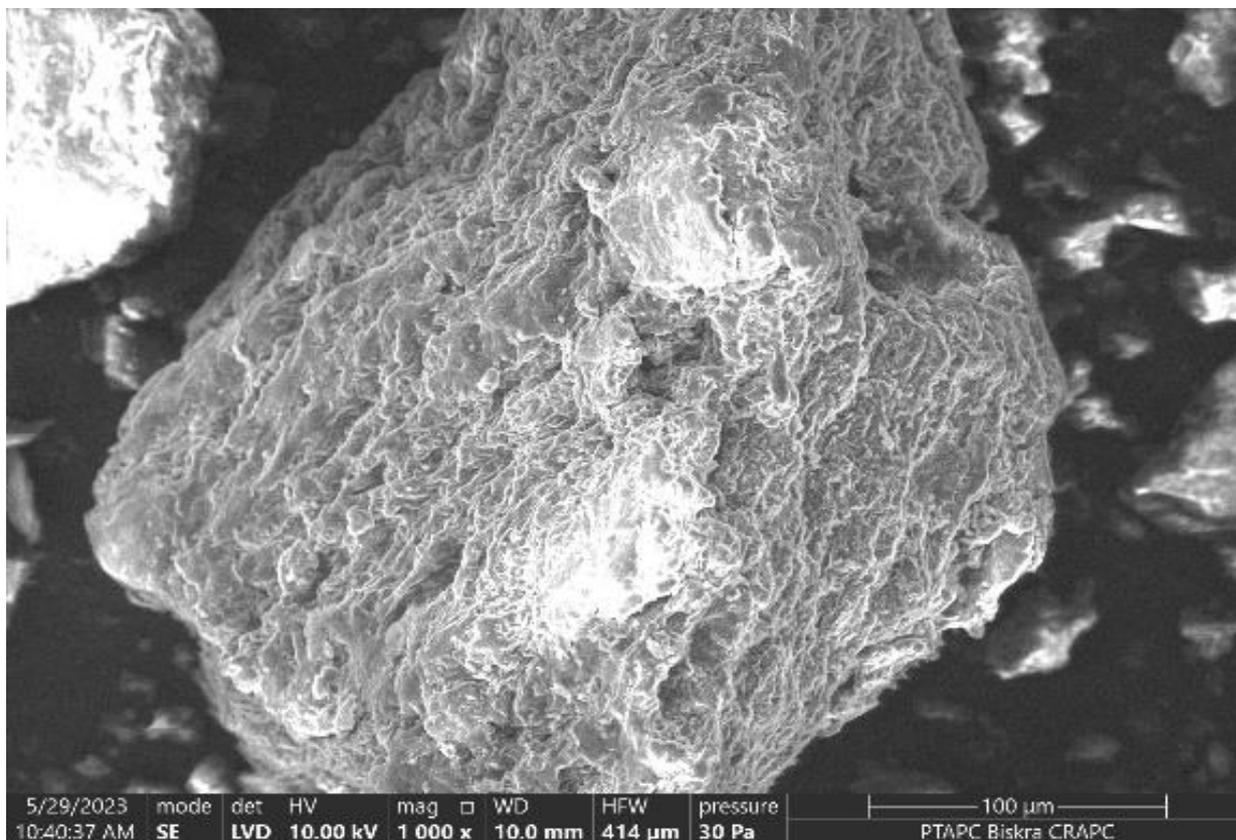


Figure III.6.Photos MEB de PTO.

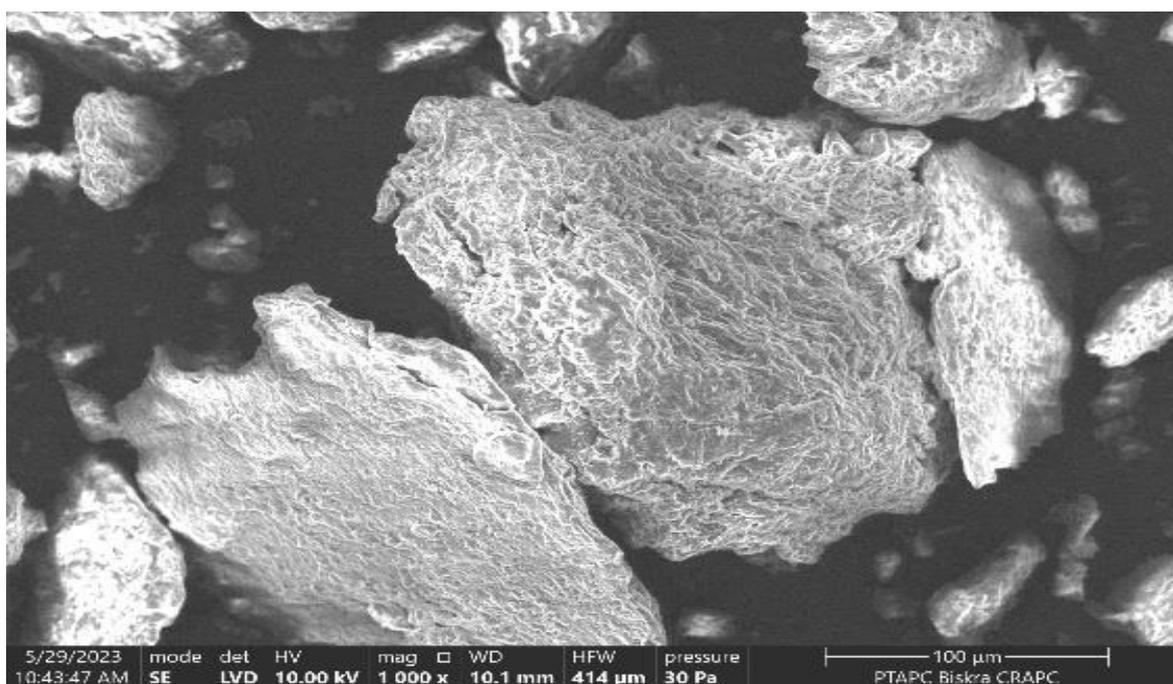
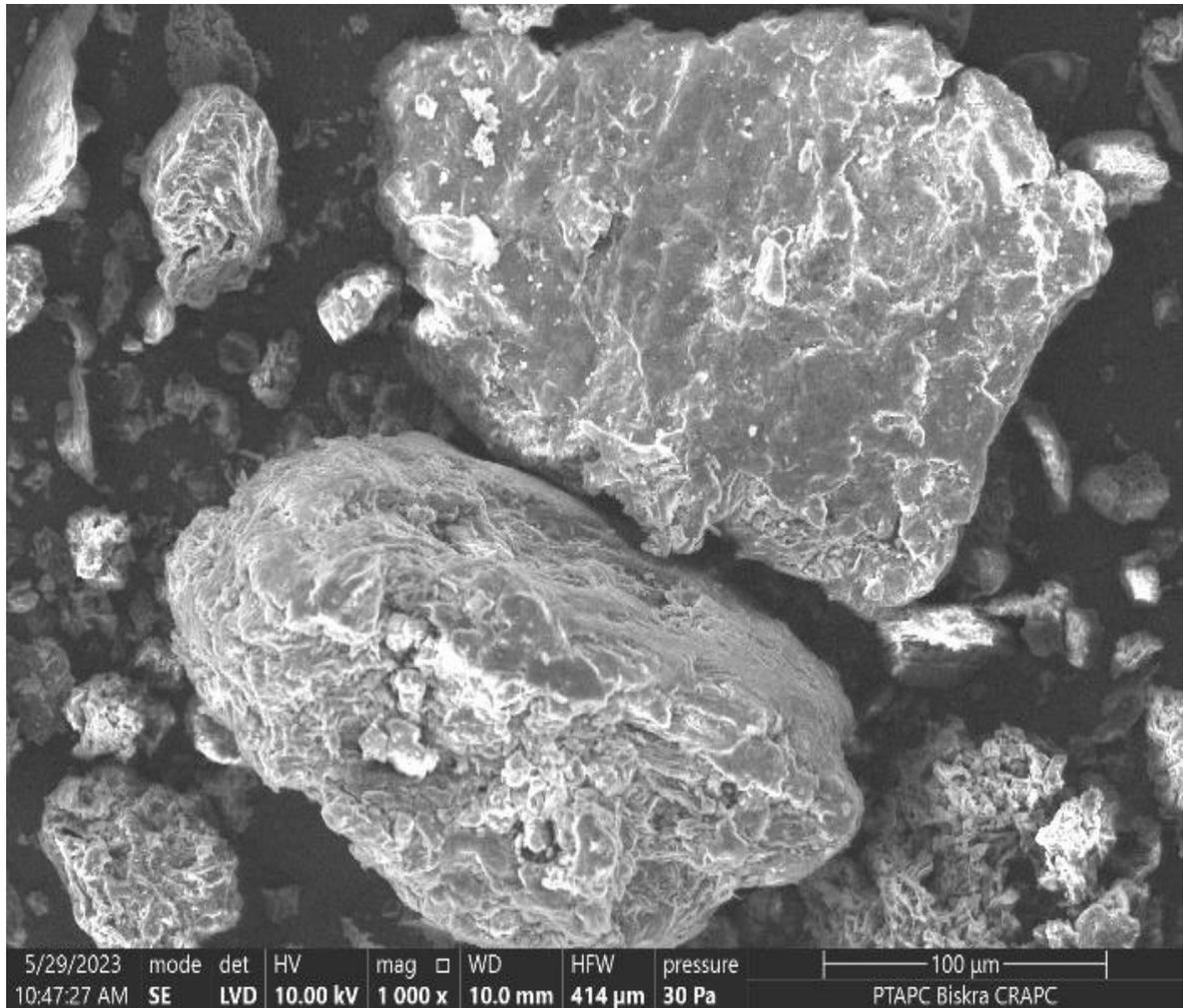


Figure III.7.Photos MEB de TO.



**Figure III.8.**Photos MEB de CO.

En ce qui concerne les peaux calcinées sans activation chimique et qui sont désignées par CO, on constate bien que leur cristallinité est plus grande que celles des autres matériaux. En effet, L'analyse par DRX montre cette qualité où l'apparition d'un pic pointu caractéristique du carbone après le pic caractérisant la cellulose. Ainsi, la photo MEB montre bien le réarrangement des feuilles carbonées procurant la bonne cristallinité soutenue par la formation des pores de différentes tailles.

## Discussion des résultats

---

- **Composition élémentaire par EDS :**

Il est clair que les proportions de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide des différents matériaux (*voir les figures EDS : 1.NTO, 2.WNTO, 3.PTO, 4.TO, 5.CO.*).

C'est toujours l'oxygène qui est mis en cause par des chercheurs pour le caractère acide des adsorbants, y compris les peaux calcinées.

Pour les écorces d'orange, le traitement avec l'acide sulfurique a provoqué une augmentation des groupements carboxyles, ce qui a causé une augmentation de l'acidité de la surface. La calcination a induit une diminution de la teneur en fonctions phénols, provoquant une légère diminution des fonctions lactones, d'où une augmentation de la teneur en groupement basiques de la surface.

Ces résultats sont en parfaite concordance avec la littérature. Ainsi, ils soutiennent bien les résultats obtenus par spectroscopie IR.

Base (1)

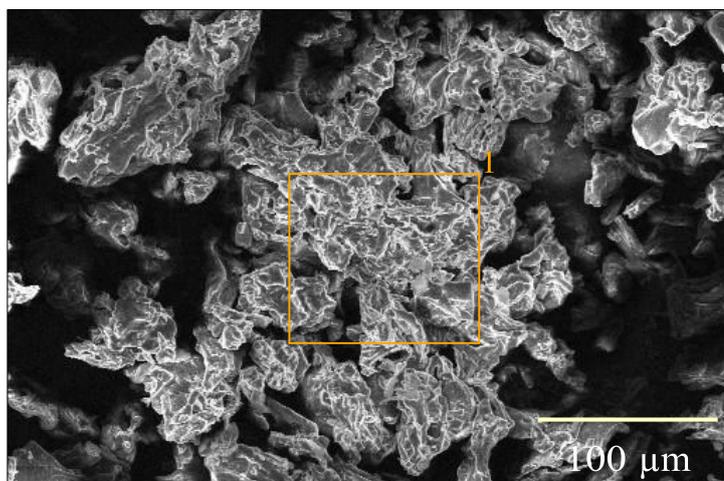
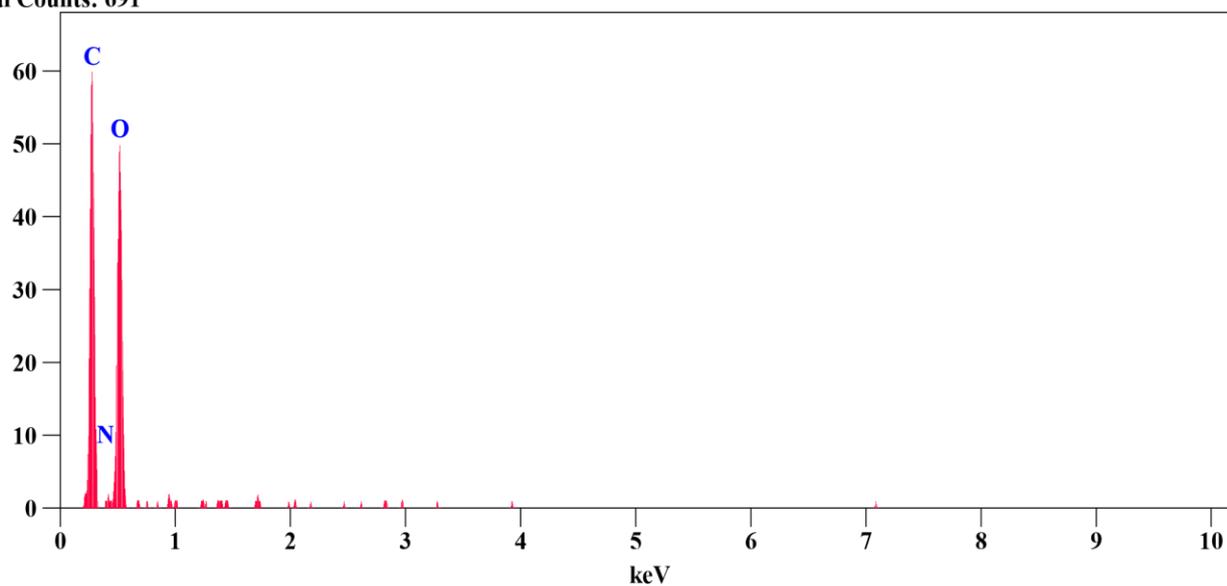


Image Name:	Base(1)
Image Resolution:	512 by 340
Image Pixel Size:	0.80 μm
Acc. Voltage:	10.0 kV
Magnification:	500
Detector:	EDS1

## Discussion des résultats

Full scale counts: 60  
Integral Counts: 691

Base(1)\_pt1



Weight %

	C	N	O
Base(1)_pt1	27.19	10.23	62.57

Atom %

	C	N	O
Base(1)_pt1	32.79	10.58	56.63

**Figure III.9.**Analyse EDS de peaux d'orange NTO.

## Discussion des résultats

Base(2)

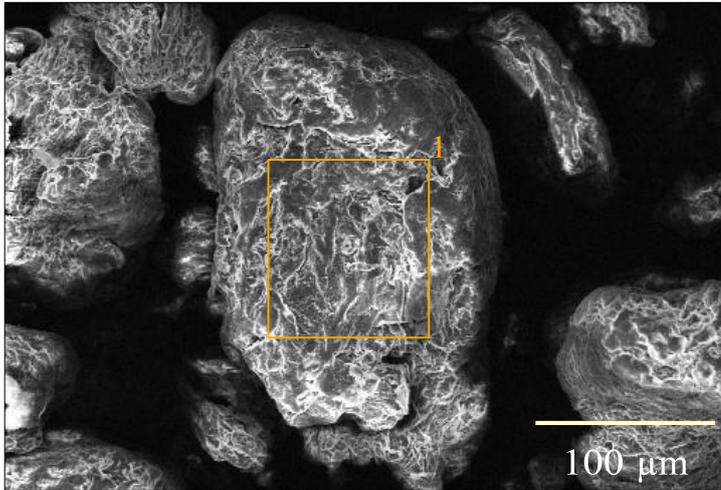
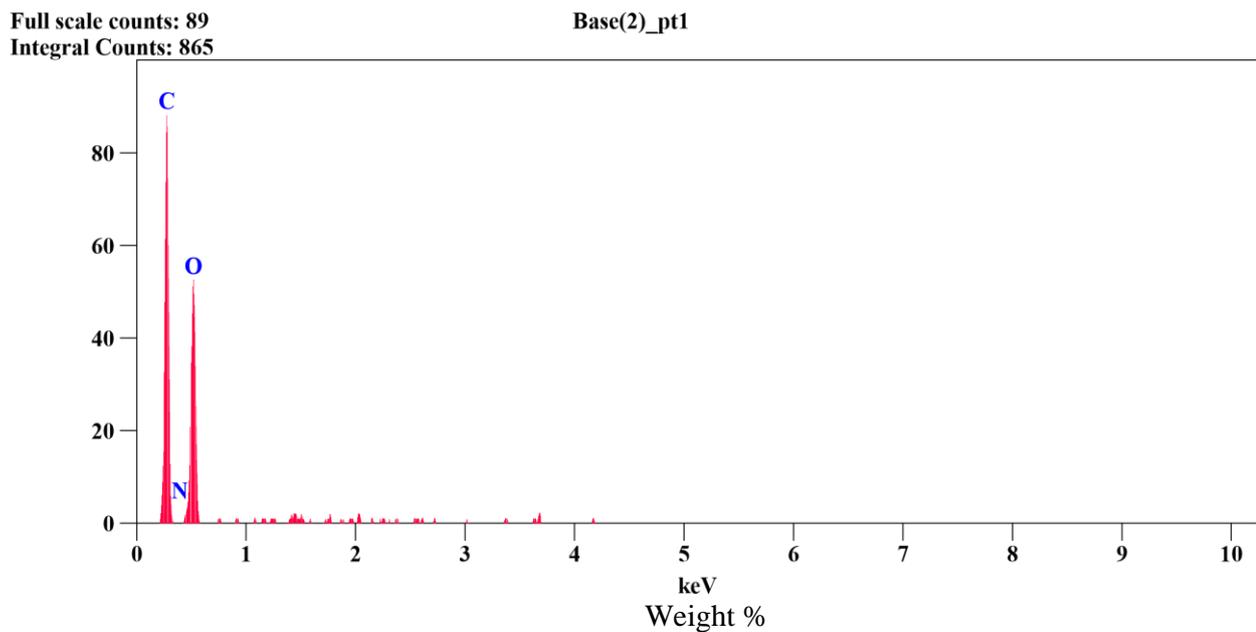


Image Name: Base(2)  
 Image Resolution: 512 by 340  
 Image Pixel Size: 0.80 µm  
 Acc. Voltage: 10.0 kV  
 Magnification: 500  
 Detector: EDS1



	C	N	O
Base(2)_pt1	29.97	10.64	59.39
	Atom %		
	C	N	O
Base(2)_pt1	35.81	10.90	53.29

**Figure III.10.** Analyse EDS des peaux d'orange WNT0

## Discussion des résultats

Base (3)

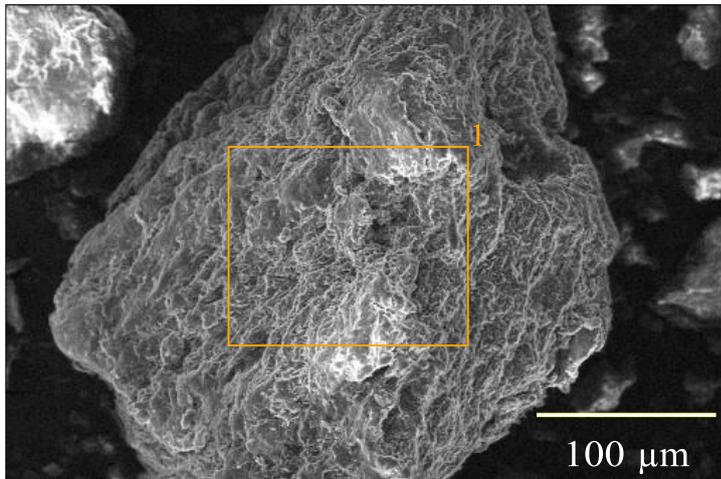
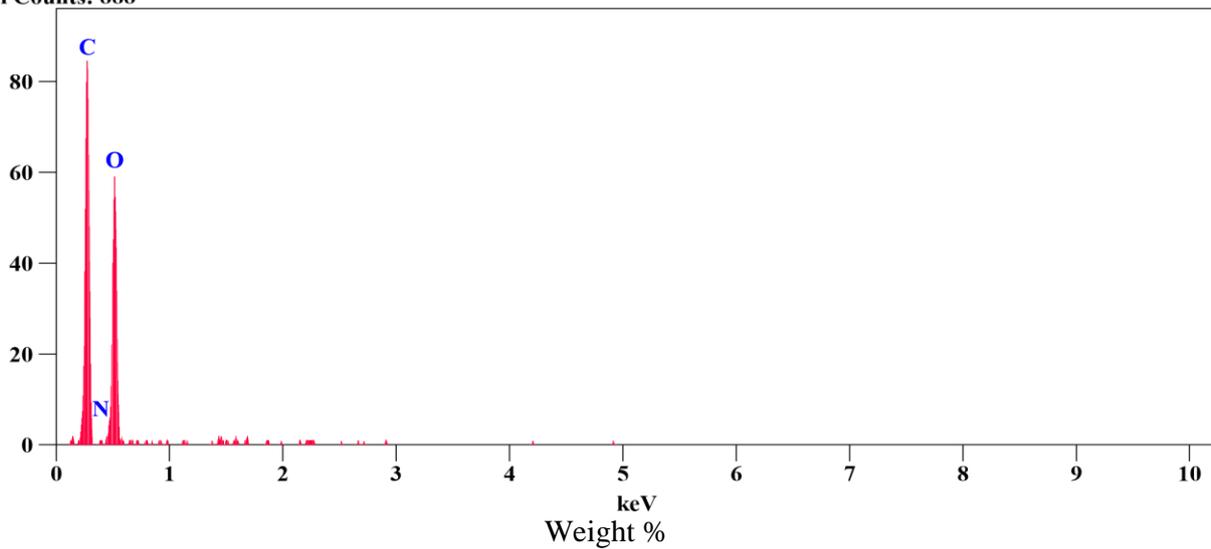


Image Name: Base(3)  
 Image Resolution: 512 by 340  
 Image Pixel Size: 0.80 μm  
 Acc. Voltage: 10.0 kV  
 Magnification: 500  
 Detector: EDS1

Full scale counts: 85  
 Integral Counts: 888

Base(3)\_pt1



	C	N	O
Base(3)_pt1	30.81	8.66	60.53
	Atom %		
	C	N	O
Base(3)_pt1	36.82	8.87	54.31

**Figure III.11.** Analyse EDS des peaux d'orange PTO.

## Discussion des résultats

Base(4)

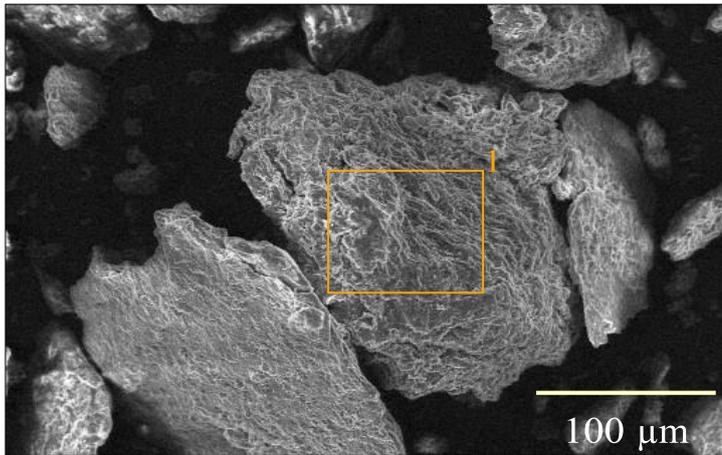
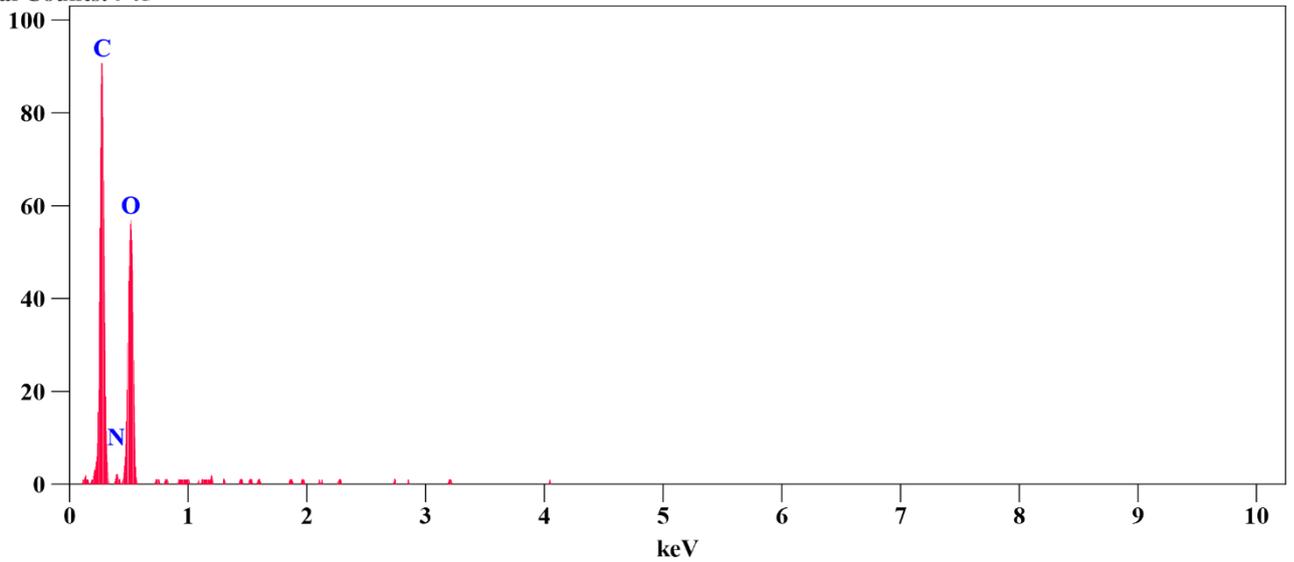


Image Name: Base(4)  
 Image Resolution: 512 by 340  
 Image Pixel Size: 0.80 μm  
 Acc. Voltage: 10.0 kV  
 Magnification: 500  
 Detector: EDS1

Full scale counts: 91  
 Integral Counts: 945

Base(4)\_pt1



Weight %

	C	N	O
Base(4)_pt1	29.58	9.91	60.52

Atom %

	C	N	O
Base(4)_pt1	35.42	10.18	54.41

**Figure III.12.** Analyse EDS des peaux d'orange TO.

## Discussion des résultats

Base (5)

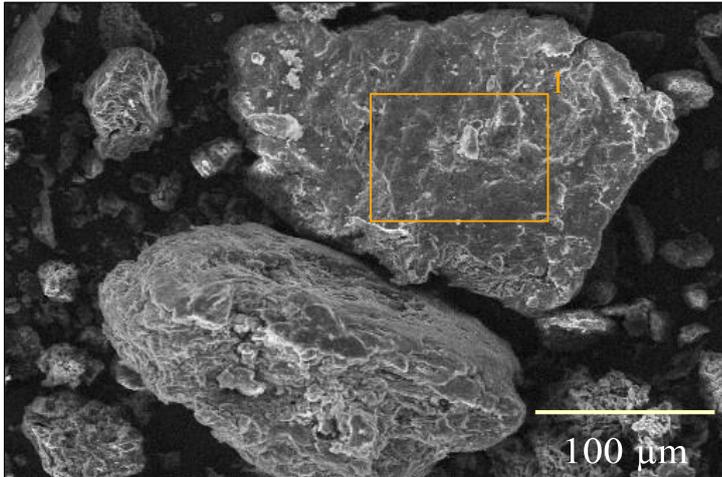
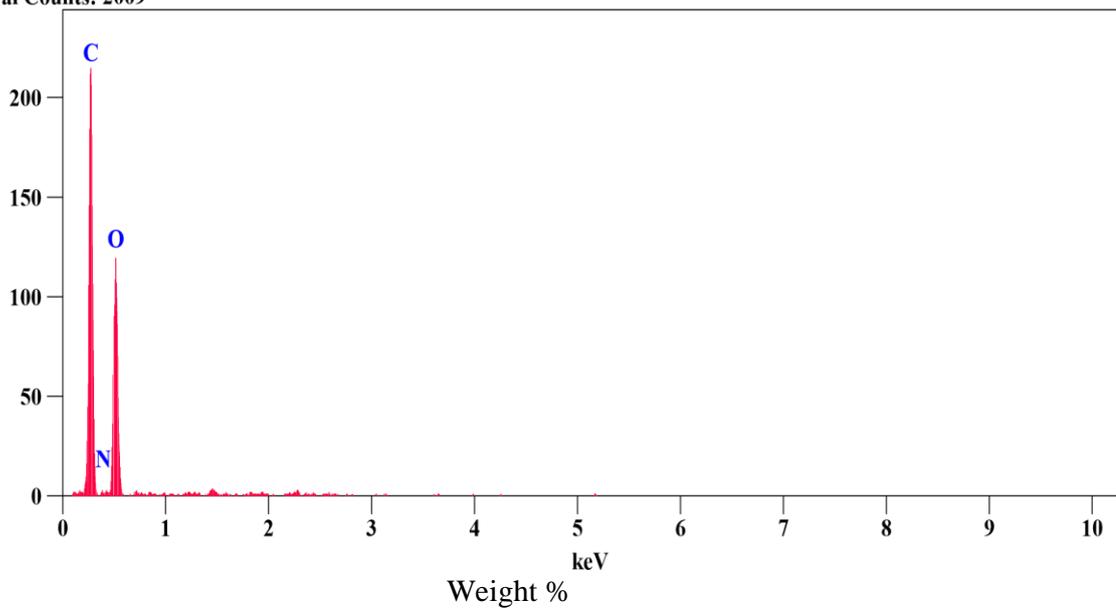


Image Name:	Base(5)
Image Resolution:	512 by 340
Image Pixel Size:	0.80 µm
Acc. Voltage:	10.0 kV
Magnification:	500
Detector:	EDS1

Full scale counts: 216  
Integral Counts: 2009

Base(5)\_pt1



	C	N	O
Base(5)_pt1	32.28	9.79	57.93
	Atom %		
	C	N	O
Base(5)_pt1	38.36	9.97	51.67

**Figure III.13.** Analyse EDS des peaux d'orange CO.

### *References bibliographies*

- [1] A.Alemdar , M.Sain , Bioresour Technol. 99 1664-71(2008).
- [2] L.Segal , J.J.Creely , A.E.Martin , C.M.Conrad , Textile Research Journal. 29 786-794 (1959).
- [3] N.E.Marcovich , M.M.Reboredo , M.I.Aranguren , J. Appl. Polym. Sci. 61(1) 119-124 (1996).
- [4] L.Tolvaj, O. Faix, Holzforschung. 49(5) 397-404 (1995).
- [5] J.Zhang, D.P.Kamdem, Holzforsch. 54 119–122 (2000).
- [6] K.K.Pandey, A.J.Pitman, International Biodeterioration & Biodegradation. 52 151-160(2003).
- [7] A.Elabeled, Thèse de doctorat de l'Université Mohammed V– Agdal, Rabat, Maroc (2007).
- [8] S.S.Brum, De Oliveira L. C. A., Bianchi M. L., Guerreiro M. C., De Oliveira L. K., Carvalho Kele T. G., Polímeros, 22(5) 447-452(2012).
- [9] J.Guo ; A.C.Lua, Transaction IChemE: Chemical Engineering Research & Design.
- [10] A.Part , UK, 585-590(2003).
- [11] K. H .Meyer., Chem. Ber. 70 266(1937).
- [12] A. C. O'Sullivan., Cellulose. 4(3) 173–207(1997).
- [13] M Sain., S. Panthapulakkal Bioprocess 23(1) 1–8 (2006).
- [14] A.K. Rana, R.K.Basak . B.C.Mitra , M. Lawther ,A.N. Banerjee , J. Appl Polym Sci. 64(8) 1517–1523(1997).
- [15] A.Alemdar , M.Sain , Bioresour Technol. 99 1664-71(2008).
- [16] M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh, “Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu”, Journal of Hazardous Material 149, 269 –274 (2007).
- [17] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, Water Sci. Technol. 47, 185–190 (2002).
- [18] Violeta Lugo-Lugo, Susana Hernández-López, Carlos Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Núñez, Bryan Bilyeu, “A comparative study of natural, formaldehyde-treatedband copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and Continuous mode”. Journal of Hazardous Materials, 161, 1255–1264 (2009).
- [19] (AFNOR, « Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène », (1992).)

[20] (Chamlal A., Hubot N., Michaux H., Najjar N., CHIM-F-317, « Compléments de chimie analytique », ULB, Bruxelles, mars (2010)).

[21] (Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, “Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317, 512–521 (2008)).

(Violeta Lugo-Lugo, Susana Hernández-López, Carlos Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Núñez, Bryan Bilyeu, “A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and Continuous mode”. Journal of Hazardous Materials, 161, 1255–1264 (2009).)

Deuxième  
partie :  
Extraction  
des pectines

### IV. Deuxième partie : Extraction des pectines.

#### IV.1. Introduction

La pectine est un mélange complexe de polysaccharides se produisant dans les parois Grand nombre de végétaux, les sources industrielles principales sont le marc de pomme et les écorces d'agrumes (orange, citron).

La pectine est un polysaccharide utilisé en tant qu'agent gélifiant et stabilisant dans les industries de l'alimentation (confiserie), des cosmétiques et des médicaments [1]

Dans l'industrie, la pectine est connue pour ses propriétés gélifiantes, épaississantes et stabilisantes. Aujourd'hui la pectine est utilisée comme ingrédient fonctionnel dans diverses applications telles que les yaourts, la confiserie, la préparation des confitures, des gelées, des marmelades et des conserves, qui sont les gels tartinables, les boissons au lait acide, des gelées, des préparations de fruits, des boissons aux fruits [2].

La pectine est un produit naturel et est reconnue pour ses bénéfices nutritionnels. Pour toutes ces raisons, La pectine est un additif alimentaire naturel largement utilisé dans l'industrie alimentaire en tant qu'agent de gélification. Il est également recommandé d'être utilisé comme remplacement de graisse [3]. La formation des complexes de protéine-polysaccharide peut être utilisée pour améliorer les propriétés fonctionnelles des protéines. Les interactions protéine-pectine améliorent la solubilité, l'émulsification, la gélification et le comportement moussant des concentrés protéiques [4].

La pectine est suggérée pour avoir diverses activités pharmaceutiques, y compris la cicatrisation des plaies, l'inhibition de la lipase, l'apoptose induite par les cellules cancéreuses humaines, ainsi que les effets immunostimulants, anti-métastases, anti-ulcères et cholestérol [5].

Les pectines sont potentiellement utiles en tant que produits pharmaceutiques puisqu'elles ont montré une influence au niveau du cholestérol dans le sérum et pour induire de diverses immuno-réactions, et peuvent éliminer les métaux lourds toxiques auxquels elles se lient. La pectine entre dans la composition de spécialités pharmaceutiques pour ses propriétés antiacides, hémostatiques ou anti-diarrhéiques [6] et peut aussi être utilisée comme adhésif dans la chirurgie dentaire [7].

Les effets de l'ingestion de pectine peuvent donc être bénéfiques (métaux, radionucléides) mais également délétères (minéraux, vitamines) en fonction des éléments considérés. Suite à une administration orale de pectine on observe une diminution

de l'absorption intestinale des acides aminés, des sucres (tel que le glucose) ainsi que des ions sodiques et chlorures. La structure de la pectine administrée semble avoir une influence sur ces modifications d'absorption intestinale : ainsi, les pectines hautement méthoxylées présentent un effet inhibiteur sur l'absorption de glucose plus important que les pectines faiblement méthylées.

Il est maintenant bien connu que les effets bénéfiques des fibres alimentaires ne doivent pas masquer leurs effets indésirables sur la disponibilité biologique de certains nutriments, notamment des minéraux et des vitamines.

Les effets sur les minéraux dépendent du degré d'estérification et de la nature de la pectine administrée : ainsi, une pectine faiblement méthoxylée diminue l'absorption et la rétention des minéraux, conduisant alors à un déséquilibre des balances des éléments calcium, magnésium et zinc [8].

Plusieurs études ont recherché d'éventuels effets délétères de la pectine sur l'absorption intestinale de vitamines. Les premiers travaux se sont attachés à déterminer les effets de régimes riches en fibres sur la biodisponibilité en vitamine A, vitamine B12, vitamine B9 et vitamine E [9].

### **IV.2. Extraction par hydrolyse acide**

La procédure d'extraction habituelle implique l'utilisation d'eau acidifiée à un pH compris entre 1 et 4.5 avec de l'acide minéral, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique.

Les écorces d'agrumes écrasés sont ajoutées à cette eau acidifiée puis agités légèrement à une température comprise entre 60-95 °C pendant une période comprise entre 30 min et plusieurs heures. Le mélange d'eau solide est ensuite séparé par centrifugation ou filtration. Dans le filtrat, la pectine est précipitée avec l'addition d'alcool.

Le filtrat est concentré par évaporation afin de minimiser la quantité d'alcool utilisée. La pectine isolée est ensuite lavée à nouveau avec de l'alcool, séchée et broyée [3].

### IV.3. Extraction des pectines

#### IV.3.1. Préparation de la matière première

##### 1. Fractionnement

Avant tout, il faut tout d'abord bien laver les oranges une par une. Les écorces ont été par la suite séparées de l'endocarpe à l'aide d'un couteau en acier inoxydable ; elles représentent environ 17 % en masse par rapport au fruit. De cette écorce on enlève le flavédo pour garder seulement la partie albédo qui nous concerne. Celle-ci est coupée ensuite en petits morceaux à l'aide d'un couteau.

##### 2. Séchage

La partie albédos ainsi coupés, est étalée en fine couche sur le papier aluminium. Le tout est placé dans une étuve réglée à 50°C. Laisser sécher jusqu'à ce qu'un poids constant soit atteint [10] Après le séchage, on procède à la pesée de nos échantillons préalablement refroidis dans un dessiccateur. Les échantillons ont été conservés dans des bocaux hermétiques avant d'être broyés.

##### 3. Broyage

L'albédo ainsi séché est broyé afin d'obtenir une poudre.

##### 4. Tamisage

La poudre ainsi obtenue est tamisée à l'aide d'un tamiseur manuelle pour l'obtention une poudre de moins de 125  $\mu\text{m}$ .



## Deuxième partie : Extraction des pectines.

---

### 5. Extraction de la pectine par l'acide Chlorhydrique [11]

- La pectine est extraite des peaux d'orange dans une solution d'acide chaud.
- La poudre de la partie albédo d'écorce d'orange (1 g) est ajoutée à une solution de 20 ml



- D'acide chlorhydrique 0,1 N puis porté à ébullition dans un système à reflux à 90 °C pendant 45 minutes.



- 10 ml du mélange obtenu ont été prélevés après 6 minutes puis plongés dans de la glace afin d'arrêter le processus d'hydrolyse puis on procède à la filtration.

## Deuxième partie : Extraction des pectines.

---



- La pectine est alors précipitée avec deux volumes d'alcool (éthanol) pour un volume de filtrat.



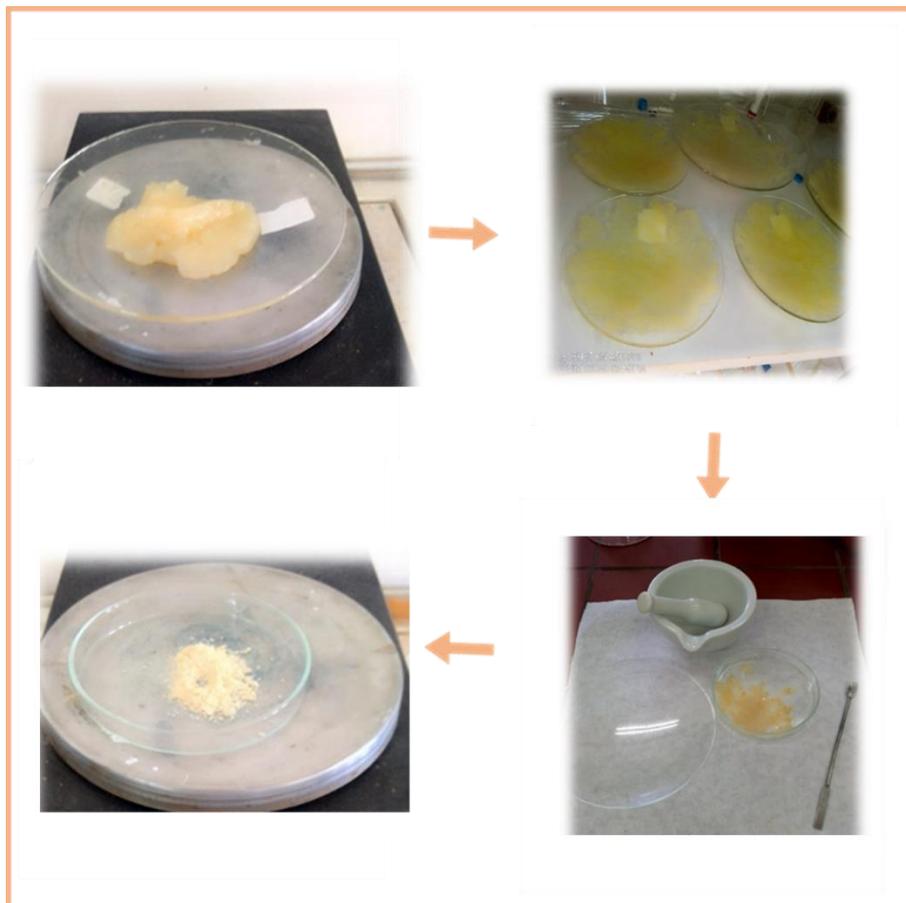
- Le précipité obtenu est lavé par un volume d'alcool à 6,6 % puis centrifugé à 10000 tours par minute pendant 20 minutes.

## Deuxième partie : Extraction des pectines.



- Le culot est ensuite recueilli, une portion de celui-ci est analysée dans une balance pour la détermination de la quantité de la pectine extraite de 1 g de broyat.

Le rendement en pectine est exprimé en g/100 g de peaux d'oranges séchées



**Figure IV.1.** Les pectines extraites

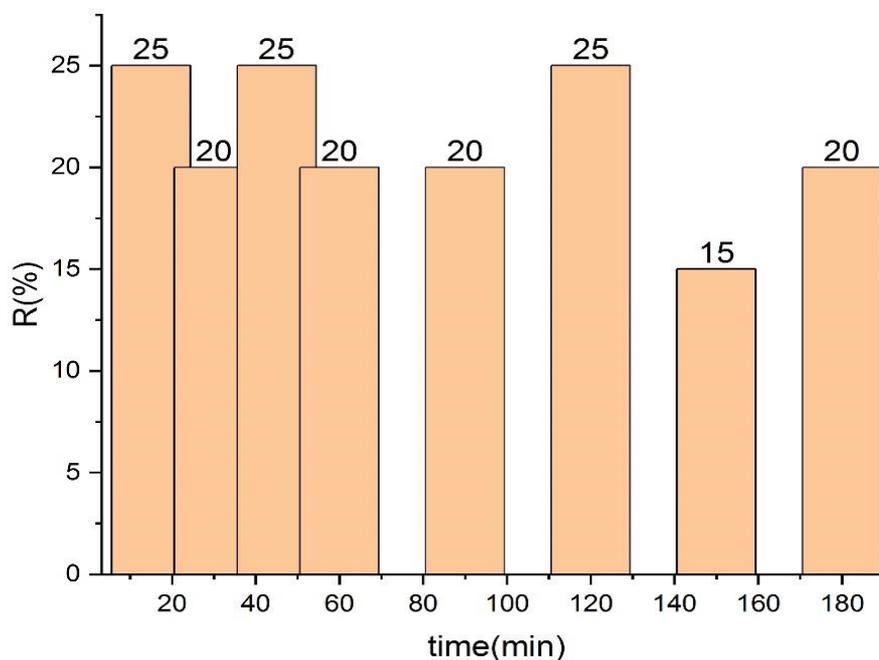
#### IV.4. Rendement des pectines extraites.

Ont rapporté l'influence de la température, du pH initial et le temps de solubilisation sur les rendements en pectines [12,13].

D'après les valeurs des tableaux. Et les figures ci-dessous, les taux de rendement de la pectine extraite par hydrolyse acide en utilisant l'acide chlorhydrique à partir des albédos des peaux d'orange, ont des valeurs presque constantes allant de 20 à 25% en fonction du temps et de température.

**Tableau IV.1.** Valeurs des taux de rendement en fonction du temps.

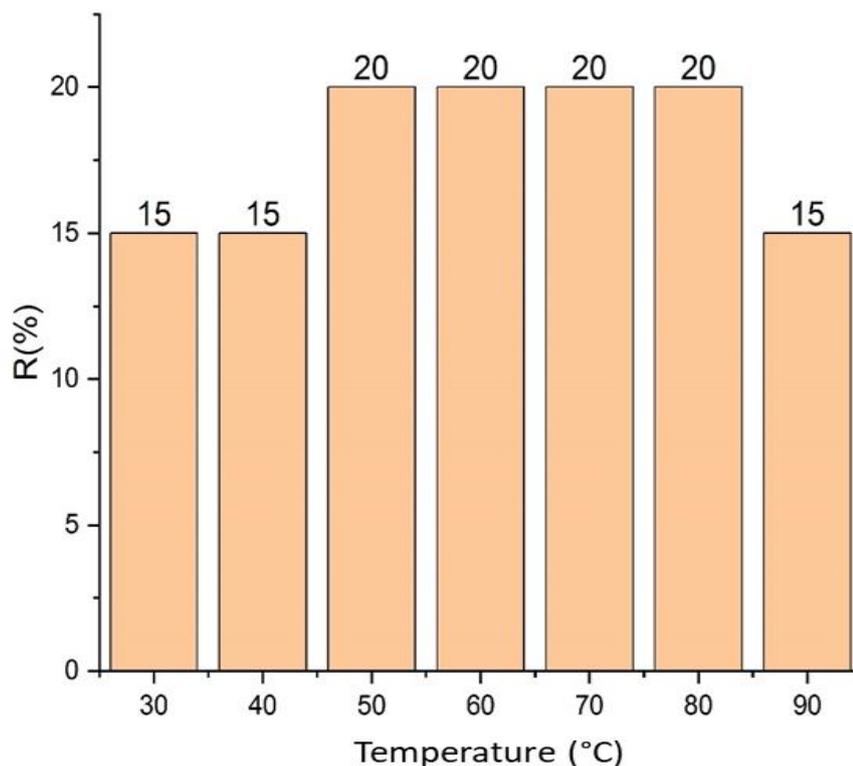
Time (min)	15min	30min	45min	60min	90min	120min	150min	180min
Masse de pectine	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.3	0.4
R(%)	25%	20%	25%	20%	20%	25%	15%	20%



**Figure IV.2.** Effet du temps d'hydrolyse sur le taux du rendement des pectines extraites.

**Tableau IV.2.** Valeurs des taux de rendement en fonction de température.

T°(c°)	30-40c°	40-50c°	50-60c°	60-70c°	70-80c°	80-90c°	90-100c°
Masse de pectine	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3
R(%)	15%	15%	20%	20%	20%	20%	15%



**Figure IV.3.** Effet de température d'hydrolyse sur le taux du rendement des pectines extraites (m = 2g /t=30 min/ pH=2)

### IV. 5. Les paramètres influençants :

**Type d'acide utilisé pour la solubilisation :** Ce paramètre est aussi un facteur influençant le rendement, en augmentant ou en diminuant la solubilisation de la pectine. La valeur de pH 1.5 obtenu avec du HCl constitue le meilleur agent pour un bon rendement [14].

Cependant d'autres études ont montré l'efficacité de l'oxalate d'ammonium et du NaOH par rapport à l'HCl dilué, expliquant que l'HCl provoque une hydrolyse partielle de la pectine, alors que l'oxalate d'ammonium et le NaOH peuvent donner une hydrolyse plus complète [15].

**Le paramètre pH :** le pH de 1,5 utilisé lors de la solubilisation est un paramètre important d'extraction de la pectine. Le changement de ce paramètre pendant tout le processus

## Deuxième partie : Extraction des pectines.

---

d'extraction à un effet significatif sur la libération des constituants pariétaux et donc sur le rendement, ce changement peut avoir lieu à 3 niveaux :

- Lors du mélange (matière première + eau) lequel est acidifié à 1,5 par HCl 0,5 N.
- Pendant la libération des constituants de la matière végétale sous l'action du chauffage à 80-82 °C, il y a augmentation du pH [15].
- Enfin, au cours de l'ajustement du pH à la précipitation entre 3,5 et 4, celui-ci étant le pH de précipitation.

Dans le même sens, [12,13] ont constaté que le volume de l'acide utilisé pour la solubilisation et le pH de précipitation influence considérablement le rendement en pectine [13].

*Temps et température* : ces deux paramètres influencent également sur le rendement en pectine, mais d'une manière moindre par rapport au pH [17]. On a obtenu une forte extraction de pectine à partir de pulpe de pomme avec du cyclohexane-trans-1, 2-diaminetetra-acétate (CDTA) à pH 4.8 et à une température située entre 20 et 25° C [17]. De même [12], on a constaté que le rendement en pectine s'élève à une température de 100° C pendant 80 mn, par rapport à ceux obtenus aux températures de 50 et 75 ° C et aux temps de 30 et 50mn [12].

Dans notre étude, on peut confirmer que le taux de rendement est presque indépendant de la température autrement dit, c'est une réaction athermique.

### *Références bibliographiques :*

- [1] M. Seggiani, M. Puccini, M. Pierini, S. Giovando, and C. Forneris, "Effect of different extraction and precipitation methods on yield and quality of pectin," *International Journal of Food Science & Technology*, 44(3), 574-580 (2009).
- [2] M. H. Canteri-Schemin, H. C. R. Fertoni, N. Waszczyński, and G. Wosiacki, "Extraction of pectin from apple pomace," *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(2), 259-266 (2005).
- [3] M. Khan, N. Bibi, and A. Zeb, "Optimization of process conditions for pectin extraction from citrus peel," *Science Technology and...*
- [4] A. M. Barrera, J. A. Ramirez, J. J. González-Cabriales, and M. Vázquez, "Effect of pectins on the gelling properties of surimi from silver carp," *Food Hydrocolloids*, 16(5), 441-447 (2002).
- [5] M. Espinal-Ruiz, L. P. Restrepo-Sánchez, C. E. Narváez-Cuenca, and D. J. McClements, "Impact of pectin properties on lipid digestion under simulated gastrointestinal conditions: comparison of citrus and banana passion fruit (*Passiflora tripartita* var. *mollissima*) pectins," *Food Hydrocolloids*, 52, 329-342 (2016).
- [6] J. R. Jourdain, I. Dublineau, and G. Phan, "Evaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants vivant sur les territoires contaminés par le césium," *Rapport de Direction de la Radioprotection de l'Homme. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)*, 36p (2005).
- [7] D. Boonrod, K. Reanma, and H. Niamsup, "Extraction and physicochemical characteristics of acid-soluble pectin from raw papaya (*Carica papaya*) peel," *Chiang Mai J Sci*, 33(1), 129-135 (2006).
- [8] N. Genevois, "Biosorption de l'arsenic et du césium par des écorces forestières activées: Etude de l'optimisation des propriétés de biosorption par modification chimique," (Doctoral dissertation, Limoges), 36p (2016).
- [9] J. R. Jourdain, I. Dublineau, and G. Phan, "Evaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants vivant sur les territoires contaminés par le césium," *Rapport de Direction de la Radioprotection de l'Homme. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)*, 36 (2005).
- [10] S. Q. Liew, N. L. Chin, and Y. A. Yusof, "Extraction and characterization of pect from passion fruit peels," *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, 231-236 (2014).

- [11] S. A. Rezzoug, Z. Maache-Rezzoug, and K. Allaf, "Etude de la disponibilité de la pectine extraite à partir d'écorces d'oranges suite à un prétraitement thermomécanique," In 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés-SFGP 2007, Vol. 96, pp. CD-ROM (2007).
- [12] M. V. Marcon, L. C. Vriesmann, G. Wosiacki, E. Beleski-Carneiro, and C. L. O. Petkowicz, "Pectins from apple pomace," *Polimeras: Ciência e Tecnologia*, 15(2), 127-129 (2005).
- [13] R. S. Faravash and F. Z. Ashtiani, "The influence of acid volume, ethanol-to-extract ratio and acid-washing time on the yield of pectic substances extraction from peach pomace," *Food Hydrocolloids*, 22, 196-202 (2008).
- [14] M. Kratchanova, E. Palvlova, and I. Panchev, "The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin," *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 181-185 (2004).
- [15] A. Legentil, I. Guichard, B. Piffaut, and J. P. Haluk, "Characterization of Strawberry Pectin Extracted by Chemical Means," *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 28, 565-576 (1995).
- [16] J. C. Cheftel and H. Cheftel, "Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. Vol I. Techniques et documentation –Entreprise Moderne," Paris, pp. 147-236 (1978).
- [17] C. M. G. C. Renard, Y. Rohou, C. Hubert, G. Valle, J. F. Thibault, and J. P. Savina, "Bleaching of apple pomace by hydrogen peroxide in alkaline conditions: optimization and characterization of the products," *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 30, 398-405 (1996).

Conclusion

Générale

# Conclusion

**Description du sujet :** Dans la présente étude, notre démarche consiste, en premier lieu, à développer la préparation et la caractérisation par des méthodes physicochimiques, d'un matériau bio-sorbant naturel et à faible coût, à partir des peaux d'orange à l'abandon. En deuxième lieu, l'extraction des pectines par hydrolyse acide fait l'objet de cette étude.

**Objectifs :** Le premier traitement a pour objectif d'activer les sites fonctionnels d'adsorption ainsi, que l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Cet objectif peut être atteint de plusieurs manières : en abaissant la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide à traiter, en augmentant la porosité de la matrice, ou en augmentant sa surface spécifique.

Quant à l'extraction des pectines, on a eu recours à l'hydrolyse acide par l'acide chlorhydrique en mesurant les taux des rendements en changeant à chaque fois le temps et la température de réaction.

**Méthodes :** La préparation du matériau adsorbant comporte le prétraitement à l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 50% comme agent d'activation, suivi d'un traitement chimique à l'acide acétique et le formaldéhyde par réaction de greffage.

La modification chimique, qui sert à améliorer la capacité d'adsorption du matériau, est vérifiée à l'aide de moyens d'analyse : l'Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons X (DRX) (Indice de cristallinité) et la mesure des surfaces spécifiques et les deux méthodes associées MEB et EDS.

**Résultats et Discussion :** La modification chimique des peaux d'orange a induit une élimination des hémicelluloses, qui s'est traduite par l'apparition d'une nouvelle microstructure due à la pré-hydrolyse acide à 50%, en faveur d'accroître sa capacité potentielle d'adsorption. Cette modification a les formes suivantes : richesse en pores, aspect acide de la surface et augmentation considérable de la surface spécifique.

Les taux des rendements des pectines extraites étaient en parfaite concordance avec la littérature.

## Conclusion

---

**Perspectives :** La modification chimique du matériau en question a permis d'éliminer les hémicelluloses et d'améliorer l'ordre des cristallites dans la microstructure du matériau, ce qui a favorisé une augmentation de la cristallinité et de la surface spécifique du matériau. Cet effet sur la microstructure du matériau modifié nous pousse à intensifier les recherches en matière de suivi de l'effet de la pré-hydrolyse tout en élevant la concentration de l'acide et tout en greffant d'autres molécules sur la surface du matériau pour aboutir à une surface riche en fonctions, une porosité idéale et une surface spécifique plus élevée.

L'idem se dit pour l'extraction des pectines et d'autres composés à l'instar des polyphénols. Les tests seront refaits sur l'effet d'autres paramètres comme l'hydrolyse avec d'autres acides en vue d'augmenter le rendement des pectines et pourquoi pas l'extraction d'autres composés utiles.

## Résumé

Les peaux d'orange étudiées dans le cadre de cette étude constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation de ces déchets de fruits et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants.

La première étape consiste à préparer et à déterminer les caractéristiques physicochimiques des matériaux. En particulier, l'activation chimique des écorces d'orange était effectuée à l'aide de deux traitements différents : traitement par l'acide sulfurique (désigné par PO), traitement par l'acide acétique et la formaldéhyde (désigné par TO) et par traitement thermique (désigné par CO).

La modification chimique a permis l'obtention d'une surface spécifique considérable, la création des pores en différentes formes et modification de la structure chimique. Toutes ces qualités engendrent un adsorbant quasi idéal.

La deuxième valorisation consiste à l'extraction des pectines, on a eu recours à l'hydrolyse acide par l'acide chlorhydrique en mesurant les taux des rendements en changeant à chaque fois le temps et la température de réaction.

Les taux des rendements des pectines extraites étaient en parfaite concordance avec la littérature.

**Mots clés :** Peaux d'orange-valorisation-traitement chimique-adsorbant-extraction-pectine.

لقشور البرتقال التي تمت دراستها في هذه الدراسة وفيرة وموارد متاحة محليًا بتكلفة منخفضة. تهدف هذه الدراسة إلى توضيح استرجاع نفايات الفاكهة واستخدامها في معالجة النفايات السائلة المحملة بالملوثات: الخطوة الأولى هي تحضير وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد. على وجه الخصوص، تم إجراء التنشيط والمعالجة (PO المشار إليه بـ) الكيميائي لقشور البرتقال باستخدام معالجات مختلفة: المعالجة بحمض الكبريتيك (CO يُشار إليها بـ) والمعالجة الحرارية (TO المشار إليه بـ) بحمض الأسيتيك والفورمالديهايد جعل التعديل الكيميائي من الممكن الحصول على سطح محدد كبير، وخلق مسام بأشكال مختلفة وتعديل التركيب الكيميائي.

كل هذه الصفات ينتج عنها مادة ماصة مثالية تقريبًا يتمثل التقييم الثاني في استخراج البكتين، وقد لجأنا إلى التحلل الحمضي بواسطة حمض الهيدروكلوريك عن طريق قياس معدلات العائد عن طريق تغيير وقت التفاعل ودرجة الحرارة في كل مرة. كانت معدلات إنتاج البكتين المستخرجة متوافقة تمامًا مع الأدبيات.

**ABSTRACT:**

The orange peels studied in this study constitute abundant and locally available resources at low cost. This study aims to illustrate the recovery of this fruit waste and its use for the treatment of pollutant-laden effluents.

The first step is to prepare and determine the physicochemical characteristics of the materials. In particular, the chemical activation of the orange peels was carried out using two different treatments: treatment with sulfuric acid (denoted by PO), treatment by acetic acid and formaldehyde (denoted by TO) and by heat treatment (denoted by CO).

The chemical modification made it possible to obtain a considerable specific surface, the creation of pores in different shapes and modification of the chemical structure. All of these qualities result in an almost ideal adsorbent.

The second valuation consists in the extraction of pectins, we resorted to acid hydrolysis by hydrochloric acid by measuring the yield rates by changing each time the reaction time and temperature.

The yield rates of the extracted pectins were in perfect agreement with the literature.

**Keywords :** Orangepeels-valorization-chemicaltreatment-adsorbent-extraction-pectin.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد خيضر-بسكرة

عنوان المشروع:

**Valorisation des peaux d'orange comme adsorbant et sources  
de polysaccharides**

مشروع لنيل شهادة مؤسسة ناشئة في إطار القرار الوزاري 1275

صورة العلامة التجارية

**Pectine CH**

pc

بطاقة معلومات:

حول فريق الاشراف وفريق العمل

1- فريق الاشراف:

فريق الاشراف	
المشرف الرئيسي (01): بوكراع عصام	التخصص: كيمياء الفيزيائية
المشرف الرئيسي (01): /	التخصص: /
المشرف المساعد: سحنون الدراجي	التخصص: /

2- فريق العمل:

فريق المشروع	التخصص	الكلية
الطالبة: فطوش هانية شهرزاد	كيمياء المواد	علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

## فهرس المحتويات

المحور الأول: تقديم المشروع

المحور الثاني: الجوانب الابتكارية

المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق

المحور الرابع: خطة الإنتاج والتنظيم

المحور الخامس: الخطة المالية

المحور السادس: النموذج الاولي التجريبي

## المحور الأول: تقديم المشروع " تثمين قشور البرتقال كمادة ماصة ومصادر للسكريات "

1. القيم المقترحة

2. فريق العمل

3. أهداف المشروع

4. جدول زمني لتحقيق المشروع

1. **فكرة المشروع (الحل المقترح):** استخراج البكتين (نوع من السكريات) من قشور البرتقال. هو عملية تهدف إلى الحصول على البكتين. يعتبر هذا الاستخراج طريقة مبتكرة للحفاظ على المكونات الغذائية والقيمة الغذائية للبرتقال واستغلال كل جزء منه. ويعتبر عملية مثيرة ومفيدة لاستغلال هذه البقايا النباتية والحصول على فائدة إضافية منها. قشور البرتقال تحتوي على نسبة عالية من الزيوت العطرية والمركبات الكيميائية المفيدة، بما في ذلك البكتين.

2. **القيم المقترحة:**

هناك عدة أسباب يمكن أن تدفع الزبائن لشراء منتج أو خدمة من مؤسسة معينة في عملية إنتاج السكر من قشور البرتقال، وتشمل ما يلي

- ربما تهتم المؤسسة بالاستدامة والحفاظ على البيئة: قد تكون تعتمد على عمليات إنتاج صحي للبيئة وتعتبر استخدام قشور البرتقال كمادة خام متجددة ومستدامة بديلة لتقليل النفايات والتأثير البيئي السلبي.
- السعر والقيمة المضافة: قد يكون سعر المنتج أو الخدمة المقدمة من المؤسسة التي تنتج البكتين من قشور البرتقال تنافسيًا ومناسبًا للزبون. بالإضافة إلى ذلك، قد تقدم المؤسسة قيمة مضافة أخرى مثل خدمة العملاء الجيدة، أو توفير حلول مخصصة ومبتكرة لاحتياجات الزبون.

3. **فريق العمل:**

فريق المشروع	التخصص	الكلية
الطالبة: فطوش هانية شهرزاد	كيمياء المواد	علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

### 3. أهداف المشروع:

عند تحديد الأهداف الفرعية والجزئية لمشروع إنتاج البكتين من قشور البرتقال، يجب أخذ عدة عوامل في الاعتبار، بما في ذلك الموارد المتاحة والتحديات الفنية والاقتصادية. إليك بعض الأهداف الفرعية والجزئية المحتملة لهذا المشروع:

- إنشاء علاقات تجارية مع موردين محليين أو مزارع الحمضيات. يجب تحقيق هدف تطوير عملية فعالة لاستخلاص السكر من قشور البرتقال. يمكن أن تشمل هذه العملية مراحل مثل التقشير والطحن والتجفيف البكتين من القشور المجففة.
- يكون البكتين المنتج قابلاً للاستخدام في الصناعات الغذائية وأن يتوافق مع المعايير والمواصفات الصحية المعمول بها.
- مراقبة التكاليف وتحقيق الربحية: يجب تحقيق هدف مراقبة التكاليف بعناية وتحقيق الربحية في عملية إنتاج البكتين من قشور البرتقال. ينبغي دراسة تكلفة المواد الخام والمعدات

### 4. جدول زمني لتحقيق المشروع:

	7	6	5	4	3	2			
		1			✓	✓	✓	الدراسات الأولية؛ إختيار مقر الوحدة الإنتاجية، تجهيز الوثائق المطلوبة	1
	✓	✓	✓	✓	✓			طلب التجهيزات من الخارج	2
			✓	✓	✓			بناء مقر للإنتاج (المصنع)	3
		✓	✓	✓				تركيب المعدات	...
	✓	✓	✓					اقتناء المواد الأولية	ن
✓	✓	✓						بداية إنتاج أول منتج	...

### المحور الثاني: الجوانب الابتكارية

1. طبيعة الابتكار

2. مجالات الابتكار

## 1. طبيعة الابتكار:

عملية انتاج البكتين من قشور البرتقال تتطلب الابتكار في عدة جوانب، وهنا بع ض النقاط التي يمكن أن تكون مصدرًا للابتكار في هذه العملية:

- متقدمة لاستخلاص البكتين من قشور البرتقال بكفاءة عالية. يمكن أن تشمل ذلك تطبيق تقنيات مبتكرة للتقشير والطحن واستخلاص بكتين بطرق مبتكرة وفعالة
- استخلاص البكتين على سبيل المثال، يمكن استخدام تقنيات جديدة لتجفيف ر بطرق سريعة وفعالة، مما يؤدي إلى تحسين جودة وكفاءة استخلاص السكر.
- تحسين جودة المنتج النهائي: يمكن أن يتضمن الابتكار تحسين جودة السكر الم البرتقال، بحيث يكون له طعم ورائحة مميزة وقيمة غذائية عالية. يمكن استخدام التقنيات الحديثة للحفاظ على المواد الغذائية والمركبات النشطة في السكر، وبالتالي زيادة قيمته الغذائية.
- الاستدامة والحفاظ على البيئة

## 2. مجالات الابتكار:

هناك عدة مجالات يمكن أن تشهد الابتكار في عملية إنتاج السكر من قشور البرتقال، وتشمل ما يلي:

- تطوير تقنيات وعمليات جديدة. قد يتضمن ذلك استخدام تكنولوجيا متقدمة لاستخلاص السكر بكفاءة أعلى وبتكلفة أقل، وتحسين عملية الترشيح والتنقية للحصول على سكر نقي بجودة عالي.
- استخدام تقنيات سريعة وفعالة لتجفيف القشور بحيث تحتفظ بقيمتها الغذائية والنكهات الطبيعية الموجودة فيها.
- تطوير تقنيات وعمليات جديدة. قد يتضمن ذلك استخدام تكنولوجيا متقدمة لاستخلاص السكر بكفاءة أعلى وبتكلفة أقل، وتحسين عملية الترشيح والتنقية للحصول على سكر نقي بجودة عالي.
- استخدامات المنتج النهائي: يمكن توسيع استخدامات السكر المستخلص من قشور البرتقال من خلال الابتكار في تطوير منتجات جديدة وتحويله إلى مواد غذائية أخرى، مثل المربى أو المشروبات أو المكونات الغذائية الأخرى. يمكن أيضًا الابتكار في استخدام السكر في صناعات غير الغذاء مثل صناعة الكيماويات أو الأدوية.

## المحور الثالث: التحليل الاستراتيجي للسوق

1. عرض قطاع السوق

2. قياس شدة المنافسة

3. الاستراتيجية التسويقية

1. مخطط Pastel:

القانوني	البيئي	التقني	المجتمع	الاقتصادي	السياسي
--التراخيص والتصاريح. -المعايير والتشريعات الصحية. -حقوق الملكية الفكرية. -الضوابط البيئية. -التعامل مع النفائيات.	- استدامة الموارد -لحفاظ على التنوع البيولوجي. -لبيئة والتأثير البيئي -الممارسات الزراعية المستدامة. -التوعية البيئية.	--تكنولوجيا -استخلاص البكتين -التحكم في العمليات. -البحث والتطوير -التكلفة والفعالية.	-لوعي البيئي. -لصحة والتغذية. -. التوجهات الاستهلاكية -الثقافة والعادات المحلية -التوعية والتسويق.	--التكاليف التشغيلية. -الطلب والعرض. -لأسعار والتسعير. -التمويل والاستثمار. -التكاليف والربحية: -التغيرات الاقتصادية العامة.	--التشريعات واللوائح -الدعم الحكومي. -السياسة الزراعية والتجارية. -العلاقات الدولية. -العلاقات الخارجية والديبلوماسية.

## 2. مخطط SWOT:

<p><b>نقاط القوة:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- مصدر متجدد ومستدام.</li> <li>- قيمة مضافة للصناعات الغذائية والعطرية.</li> <li>- تنوع الاستخدامات.</li> <li>- التوجه نحو المنتجات الطبيعية والعضوية.</li> </ul>	<p><b>نقاط الضعف:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- تكلفة الإنتاج.</li> <li>- كفاءة الإنتاج.</li> <li>- تأثير الموسمية.</li> <li>- المنافسة.</li> <li>- القضايا البيئية.</li> </ul>
<p><b>التحديات:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- ظهور منافسين في السوق</li> <li>- زيادة الطلب على المنتجات الطبيعية والعضوية.</li> <li>- التنوع في استخدامات المنتج.</li> <li>- الابتكار التكنولوجي.</li> <li>- التسويق والترويج.</li> <li>- التعاون المحلي والشراكات</li> </ul>	<p><b>الفرص:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>--تهديد المنافسة.</li> <li>- القيود القانونية والتنظيمية.</li> <li>- تقلبات السوق وتغيرات الطلب.</li> <li>- الموارد المحدودة.</li> <li>- الاستدامة البيئية.</li> </ul>

## 3. PORTER:

المنافسون في القطاع	تهديدات من دخول منافسين	الموردون	الزبائن	منتجات الاحلال
<ul style="list-style-type: none"> <li>-منتجات والخدمات.</li> <li>-الابتكار والتكنولوجيا.</li> <li>-القدرة على التسويق والتوزيع</li> <li>-الموارد المالية والتشغيلية.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-تنافس على العملاء.</li> <li>-زيادة الضغط التنافسي.</li> <li>-انخفاض الأسعار.</li> <li>-تأثير على سلسلة القيمة.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- مزارع البرتقال.</li> <li>-موردي المعدات.</li> <li>-موردي المواد الكيميائية.</li> <li>-موردي الخدمات</li> <li>-موردي الخدمات اللوجستية</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- الصناعات الدوائية</li> <li>-شركات التجميل والعناية الشخصية.</li> <li>-الصناعات الكيماوية والمواد الكيميائية.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-زيت قشور البرتقال.</li> <li>-مستحضرات التجميل الطبيعية.</li> <li>-المنتجات الغذائية.</li> <li>-المواد الكيماوية والصناعية.</li> </ul>

## مزيج التسويقي: 4P

المنتج	السعر DA	الترويج	التوزيع
استخلاص او استخراج البكتين من قشور البرتقال واستخدامه كالمصدر متجدد ومستدام و-تقليل من النفايات والتلوث	- التسعير سيكون على أساس مدى الاشتراك شهري او سنوي.	-التواصل مع الزبائن من خلال البيع المباشر، -يتواصل الزبائن معنا من خلال موقع خاص (الفايسبوك و واتساب.....) - والمعارض الابتكارية	--التواصل مع الزبائن من خلال البيع المباشر، وذلك بتوفير وسيلة نقل لتوصيل المنتج كما هو الى السوق وفي شروط ملائمة. -ويكون عبر الشاحنات.....

## تحليل السوق

### نطاق السوق:

نطاق السوق في عملية إنتاج البكتين من قشور البرتقال يمكن أن يكون واسعًا ومتنوعًا. إليك بعض النطاقات التي يمكن استهدافها في سوق:

- صناعة الأغذية والمشروبات: يمكن استهداف شركات تصنيع الأغذية والمشروبات لاستخدام السكر المستخلص من قشور البرتقال في منتجاتها. يمكن استخدامه في صناعة الحلويات والمربى والشوكولاتة والمشروبات المختلف.
- صناعة المشروبات الغازية والعصائر: يمكن استخدام السكر المستخلص من قشور البرتقال في إنتاج المشروبات الغازية والعصائر الطبيعية. يعطي هذا المنتج طعمًا طبيعيًا ونكهة مميزة للمشروبات.
- يستخدم في إنتاج المواد الكيماوية مثل الأصباغ والعطور والمواد العضوية ال أخرى.
- يستخدم في إنتاج الأدوية والمستحضرات الصيدلانية المختلفة.

## تحليل المنافسين:

بعد القيام ببعض الدراسات الحقيقية للسوق الوطنية والاستفسار حول إمكانية وجود مصانع لإنتاج البكتين تبين انه يوجد منافسين يقدمون نفس المنتج حيث يمكن ذكر البعض منها.

## تحليل الموردين:

تتعامل المؤسسة مع مجموعة من الموردين المحليين من اجل تزويدها باحتياجاتها للمشروع سواء التي تحتاجها أثناء التجهيز لإقامة المشروع كآلات وغيرها:

- الموردين في هذه الحالة يكونون عادة مزارعين وفلاحين.
- شركات تجارة الفواكه والخضروات التي توفر القشور المستخدمة في عملية الانتاج.
- مصانع العصائر.

## خامسا: الاستراتيجيات التسويقية

### 1- استراتيجية الانطلاق:

#### استراتيجية القيادة بالتكلفة:

استراتيجية القيادة بالتكلفة هي نهج إداري يهدف إلى تحقيق أعلى مستوى من الربحية من خلال تحقيق وفي حالة إنتاج البكتين من قشور البرتقال، تكاليف منخفضة في جميع جوانب عملية الإنتاج والتسويق يمكن تبني استراتيجية القيادة تكلفة على أساس العملية التالية:

-يمكن الاستفادة من التطورات التكنولوجية في مجال. يجب استخدام قشور البرتقال بأقل تكلفة ممكنة معالجة الغذاء لتحقيق ذلك، مثل تقنيات الضغط والتقطير

-المصدر المنخفض التكلفة لقشور البرتقال: يجب تأمين مصدر موثوق ومنخفض ال تكلفة للحصول على قشور البرتقال

-التوجيه الدقيق للتسويق: يجب تحديد الأسواق المستهدفة بدقة وتطوير استراتيجيات تسويق فعالة لزيادة المبيعات.

#### 2. استراتيجية التميز:

-يجب اختيار أفضل نوعية من قشور البرتقال التي تحتوي على مستوى عالٍ من الزيوت العطرية والمكونات النشطة الأخرى. ذلك يتطلب تعاونًا مع المزارعين أو الموردين المتخصصين في إنتاج البرتقال عالي الجودة.

-يمكن تعزيز التميز من خلال التسويق المبتكر وتصميم عبوات فريدة وجذابة للبكتين المستخرج من قشور البرتقال.

سادسا: تقدير المبيعات:

-التنبؤ بالمبيعات:

السنة الخامسة (بالقنطار)	السنة الرابعة (بالقنطار)	السنة الثالثة (بالقنطار)	السنة الثانية (بالقنطار)	السنة الأولى (بالقنطار)	الأشهر
45	42	39	35	30	جانفي
40	39	38	34	28	فيفري
38	36	35	32	25	مارس
35	34	33	31	22	أفريل
30	28	25	30	20	ماي
28	25	22	25	19	جوان
25	22	21	23	15	جويلية
21	21	20	30	12	أوت
21	20	21	31	13	سبتمبر
22	21	22	32	14	أكتوبر
33	31	32	33	15	نوفمبر
46	42	40	36	32	ديسمبر
3.84	3.61	3.48	3.72	2.45	المجموع

## المحور الرابع: خطة الإنتاج والتنظيم

أولاً: خطة الإنتاج:

الموقع الجغرافي:

### أسباب اختيار الموقع

- توافر المواد الخام: يجب أن يكون الموقع قريباً من مناطق إنتاج البرتقال لضمان توافر المواد الخام بكميات كافية وبتكلفة منخفضة. قد تكون المناطق الزراعية التي تزرع البرتقال مكاناً مناسباً لتأسيس مشروع.
- يجب أن يتوفر في الموقع البنية التحتية اللازمة مثل الكهرباء والماء والصرف الصحي. كما يجب أيضاً أن يكون الموقع قريباً من الشبكات النقل ووسائل النقل الرئيسية لتسهيل التوزيع والشحن.
- يجب أن يكون الموقع قريباً من الأسواق الرئيسية والعملاء المحتملين.
- يجب التأكد من أن الموقع يتوافق مع اللوائح البيئية والتشريعات و لا يشكل أي تهديد بيئي أو صح

احتياجات الإنتاج (المشروع):

### 1- المواد الأولية:

المصدر	السعر	النوعية	المواد الأولية
المزارعين او أصحاب مصانع العصائر	100 كغ = 1 قنطار 25000.00 دج	طبيعية	قشور البرتقال
مستوردة (الهند)	94.000.00 دج 136.000.00 دج 140.000 دج 150.00 دج 170.00 دج	الاحماض: -حمض اسيتيك -حمض السولفيريك -حمض فورمالدهيد -ميثانول كلوروهيدريك	الأحماض

الجزائر	4000 لتر 50.00 دج	ماء المقطر	ماء
-	820.000 دج	/	المجموع

1- المعدات والآلات:

المعدات والآلات	الكمية	السعر (دج)	المنشأ	الوصف
جهاز التجفيف	2	12.225.50 دج	مستورد (الصين)	يجفف قشور البرتقال قبل وبعد المعالجة
آلة الطحن	2	13.583.88 دج	مستورد (الصين)	الطحن الى بودرة
جهاز التسخين	10	17.659.05 دج	مستورد (الصين)	تسخين قشور بعد طحنها
آلة الغريلة	2	15.225.00 دج	مستورد (الصين)	تستخدم لغريلة الطحين المتحصل عليه
ميزان الكتروني	5	36.133.13 دج	مستورد (الصين)	
مجموع تكاليف خط الإنتاج	21	439.271.00 دج	/	/
رافعة	1	169.778.50 دج	مستورد (الصين)	يتم استخدام الرافعة لتحريك وتجهيز المواد الخام والمنتجات النهائية في موقع الإنتاج.
شاحنة	2	1.085.153 دج	محلي	تستخدم لنقل مخلفات قشور البرتقال من مصانع العصائر والمزارعين والفلاحين
جهاز كومبيوتر	2	5.120.00 دج	محلي	يستخدم للتحكم
مجموع المعدات	5	182.188.00 دج	/	/

2. الأثاث ووسائل النقل:

❖ المعدات والأثاث المكتبية:

Prix T.T.C	Prix T.H.T	الكمية	التجهيزات
42.000 دج	42.000 دج	1	مكتب المدير
450.000 دج	450.00 دج	1	مكتب المحاسب
320.000 دج	322.000 دج	1	الانترنت
123.000 دج	41.000 دج	3	مكيف هوائي
230.000 دج	115.000 دج	2	الأدوات المكتبية
100.596 دج	50.000 دج	2	حاسوب
62.000 دج	62.000 دج	1	خزانة للعمال
2.000 دج	2.000 دج	1	علبة الإسعافات
40.000 دج	40.000 دج	1	هاتف أرضي
22.000 دج	11.000 دج	2	كراسي + طاوولات
760.000 دج	380.000 دج	2	خزانة حفظ الملفات
1.746.00 دج	1.110.00 دج	17	المجموع

3. البسة العمال:

Prix T.T.C	Prix T.H.T	الكمية	الاحتياج
22.000	2.800	8	طقم ألبسة خاص بعمال الورشات
4.500	1.500	3	طقم ألبسة خاص بعمال الجمع
1.000	1.000	1	قميص الحارس
11.000	1.100	10	كمامات
600.00	600	10	قفازات
638.50 دج	606.00 دج	32	المجموع

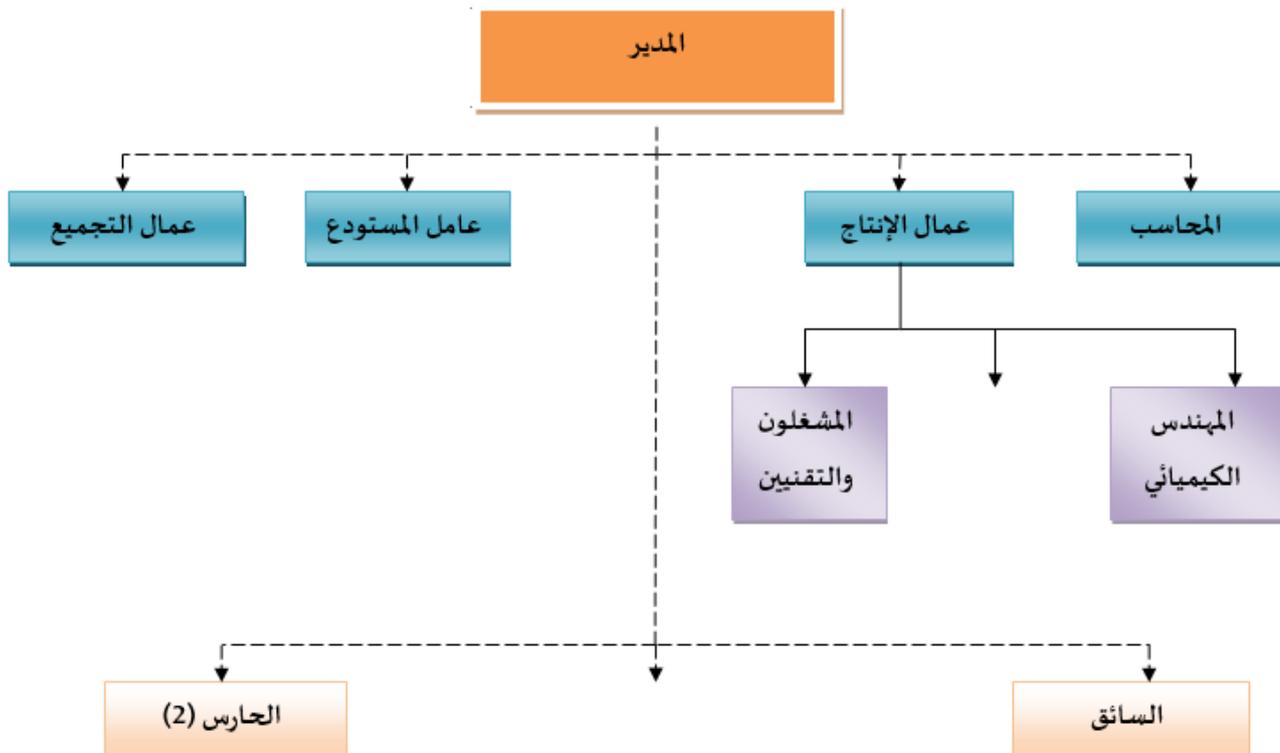
## مخطط التنظيمي:

المنصب	العدد	الشهادة والكفاءة المطلوبة	مواصفات صاحب الوظيفة	مهام الوظيفة
المدير	1	ماستر مقاولاتية+ خبرة	الانضباط والمسؤولية حسن التصرف في الأزمات	مراقبة سير العمل وضبطه وكذلك التعامل مع الموردين والزبائن
المحاسب	1	شهادة ليسانس في محاسبة/تقني	التحكم الجيد في المعاملات المحاسبية الأمانة	جمع وتحليل البيانات المالية إعداد ميزان المرجعة كل شهر تقديم المعلومات المالية
مدير الإنتاج	1	شهادة ليسانس في الهندسة الميكانيكية	مهارة جيدة في إدارة الإنتاج	الاشراف على عملية تصنيع المنتج
المهندس الكيميائي	1	مهندس كيمياء	التحكم في الأمور الكيميائية	تطوير و تحسين عمليات إنتاج البكتين .
عمال التجميع	2	لا يشترط أي شهادة	شبكة علاقات كبيرة	جمع مخلفات قشور البرتقال
عامل المستودع	1	شهادة ليسانس في التسيير	مهارة التواصل مع الزبائن و الانضباط	النقل الى المستودع وتخزينها من اجل البيع والتعامل مع الزبائن مباشرة
سائق	1	رخصة سياقة الشاحنات	الكفاءة	يتولى سياقة الشاحنة وتوصيل للزبائن
	13	/	/	/

الأجور:

الأجور في السنة	الأجور في الشهر	العدد	المنصب
840.000.00 دج	70.000.00	1	المدير
600.000.00 دج	50.000.00	1	المحاسب
600.000.00 دج	50.000.00	1	عامل الإنتاج
600.000.00 دج	50.000.00	1	مهندس كيميائي
600.000.00 دج	50.000.00	1	المشغلون والتقنيون
1.080.000.00 دج	90.000.00	2	عامل التجميع
600.000.00 دج	50.000.00	1	عامل مستودع
840.000.00 دج	70.000.00	2	حارس
420.000.00 دج	35.000.00	1	سائق
5.580.000.00 دج	465000.00 دج	12	المجموع

الهيكل التنظيمي:



نوع المؤسسة والجانب القانوني لها:

#### 1- نوع المؤسسة:

وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 11-379 المؤرخ 20 ذي الحجة عام 1432 هـ الموافق 21 نوفمبر 2011 الذي يحدد صلاحيات وزير الصحة والسكان وإصلاح المستشفيات وبمقتضى المرسوم التنفيذي رقم 12-214 المؤرخ 23 جمادى الثانية عام 1433 هـ الموافق 10 ماي 2012 الذي يحدد شروط وكيفيات استعمال المضافات الغذائية في المواد الغذائية الموجهة للاستهلاك البشري.

#### 2. الجانب القانوني:

يتطلب انشاء مؤسسة PECTINE CH مجموعة من الإجراءات القانونية تتمثل في:  
-التراخيص والتصاريح: قد تكون هناك حاجة للحصول على تراخيص وتصاريح من الجهات المعنية قبل البدء في إنتاج البكتين. يمكن أن تكون هذه التراخيص تتعلق بالأمر البيئية أو الصحية أو الصناعية، اعتماداً على المتطلبات القانونية في الدولة أو المنطقة التي تجري فيها العملية.  
-الامتثال للمعايير الصحية والجودة: قد تكون هناك معايير صحية وجودة محددة يجب الامتثال لها في عملية إنتاج البكتين. يمكن أن تشمل هذه المعايير الصحية العامة ومعايير السلامة الغذائية والتعليمات المحددة لصناعة الأغذية والمشروبات.  
-حقوق الملكية الفكرية:

## المحور الخامس: الخطة المالية PLAN FINANCIER

المخطط المالي يترجم التكاليف في شكل كمي ونقدي

أولاً: تكاليف المشروع واهتلاك الاستثمار

تكاليف المشروع: تتمثل التكاليف الاجمالية للمشروع في التكاليف الاستثمارية والتكاليف التشغيلية:

التكاليف الاستثمارية:

الأصول	التكلفة
الألات والمعدات	20.000.000.00 دج
الأثاث المكتبي	2.000.000.00 دج
وسائل النقل	6.000.000.00 دج
طقم البسة العمال	100.000.00 دج
المجموع	28.100.000.00 دج

التكاليف التشغيلية:

الأصول	التكلفة
مواد أولية	400.000.00 دج
أجور	215.000.00 دج
الهاتف والانترنت	16.000.00 دج
الكهرباء والماء والوقود	200.000.00 دج
الإيجار	200.000.00 في العام
الإشهار والترويج	100.000.00 دج
المجموع	1.131.000.00 دج

رقم الاعمال:

	<u>PREVISION</u>					
Produit A destiné Client	N	N+1	N+2	N+3	N+4	N+5
Quantité produit A	2.350	3.660	3.450	3.550	3.750	4.010
Prix HT produit A	10	10.00	12.00	12.00	15.00	15.00
<u>Ventes produit A</u>	2.45	3.72	3.48	3.61	3.84	4.01
<b>CHIFFRE D'AFFAIRES GLOBAL</b>	24.5	37.2	41.76	43.32	57.63	60.225

# مخطط النموذج التجاري BMC

<p><b>الشركاء الرئيسيين</b></p> <p>-مزارعي البرتقال : يقومون بزراعة البرتقال وتوفير قشور البرتقال المستخدمة في عملية استخلاص البكتين في قشور .</p> <p>-أصحاب المطاعم الموثوقة</p> <p>-التعاقد مع جامعي النفايات المنزلية</p> <p>-مصانع عصائر البرتقال</p> <p>-موردي المعدات والمواد اللازمة</p> <p>-الموردين وتجار التجزئة</p> <p>-المستهلكين</p>	<p><b>الأنشطة الرئيسة</b></p> <p>-تجميع القشور من المطاعم-صانعي الحلويات والمرطبات – من المنازل... الخ</p> <p>-تجفيف القشور جيد في الشمس لمدة 48 ساعة</p> <p>-طحنها جيدا</p> <p>-غسلها بالماء المقطر مع التحريك المتواصل لمدة 12 ساعة</p> <p>-نقوم بتجفيفها جيدا باستعمال فرن حراري على درجة حراري 100 درجة مئوية</p> <p>-نضيف لها المواد الكيميائية اللازمة لمشروع</p> <p>-بيع بالجملة لهذا المنتج</p>	<p><b>القيم المقترحة</b></p> <p>-استخدام مصدر متجدد ومستدام :</p> <p>-تقليل النفايات والتلوث</p> <p>-تنوع المنتجات</p> <p>-القيمة الغذائية</p> <p>-منتج صحي</p> <p>-تكون بأقل سعر</p>	<p><b>العلاقات مع العملاء</b></p> <p>-الخدمة العملاء</p> <p>-التكيف والابتكار</p> <p>-الثقة والشفافية</p>	<p><b>شرائح العملاء</b></p> <p>-المرطبات والحلويات</p> <p>-الشركات المصنعة للمنتجات الصحية</p> <p>-الشركات المصنعة للمنتجات العضوية والمستدامة</p> <p>-مصانع العصائر.</p>
	<p><b>الموارد الرئيسة</b></p> <p><b>الموارد البشرية:</b></p> <p>-مصدر قشور البرتقال: يجب ان تضمن الشركة وجود مصدر موثوق للحصول على القشور البرتقال بكميات كافية .</p> <p>-معدات والتقنيات الاستخلاص</p> <p>-الخبرة والمعرفة التقنية</p> <p>-التسويق والمبيعات</p> <p>-راس المال: قد تحتاج الشركة الى راس المال الكافي .</p> <p><b>الموارد المادية:</b></p> <p>-المبنى – تجهيزات المبنى-شاحنة من اجل حمل القشور</p> <p>-معدات الإنتاج</p> <p>-قشور البرتقال-ماء المقطر-مواد كيميائية</p> <p><b>الموارد المالية(تمويل):</b></p> <p><b>الموارد الفكرية:</b> العلامة التجارية</p>		<p><b>القنوات</b></p> <p>-التواصل مع الزبائن من خلال البيع المباشر، وذلك بتوفير وسيلة نقل لتوصيل المنتج كما هو الى السوق وفي شروط ملائمة</p> <p>-يتواصل الزبائن معنا من خلال موقع خاص</p> <p>-نقوم بترويج منتوجنا من خلال صفحات الفاييسبوك بدرجة أولى</p> <p>وبقية المواقع بدرجة ثانية (</p>	

#### مصادر الإيرادات

- بيع البكتين المصنوع من قشور البرتقال.
- بيع قشور البرتقال المجففة
- العقود التجارية
- التطوير ولابتكار
- الصادرات.

#### هيكل التكاليف:

- تكاليف المعدات والبنية التحتية: تتضمن شراء وصيانة المعدات اللازمة لعملية استخلاص البكتين من قشور البرتقال مثل المطاحن والعصارات ومعدات التجفيف.
- تكاليف القوى العاملة: تتضمن تكاليف توظيف وتدريب العمالة المطلوبة لعملية انتاج البكتين (نوع من السكريات)مثل العمال في عمليات الفصل والتجفيف والتعبئة والتغليف.
- تكاليف التسويق والتوزيع: تشمل تكاليف الترويج والإعلان للمنتج وتكاليف الإنتاج والتعبئة وتكاليف الشحن والتوزيع للوصول الى العملاء.
- تكاليف البحث والتطوير: قد تتطلب صناعة البكتين من قشور البرتقال استثمارا في البحث والتطوير لتحسين عمليات الاستخلاص والتطوير منتجات مبتكرة .
- تكاليف التشغيل العامة: تشمل تكاليف الكهرباء والماء والصيانة والتأمين والضرائب والرسوم الحكومية الاخرى