

## VALORISATION DES CÔNES DU PIN PIGNON *PINUS PINEA* L., PAR LA SYNTHÈSE DU CHARBON ACTIF, ÉTUDE DE CARACTÉRISATION

AZZOUZ Latifa<sup>1\*</sup>, BELALOUI Djahida<sup>1</sup> et BOUCHEMAL Naima<sup>1</sup>,

1. Laboratoire de recherche Alimentation, Transformation, Contrôle et Valorisation des Agro-ressources, Ecole Supérieure des Sciences de l'Aliment et des Industries Agro-alimentaires, Beaulieu, Oued Smar, Alger, Algérie

Reçu le 02/01/2022, Révisé le 29/04/2022, Accepté le 01/05/2022

### Résumé

**Description du sujet :** L'exploitation des plantations de pin pignon, génère un gisement important de pommes de pin vides rejetées en déchetterie. Cependant, ces cônes vides renferment divers composants pouvant être valorisés dans plusieurs secteurs industriels.

**Objectifs :** La présente étude consiste en une valorisation matière de ces sous-produits des forêts, par la synthèse d'un matériau adsorbant de type charbon actif.

**Méthodes :** Après collecte, les cônes de pin pignon sont soumis à un prétraitement et de purification. S'ensuit une activation par un agent chimique l' $H_3PO_4$  et une carbonisation à 450°C sous atmosphère inerte. Une série d'analyses a été effectuée afin d'évaluer la qualité du charbon actif synthétisé, son rendement carbone, son taux de cendres, et son indice d'iode, complétées par des analyses de surface telles que BET, DRX et le MEB.

**Résultats :** Ces opérations ont permis de connaître le rendement en mésopores de 68,28% et en micropores de 31,72%. La capacité élevée d'adsorption est traduite par une analyse de surface BET de 1019  $m^2.g^{-1}$  et un volume total des pores de 0,494  $cm^3.g^{-1}$ . Comparativement à la biomasse brute présentant une surface BET nettement plus faible, de 19,29  $m^2.g^{-1}$  et un volume total des pores de 0,00594  $cm^3.g^{-1}$ .

**Conclusion :** Cette caractérisation du charbon actif synthétisé à partir des cônes de pin pignon, a permis d'obtenir un matériau adsorbant de bonne qualité et de catégoriser le produit parmi les matériaux adsorbants mésoporeux.

**Mots clés :** Sous-produits des forêts, charbon actif, surface BET, caractérisation matériau adsorbant, matériau mésoporeux

## VALORIZATION OF PINE CONES *PINUS PINEA* L., BY THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON, CHARACTERIZATION STUDY

### Abstract

**Description of the subject:** The pinion pine exploitation generates a consequent deposit of empty pinion pinecones (pine cones) rejected in landfills. However, these empty cones contain various components that can be valued in several industrial activities.

**Objective:** This current research aimed to recover these forest by-products, through the synthesis of charcoal or activated carbon.

**Methods:** After being collected, the pinion pinecones are pre-treated and purified, followed by an activation with a chemical agent,  $H_3PO_4$ , and a carbonization at 450°C, under an inert atmosphere. A series of analyzes were carried out in order to evaluate the quality of the synthesized activated carbon, such as: ash content, Carbon yield, iodine number and surface analyzes by BET, DRX and SEM.

**Results:** These operations allowed to know the mesopores yield of the synthesized material, 68.28% mesopores and 31.72% micropores. The high adsorption capacity, expressed by a BET surface area of 1019  $m^2.g^{-1}$  and a total pore volume of 0.494  $cm^3.g^{-1}$ , while the raw biomass is at a BET surface area of 19.29  $m^2.g^{-1}$  and a total pore volume of 0.00594  $cm^3.g^{-1}$ . Which are significantly lower.

**Conclusion:** This characterization of activated carbon, synthesized from pinion pine cones, made it possible to obtain a good quality adsorbent material and to categorize the product among mesoporous adsorbent materials.

**Keywords:** Pine cones, mesoporous activated carbon, BET surface area, characterization of adsorbent material.

\* Auteur correspondant : AZZOUZ Latifa, E-mail: azzouz@essaia.dz

## INTRODUCTION

La synthèse du charbon actif à partir des cônes de pin pignon s'inscrit dans un projet de valorisation des sous-produits des forêts. En effet, cette voie de valorisation permet de fournir une solution aux gisements importants de déchets de la sylviculture rejetés en fin de filière d'extraction du fruit. De multiples travaux sur le pin d'Algérie ont démontré que les cônes de pin pignon sont une ressource intéressante en huiles essentielles à effets thérapeutiques [1 et 2]. Cependant, la synthèse du charbon actif, s'effectue à partir du bois des cônes, à valeur économique nulle. Et ce, dans le but de trouver une alternative à ce déchet et répondre à des besoins d'autres secteurs industriels [3].

En effet, la production du charbon actif, s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement contre le problème de l'accumulation des déchets solides, même s'ils sont répertoriés comme étant des déchets verts originaires de la sylviculture et de l'exploitation agricole. Cette production s'inscrit aussi dans l'optique de réintroduire ces sous-produits de l'exploitation du pin pignon dans différentes applications. A priori, Les charbons actifs (AC) sont connus pour être des matériaux contenant une grande surface spécifique, une porosité bien développée et un volume de pore très important, C'est pourquoi il a été largement utilisé dans la séparation des gaz, la récupération des solvants, l'élimination des polluants organiques de l'eau potable, [4, 5 et 6 ], et le traitement des eaux usées [7, 8 et 9]. Son application a été étendue jusqu'à la nutraceutique par la production de compléments alimentaires. Ainsi, produire du charbon actif à partir de matériaux ligno-cellulosiques contribuerait autant à la préservation de l'environnement qu'à la valorisation matière du bois de cônes de pin, qui longtemps a été considéré comme un déchet.

Par ailleurs, la production de charbon actif est un excellent moyen de rentabiliser, à faible coûts, ces sous-produits des forêts, car cette transformation est simple et permet une application directe du produit obtenu dans différents domaines. Il a été prouvé que l'utilisation d'un support à charbon actif comme matériau adsorbant, est un moyen simple et efficace dans l'élimination de polluants dissous en phase aqueuse. Ceci est dû à sa grande affinité pour une large gamme de micropolluants, même à l'état de trace [10].

De plus, l'adsorption par le charbon actif est un moyen intéressant, car il offre une forte stabilité dont la capacité d'adsorption va dépendre du nombre et du volume de pores ainsi que de la surface spécifique du matériau [11]. Le charbon actif est une forme de carbone non graphitisable (structure plus forte que les charbons graphitisables), qui peut donc être produite à partir de n'importe quel matériau carboné (source végétale ou animale). Les activations chimiques et physiques sont des procédés couramment utilisés pour la fabrication du charbon actif [10]. Toutefois, il a été démontré que l'activation chimique par voie acide, à l' $H_3PO_4$  est la plus efficace pour faire développer les micropores dans un matériau carboné [12, 13 et 14].

Le présent travail a pour objectif de produire du charbon actif à partir des cônes de pin pignon *Pinus pinea* par activation chimique de la biomasse. Et ce dans l'optique de répondre à un double enjeu, environnemental et économique. Le premier par la réduction de déchets solides et la valorisation matière, le second par la production d'un matériau poreux adsorbant, de faible valeur marchande, destiné à plusieurs applications en industrie.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 1. Biomasse et produits chimiques

Une quantité de 10kg de cônes de pin pignons vides a été récupérée dans la région de Skikda, à la suite d'une récolte du fruit. Ces cônes ont été rincés plusieurs fois à l'eau claire, puis à l'eau distillée. Ils ont ensuite été séchés dans une étuve à 105°C, pendant 24h. La biomasse est ensuite broyée finement, puis tamisée à travers un tamis de 200 $\mu$ . La poudre de biomasse brute, nommée PV1-20, a été utilisée pour synthétiser le charbon actif. Dans la présente étude un charbon actif du commerce, nommé CAT-20, a été employé comme témoin comparatif.

### 2. Synthèse et activation du charbon

Cette étude a fait appel à une activation chimique par un acide [8, 15 et 14]. Un rapport de (1:2) en poids de la biomasse et d'une solution de  $H_3PO_4$  (40 % en poids) a été mélangé, et maintenu sous agitation pendant 12 h. Le mélange a été mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C. Suivi d'une calcination dans un four à moufle, à 450°C durant 1h ; à une vitesse de chauffe de 10°C/min [16]. Le produit obtenu a été lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à un pH du surnageant de 6,5.

Le produit a été séché à 110 °C pendant 24 h, et conservé pour la caractérisation, Le charbon actif synthétisé a été nommé C2-20. Le rendement en carbone a été calculé selon l'équation (Eq. 1) suivante [14] :

$$R\% = \frac{m_f}{m_o} \times 100 \text{ (Eq. 1),}$$

Où  $m_f$  (g) est la masse sèche de C2-20 représentant le charbon actif synthétisé, et  $m_o$  (g) est la masse sèche de PV1-20 représentant la biomasse brute.

### 3. Caractérisation du charbon actif synthétisé

L'emploi de ces matériaux adsorbants nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques et la structure de leurs surfaces. Pour ce faire, la structure de la surface des trois échantillons, PV1-20, CAT-20 et C2-20 a été examinée par microscopie électronique à balayage MEB. (Philips XL30 ESEM-FEG). La surface spécifique, le volume des pores, et le diamètre moyen des pores de PV1-20, CAT-20 et C2-20 ont été déterminés à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption de l' $N_2$  à 77,35 K. (Quantachrome® ASiQwin™-Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction © 1994-2017, Quantachrome Instruments version 5.2).

La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) a été calculée suivant le multipoint BET method, à une pression relative de (0,04-0,12), permettant une constante BET (C) positive et un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) élevé.

La surface externe, la surface des micropores, et le volume des micropores ont été déterminés suivant le t-plot method.

Le volume total des pores ( $V_T$ ) a été calculé à partir de la quantité de  $N_2$  adsorbée à une pression relative élevée (0,99). Tandis que le volume des mésopores a été déduit à partir d'une soustraction du volume total des pores ( $V_T$ ) et le volume des micropores.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée afin d'évaluer le diamètre moyen des pores (nm) selon l'équation (Eq. 2) suivante [10] :

$$\text{Diamètre moyen des pores} = \frac{4 \times V_T}{S_{BET}} \times 1000 \text{ (Eq. 2),}$$

Où :  $V_T$  : le volume total des pores ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ),  
 $S_{BET}$  : La surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )

Le rendement en mésopores ( $R_{més}$ ) créés suite à l'activation du charbon est déduit selon l'équation (Eq. 3) suivante :

$$R_{més} (\%) = \frac{V_{més}}{V_T} \times 100 \text{ (Eq. 3),}$$

Où :  $V_{més}$  : le volume des mésopores  $V_T$  : le volume total des pores

La nature des phases cristallines et amorphes présente dans les trois échantillons PV1-20, CAT-20 et C2-20, a été identifiée par diffraction des rayons X (DRX). (Shimadzu XR7000 diffractometer), fonctionnant avec un  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ ) et une source de radiation  $2\theta$  variant entre  $2-80^\circ$  à un intervalle de 0,02. [17 et 14]. Les résultats sont obtenus suivant la loi de Bragg (Eq4).  $\lambda = 2d \sin \theta$ . (Eq. 4), Où :  $\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,54181 \text{ \AA}$ ),  $d$  : La distance inter-réticulaire entre les plans diffractant,  $\theta$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

La teneur en humidité exprimée en pourcentage a été déterminée par méthode de séchage des échantillons [18]. Le taux de cendre représentant la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable du charbon actif, il a été déterminé par la méthode de calcination au four [18]. L'indice d'iode (iodine number) permet de donner une estimation sur le contenu des micropores dans un charbon actif suite à l'adsorption de l'iode par le matériau, il a été déterminé par la méthode de titration, à l'empois d'amidon et au thiosulfate de sodium [18].

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1. Analyses des propriétés du charbon actif synthétisé

Ci-dessous (Tableau 1), les résultats d'analyses des propriétés du charbon actif synthétisé C2-20, comparativement aux témoins PV1-20 et CAT-20.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du charbon actif et du matériau brut

Échantillon	Taux d'humidité	Taux de cendres	Masse volumique (g/ml)	Indice d'iode (mg/g)
Matériau brut PV1-20	<6%	<3%	0,341	1151,62
Charbon actif témoin CAT-20	>10%	>10%	0,325	885,13
Charbon actif C2-20	<5%	<1%	0,355	466,36

Le rendement en carbone R% est de 70% environ, ce qui encourage la synthèse du charbon actif à partir des cônes de pin pignon, car seulement 30% de la matière serait volatile suite à la carbonisation. Belhamdi *et al.* [10], avaient trouvé un résultat tout aussi satisfaisant atteignant un rendement en carbone de 66,8%, suite à la synthèse du charbon actif à partir de résidus d'arganier.

En s'appuyant sur les résultats rapportés par le tableau 1, ci-dessus, il est constaté un faible taux de cendres dans le matériau brut et dans le charbon actif synthétisé, contrairement au charbon actif du commerce, qui lui présente un taux supérieur à 10%. Les cendres, présentes en faible quantité, indiquent une bonne qualité du matériau adsorbant [19]. Benamraoui [12], a abouti au même constat sur les noyaux de nèfles, d'abricot et d'olive, où les taux de cendres étaient nettement inférieurs à 6%. Les échantillons présentent également une faible teneur en humidité, corroborant ainsi aux résultats de Gueye *et al.* [20], où les taux d'humidité du charbon actif synthétisé à partir de coque de noix de coco et de coque d'arachide, sont respectivement de 4.01% et de 5,55%.

L'indice d'iode est un paramètre permettant de déterminer la présence de micropores dans un matériau adsorbant. Les échantillons présentent une bonne aptitude à l'adsorption de l'iode, ce qui détermine la présence de micropores. L'activation à l'acide  $H_3PO_4$  n'a pas amélioré l'indice d'iode. En effet, l'indice baisse de 1151,62 mg/g pour le matériau brut à 466,36 mg/g pour le charbon actif synthétisé.

Ce résultat encourage à penser que le charbon actif synthétisé à partir des cônes de pin pignon donnerait plutôt un charbon actif mésoporeux que microporeux. Contrairement à nos résultats, de multiples travaux ont noté une amélioration de l'indice d'iode suite à une activation par un agent chimique ou physique, pour obtenir au final un charbon actif microporeux. En effet, ces études appuient l'activation par voie chimique à l' $H_3PO_4$ , car les effets obtenus sont satisfaisants comparativement à l'activation par des sels ou par du NaOH. Benamraoui [12], a obtenu de meilleurs résultats suite à l'activation par de l' $H_3PO_4$ . L'indice d'iode  $I_2$  (mg/g) est de 571,0 ; 723,3 et 533,0 respectivement pour les noyaux d'olive, de nèfles et d'abricot. Gueye *et al.* [20], ont obtenu un  $I_2$  (mg/g)=503 mg/g et 880 mg/g pour le charbon actif à base de coque de noix de coco et de coque d'arachide suite à une activation par l' $H_3PO_4$ .

## 2. Analyse par diffraction des rayons X du charbon actif synthétisé

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet, dans certains cas, de déterminer la taille des cristallites. On analyse les échantillons, par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :  $\lambda=2d \sin \theta$ . Les résultats obtenus sont représentés dans les graphiques de la figure 1.

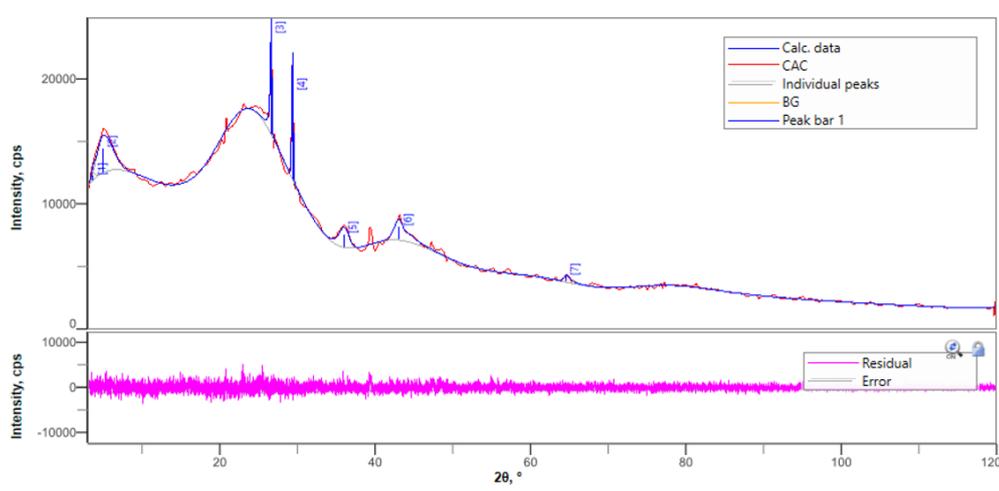
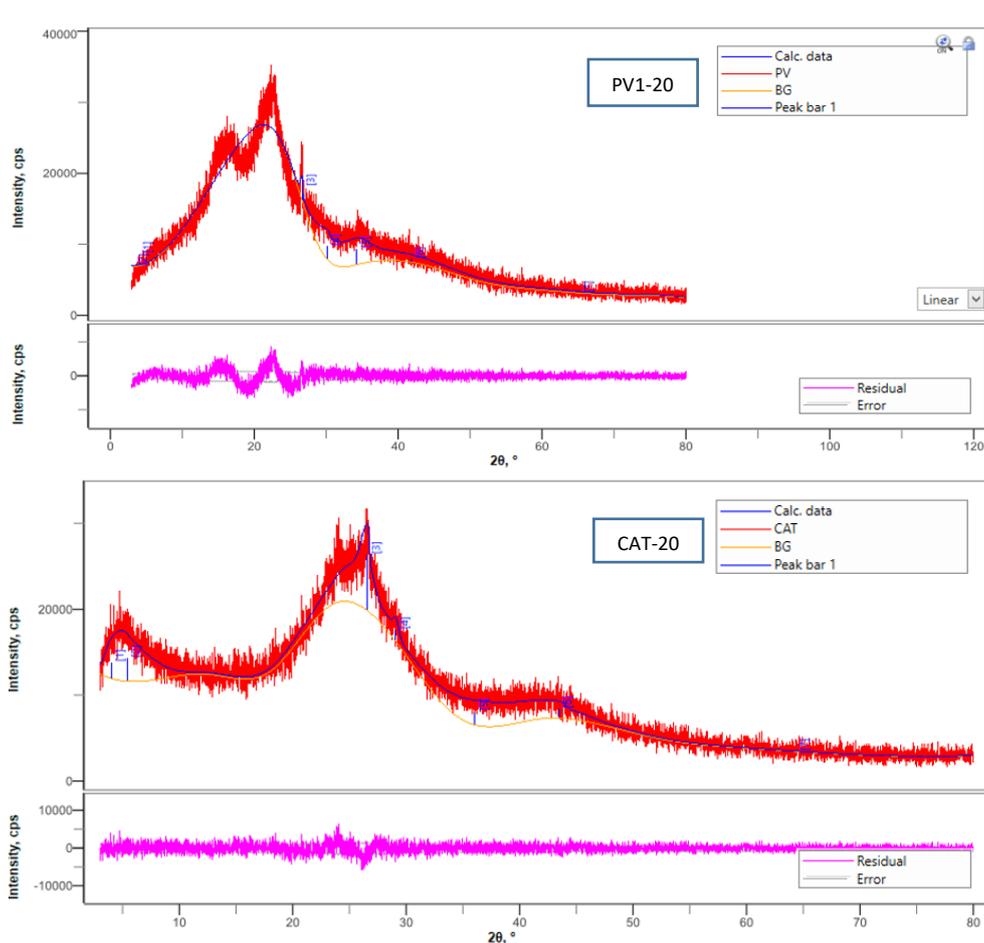


Figure 1 : Diffractogramme des rayons X du charbon actif synthétisé C2-20 et la biomasse brute PV1-20 et le témoin CAT-20



Suite Figure 1 : Diffractogramme des rayons X du charbon actif synthétisé C2-20 et la biomasse brute PV1-20 et le témoin CAT-20

La figure 1 ci-dessus, démontre une structure amorphe des trois matériaux et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 10 à 65°. En effet, les diagrammes de diffraction des trois échantillons présentent de grandes similitudes. Les diffractogrammes présentent presque la même allure pour les trois échantillons C2-20, PV1-20 et CAT-20. Les premiers pics de diffraction 2 téta pour les trois échantillons sont de 26,64° ; 26,65° ; 26,59° respectivement. Le second pic de diffraction est commun aux deux échantillons de charbon actifs échantillons C2-20 et CAT-20 et sont de 43,09° et 43,45°, respectivement, mais inexistant pour l'échantillon PV1-20 qui représente la poudre de cône de pin pignon brute. L'apparition d'un pic à 43° démontre que le processus d'activation à l'acide a été bien réalisé. Benamraoui [12], a obtenu des résultats similaires suite à l'activation chimique à l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> des noyaux d'abricot, de nèfles et d'olive.

Le profil des diagrammes de diffraction 2 Téta est quasi identique aux trois échantillons, où deux pics sont enregistrés l'un à 26° l'autre à 43° caractéristiques des formes allotropiques du carbone, et qui sont attribués respectivement à la présence du carbone amorphe (ne possédant pas une structure cristalline) et du graphite. Des études menées par Beltrame *et al.* [14], sur la synthèse du charbon actif à partir de feuilles d'ananas, par activation à l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ont abouti à des résultats identiques. Cazetta *et al.* [21], ont synthétisé du charbon actif à partir du noir animal (charbon animal, ou charbon d'os), dont le diagramme de diffraction 2 Téta a enregistré deux pics distincts l'un à 23,2° et le second à 43,4°, attribués respectivement au carbone amorphe et au graphite.

L'isotherme d'adsorption et de désorption de l'N<sub>2</sub> a été analysé afin de calculer les paramètres texturaux des trois échantillons C2-20, PV1-20 et CAT-20, tels que, la S<sub>BET</sub>, la surface externe, volume des pores, surface des pores, diamètre moyen des pores (taille des pores). Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés texturales obtenues par des études d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> sur les C2-20, PV1-20 et CAT-20.

Echantillon	Surface m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>			Volume des pores cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>			Pourcentage des mésopores (%)	Taille des pores (nm)
	S <sub>BET</sub>	S <sub>ext.</sub>	S <sub>micro</sub>	V <sub>T</sub>	V <sub>meso</sub>	V <sub>micro</sub>		
Matériau brut PV1-20	19,29	4,54	14,75	0,00594	0,00094	0,005	15,82	5,54
Charbon actif témoin CAT-20	533,78	223,722	310,059	0,26	0,09	0,17	34,61	1,34
Charbon actif C2-20	1019	755,847	263,512	0,495	0,338	0,157	68,28	1,23

### 3. Analyse des propriétés texturales du charbon actif synthétisé

Les surfaces BET des charbons actifs C2-20 et le témoin CAT-20 sont plus élevées que celle du matériau brut (Tableau 2). Ceci est dû à l'activation chimique qui impacte considérablement les propriétés texturales des adsorbants, qui a priori, améliore leurs propriétés d'adsorption [22 et 10].

La surface de PV1-20 de 19,29 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> augmente à 1019 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> suite à l'activation chimique et à la carbonisation. Il est aussi constaté que la surface BET du charbon actif synthétisé est plus importante que celle du charbon actif témoin du commerce, qui présente une surface BET de 533,78 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ceci se traduit par une capacité d'adsorption deux fois moins importante que celle du charbon actif C2-20.

Concernant la surface des micropores, l'activation par agent chimique de la poudre des cônes de pin pignon a été augmentée de 14,75 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 263,51 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cependant, le volume des micropores de 0,157 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> est nettement inférieur au volume des mésopores 0,338 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui appuie l'hypothèse de départ sur le fait que le charbon actif C2-20 est un adsorbant mésoporeux. A contrario, le charbon actif témoin, CAT-20, aurait un volume de micropores supérieur à celui des mésopores, qui sont de 0,17 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,09 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement. Ceci qui explique les résultats présentés plus haut de l'indice d'iode, où le CAT-20 est un adsorbant microporeux. En effet, le pourcentage en mésopores est de 68,28% pour le C2-20, et de 34,61% pour le témoin CAT-20, pour des diamètres de pores de 1,23nm et 1,34 nm, respectivement. La distribution de taille des pores démontre que la surface du charbon actif activé avec l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est majoritairement mésoporeuse ; Contrairement à ce qui a été révélé sur plusieurs travaux [12, 13 et 14]. Le charbon actif synthétisé peut être un excellent adsorbant pour les molécules organiques de haut poids moléculaire.

Les résultats obtenus sont satisfaisants et corroborent avec des travaux similaires. Cazetta *et al.* [23], avaient synthétisé un charbon actif à partir d'os bovins, et ont obtenu un charbon actif 100% mésoporeux, où aucun micropore n'a été enregistré, suite à une activation physique à la vapeur. Li *et al.* [24], ayant obtenu une surface BET de 1926 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> suite à la synthèse d'un charbon actif à partir de coques de noix par activation physique à la vapeur, mais qui aurait donné un charbon à 74% microporeux. Assadulah *et al.* [25], ont obtenu une surface BET maximale de 2300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, suite à la synthèse d'un charbon actif à base de bâtons de jute par activation chimique par un sel ZnCl<sub>2</sub>. L'activation chimique par l'agent d'activation H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> offre de meilleures propriétés aux matériaux adsorbants, selon l'étude menée par Benamraoui [12]. Après l'activation des noyaux d'olives et de nèfles par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, les surfaces BET augmentent considérablement de 0,83 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 658 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le charbon actif des noyaux d'olive, et de 0,39 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 1093 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le charbon actif des noyaux de nèfles. Pour les charbons activés par du NaOH les surfaces BET obtenues sont respectivement de 410 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 408 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les charbons à noyaux d'olive et noyaux de nèfles, respectivement. Ce constat souligne l'efficacité de l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> adopté dans la présente étude pour la synthèse du charbon actif. Jagtoyen *et al.* [26], ont tenté de donner une explication au processus d'activation à l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en proposant une théorie où l'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> réagirait à l'intérieur de la structure interne de la cellulose pour produire une dépolymérisation conduisant à une augmentation du volume des pores (volume poreux) et donc à une expansion du volume global.

### 4. Analyse de surface par la microscopie électronique à balayage MEB du charbon actif synthétisé

La morphologie de la surface des échantillons PV1-20 (A), CAT-20 (B) et C2-20 (C) a été révélée par les images du MEB. (Fig. 2).

Le matériel brut, représenté par la poudre végétale des cônes de pin pignons broyés et tamisés démontre une structure désordonnée et opaque de surface externe lisse et des formes particulières banales. Après activation, le C2-20 (C) démontre quelques cavités à structures variées.

Comparativement au témoin CAT-20 (B), le charbon actif C2-20 (C), présente des cavitations de tailles plus larges, ce qui soutient les résultats obtenus par analyse BET, où le charbon actif C2-20 est mésoporeux, tandis que le CAT-20 est microporeux.

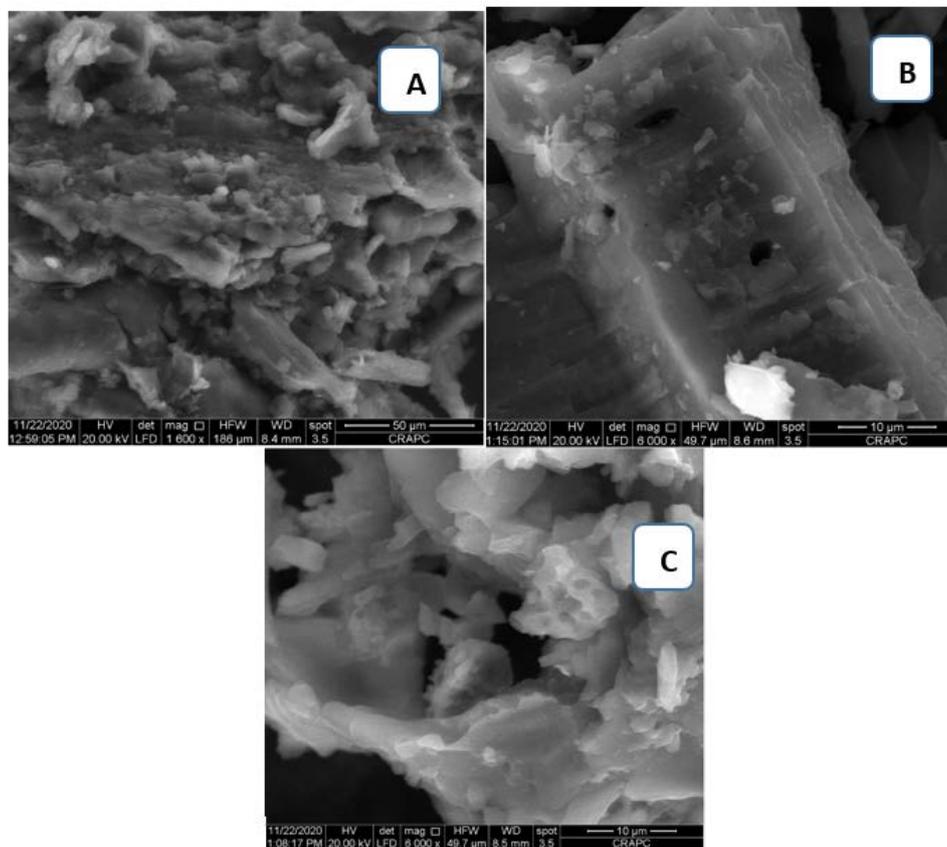


Figure 2 : Micrographie électronique à balayage de la biomasse brute PV1-20 (A), du témoin CAT-20 (B) et du charbon actif synthétisé C2-20 (C) et

## CONCLUSION

Cette étude a eu pour objectif de produire du charbon actif à partir des cônes de pin pignon *Pinus pinea* avec un agent d'activation chimique, le  $H_3PO_4$ . La synthèse du matériau adsorbant a été réussie car elle a permis d'avoir une surface spécifique d'adsorption nettement supérieure au matériau brut. Après avoir subi un prétraitement, les matériaux bruts sont carbonisés et activés afin d'obtenir une structure poreuse ayant des caractéristiques leur permettant d'être un adsorbant de qualité [27 et 28]. La carbonisation, permet d'obtenir un matériau cristallin à porosité rudimentaire essentiellement carboné ; tandis que l'activation chimique qui s'ensuit, permet d'obtenir un charbon actif riche en micropores et en mésopores.

Il est important de souligner que la surface spécifique, le nombre de pores ainsi que leur taille sont des critères déterminant la qualité d'un charbon actif donné. Dans la présente étude, une série d'analyses ont été effectuées afin de vérifier la qualité du produit obtenu. En commençant par des paramètres évaluant la qualité globale du charbon, en l'occurrence la teneur en eau, le taux de cendres et l'indice d'iode ; ensuite par des paramètres plus pointus, permettant les analyses texturales de surface, la porosité et l'aspect des surfaces afin de caractériser le charbon actif, et ainsi évaluer sa capacité d'adsorption. Selon les résultats obtenus, le charbon actif synthétisé à partir des cônes de pin pignon pourra être destiné à différentes utilisations pour adsorption en phase gazeuse ou aqueuse, de macromolécules principalement, vu la prédominance de mésopores à sa surface.

In fine, une multitude d'applications peuvent être réalisées, en fonction des modes d'activation chimiques ou physiques pour une même biomasse. Ceci permettra de vérifier la pertinence de ces voies d'activation. Le schéma inverse est envisageable, activer plusieurs biomasses avec les mêmes procédés d'activation et vérifier le pouvoir adsorbant qui donne un meilleur rendement quant à l'élimination des micropolluants.

## REMERCIEMENTS

Cette étude, fait partie du protocole d'accord "TCP/ALG/3701", a été soutenue financièrement par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO-Algérie), dans une coopération avec l'École Supérieure des Sciences de l'Aliment et des Industries Agroalimentaires (ESSAIA). L'assistance technique de Mme SENGUI Ratiba a été très appréciée

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Fekih N., Allali, H., Merghache S., Chaïb F., Merghache D., El Amine M., Djabou N., Muselli A., Tabti B. & Costa, J. (2014). Chemical composition and antibacterial activity of *Pinus halepensis* Miller growing in West Northern of Algeria. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 4: 97-103.
- [2]. Kadri N., Khettal B., Aid Y., Kherfellah S., Sobhi W. & Barragan-Montero V. (2015). Some physicochemical characteristics of *Pinus* (*Pinus halepensis* Mill., *Pinus pinea* L., *Pinus pinaster* and *Pinus canariensis*) seeds from North Algeria, their lipid profiles and volatile contents. *Food chemistry*, 188:184-192.
- [3]. Liu G., Zheng M., Jiang X., Jin R., Zhao Y. & Zhan J. (2016). Insights into the emission reductions of multiple unintentional persistent organic pollutants from industrial activities. *Chemosphere*, 144: 420-424. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.021
- [4]. Vipasiri V., Shaomin L., Bo J., Chris W.K. Chow & Chris S. (2009). Adsorption of Congo red by three Australian kaolin's. *Science Applied Clay Science*, 43: 465-472.
- [5]. Boutariff W. (2017). Etude comparative de la capacité absorbante de noyaux d'olive et un charbon actif commercial. Mémoire de Master en sciences de la matière. Université Larbi TEBESSI – Tébessa, 81 p.
- [6]. Maazou S.D.B., Hima H.I., Mousbahou M., Alma M. & Adamou Z. (2017). Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de *Balanites Aegyptiaca*. Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni (UAM) de Niamey Niger, pp. 3050-3065.
- [7]. Vo P.T., Ngo H.H., Guo W., Zhou J.L., Nguyen P.D., Listowski A. & Wang X.C. (2014). A mini-review on the impacts of climate change on wastewater reclamation and reuse. *Science of the Total Environment*, 494: 9-17.
- [8]. Xu J., Chen L., Qu H., Jiao Y., Xie J. & Xing G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, 320: 674-680. doi:10.1016/j.apsusc.08.178.
- [9]. Feng H., Ruan Y., Wu R., Zhang H. & Lam P.K. (2019). Occurrence of disinfection by-products in sewage treatment plants and the marine environment in Hong Kong. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 181: 404-411.
- [10]. Belhamdi B., Laksaci H., Belabed C., Merzougui Z., Boudiaf S., Tir R. & Trari M. (2021). Synthesis of highly porous activated carbon derived from kernel oil treatment by-products of *Argania spinosa* as a recyclable adsorbent for amoxicillin removal from real wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-021-01380-6
- [11]. Bubanale S. & Shivashankar M. (2017). History, Method of Production, Structure and Applications of Activated Carbon Sadashiv Bubanale M Shiva Shankar. *International Journal of Engineering Research And*, 6 (6): 495-498. doi.org/10.17577/ijertv6is060277
- [12]. Benamraoui F. (2018). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de Magister, Faculté de Génie chimique Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 103 p.
- [13]. Yorgun S. & Yildiz D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53: 122-131. doi:10.1016/j.jtice.02.032.
- [14]. Beltrame K.K., Cazetta A.L., De Souza P.S.C., Spessato L., Silva T.L. & Almeida V.C. (2018). Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 64-71. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.08.034
- [15]. Kumar A. & Jena H.M. (2017). Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2):2032-2041. doi:10.1016/j.jece.2017.03.035
- [16]. Liu Z., Sun Y., Xu X., Meng X., Qu J., Wang Z., Liu C. & Qu B. (2020). Preparation, characterization and application of activated carbon from corn cob by KOH activation for removal of Hg (II) from aqueous solution. *Bioresour Technol*, 306:123-154
- [17]. Ahmad R. & Kumar. R. (2010). Adsorptive of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.*, 257:1628-1633.
- [18]. Ahmed M.J. & Dhedan S.K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317:9-14.
- [19]. Shirsath S.R., Patil A.P., Patil R., Naik J.B., Gogate P.R. & Sonawane. S.H. (2013). Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 :914-923.
- [20]. Gueye M., Blin J. & Brunschwing. C. (2011). Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Journées Scientifiques du 2iE. Campus 2iE Ouagadougou, 6<sup>ème</sup> édition 4-8 avril 2011.

- [21]. **Cazetta A.L., Martins A.C., Pezoti O., Bedin K.C., Beltrame K.K., Asefa T. & Almeida V.C. (2016).** Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from Nano casting method using bone char as heteroatom precursor and template. *Chemical Engineering Journal*, 300, 54–63. doi:10.1016/j.cej.2016.04.124
- [22]. **Wibowo N., Setyadhi L., Wibowo D., Setiawan J. & Ismadji. S. (2007).** Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 237-242.
- [23]. **Cazetta A.L., Azevedo S.P., Pezoti O., Souza L.S., Vargas A.M.M., Paulino A.T., Almeida V.C. (2014).** Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110:455–462. doi:10.1016/j.jaap.2014.10.022
- [24]. **Li W., Yang K., Peng J., Zhang L., Guo S. & Xia H. (2008).** Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*, 28(2): 190–198. doi:10.1016/j.indcrop.02.012
- [25]. **Asadullah M., Asaduzzaman M., Kabir M.S., Mostofa M.G. & Miyazawa T. (2010).** Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 437–443. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.072
- [26]. **Jagtoyen, M. Derbyshire. F. (1998)** Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon*, 36: 1085-1097.
- [27]. **Rashidi N.A. & Yusup S. (2018).** Production of palm kernel shell-based activated carbon by direct physical activation for carbon dioxide adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(33): 33732–33746. doi.org/10.1007/s11356-018-1903-8
- [28]. **Rouzitalab Z., Maklavany D.M., Jafarinejad S. & Rashidi A. (2020).** Lignocellulose-based adsorbents: A spotlight review of the effective parameters on carbon dioxide capture process. *Chemosphere*, (Vol. 246). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.125756