

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Matériaux nanocomposites poreux élaborés à partir de balle de riz de Camargue utilisés comme sorbants

Présentée par **Baptiste RUSSO**
le 27 octobre 2020

Sous la direction de **Diane REBISCOUL** et **André AYRAL**

Devant le jury composé de

Dr. Pilar ARANDA, Directeur de Recherche, ICMM - CSIC	Rapporteur
Dr. Vanessa FIERRO, Directeur de Recherche, CNRS - ENSTIB	Rapporteur
Dr. Cédric BOISSIERE, Directeur de Recherche, CNRS - LCMCP	Examineur
Pr. Christel CAUSSERAND, Professeur des Universités, Université de Toulouse - LGC	Examineur
Pr. Thomas ZEMB, Professeur INSTN, CEA - ICSM	Président du jury
Dr. Diane REBISCOUL, Expert Senior, CEA - ICSM	Directeur de thèse
Pr. André AYRAL, Professeur des Universités, Université de Montpellier - IEM	Co-Directeur de thèse



Remerciements

Je commence tout d'abord par remercier le CEA et la région Occitanie pour avoir financé ce sujet de thèse. Je remercie une nouvelle fois la région pour avoir retenu mon projet dans le cadre de leur appel à projet prématuration. Ceci me permettra d'aller plus loin dans le développement des matériaux avec l'objectif d'une création d'entreprise à termes.

J'aimerais remercier tout particulièrement les différents riziers avec lesquels j'ai pu collaborer : les Silos Madar, les Silos de Tourtoulou et Soufflet Alimentaire Camargue. Ils m'ont gracieusement fourni la précieuse balle de riz sans laquelle aucun des résultats présentés dans ce manuscrit n'aurait pu être obtenus. Un très grand merci à eux !

Je remercie bien évidemment ma directrice de thèse Diane REBISCOUL de m'avoir proposé le sujet et recruté pour le mener à bien. Je la remercie pour les échanges passionnés que nous avons pu avoir qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mon travail, tant en termes d'esthétisme que de contenu. Grâce à elle, j'ai pu faire évoluer mon travail de celui d'un ingénieur à celui d'un véritable chercheur.

Je tiens également à remercier mon co-directeur André AYRAL, qui a su viser juste sur chacune de ses réflexions scientifiques et dont l'expertise nous a permis de tirer la plupart des conclusions majeures présentées dans ce manuscrit. Il est certain que sans lui, elles auraient été tout autre. Parmi l'ensemble des collaborateurs avec qui j'ai pu échanger, il est celui qui m'aura le plus marqué par sa compétence.

Un très grand merci à Jérémy CAUSSE pour son encadrement technique quotidien et son soutien moral. Toujours disponible et de bonne humeur, tu m'as permis d'aller de l'avant et de faire face à certaines situations pas toujours évidentes. Les runs neutrons sur Ophée resteront de très bons souvenirs, notamment les petits détours à la Tour du Maroc, au Canapé et au Bœuf à 6 pattes. J'espère continuer à te côtoyer car tu es une belle personne.

Je transmets mes plus sincères remerciements aux docteurs Pilar ARANDA et Vanessa FIERRO qui ont accepté de lire ma thèse et de rapporter mes travaux, ainsi qu'au docteur Cédric BOISSIERE et aux professeurs Christel CAUSSERAND et Thomas ZEMB pour avoir accepté d'examiner mon travail. Leur participation à ma soutenance et les échanges qui en ont résulté ont permis de considérer certains aspects techniques et scientifiques auxquels seuls des yeux extérieurs et avisés auront pensé. Ces remarques seront à considérer attentivement dans la suite des études.

Je remercie également Xavier DESCHANELS pour sa gentillesse et son paternalisme, toujours enclin à donner un coup de main, il m'a été d'une grande aide pour les diverses tâches administratives et notamment lors de la rédaction du brevet ou encore du projet prématuration. Je remercie Cyrielle REY qui m'a rendu énormément de services au niveau des manips, et tout particulièrement sur les analyses d'adsorption-désorption d'azote et les ATG.

Je tiens également à remercier la cellule valorisation de Marcoule et tout particulièrement Yannick GOMEZ qui a énormément contribué au développement du projet plus loin que seulement sur l'aspect scientifique. Son engouement pour le projet dépasse presque le mien et m'a permis de continuer d'y croire durant les périodes creuses. Je remercie aussi Thibaud DELAHAYE, qui garde un œil sur moi depuis mon arrivée sur Marcoule bien avant le début de ma thèse, et Stéphane BOURG qui ont tous deux apporté volontairement leur aide pour la rédaction du brevet et du projet. Je remercie enfin Grégoire MARIAUD qui a été la première personne à m'informer de l'existence du projet prématuration et sans qui l'aventure n'aurait probablement pas continué de cette manière.

Je remercie les divers collaborateurs de l'ICSM avec lesquels j'ai eu l'occasion de travailler et notamment Xavier LE GOFF qui a accepté de nous prêter son œil d'expert et ses compétences informatiques lors des observations MET en tomographie 3D, Sandra MAYNADIER qui a réalisé la totalité des analyses de RMN en phase solide de ce manuscrit, Alban JONCHERE qui m'a épaulé pour les analyses FTIR-ATR, Raman (non montrées dans ce manuscrit) et de spectroscopie UV-visible. Sans vouloir passer du coq à l'âne, je remercie enfin Joseph LAUTRU et Renaud PODOR pour les journées passées ensemble à observer au E-MEB les différents échantillons de balle de riz et ce sous toutes leurs coutures.

Je tiens également à adresser mes plus profonds remerciements à la totalité des collaborateurs extérieurs avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler. Je pense notamment à Martiane CABIE de l'Université de Marseille qui m'a fait découvrir la technique incroyable qu'est la préparation de lames minces par FIB, Davy CAROLE de l'Université de Lyon qui a gracieusement accepté de préparer des perles de verres pour la quantification élémentaire de poudres par FX, Ovidiu ERSEN et Walid BAAZIZ de l'Université de Strasbourg qui, dans le cadre d'une proposition d'expérience dans le réseau METSA, ont réalisé les observations MET en tomographie 3D, Jacques JESTIN du LLB qui, dans le cadre d'une proposition d'expérience via la 2FDN, nous a apporté son aide pour les expériences de diffusion de neutrons, Reyes MALLADA de l'Université de Saragosse qui a également gracieusement apporté son aide lors d'une étape de préparation des matériaux, Olivier TACHE du CEA Saclay qui a réalisé des mesures USAXS et enfin Valérie FLAUD de l'Université de Montpellier qui a réalisé les analyses d'XPS et nous a aidé à les traiter.

Je remercie aussi mes collègues de labo et de bureau avec lesquels j'ai passé la majeure partie de mon temps à savoir Flatuflo, Jun, Zijie, Mohan et Anna. Une mention spéciale pour ceux avec lesquels j'ai partagé le plus de complicité : Rémi, Romaric Biterland et Justine Ben Zouza. Partager le bureau avec vous aura été compliqué surtout en dernière année et m'a fait comprendre ce qu'on dû endurer Markus, Susan et Julien, que je remercie au passage de leur gentillesse à tous, qui étaient à ma place lorsque je suis arrivé. Toutefois, je suis content d'avoir pu travailler le reste du temps dans une atmosphère aussi détendue, joyeuse et agréable ! Vous n'avez d'ailleurs pas fini de me voir !

Je tiens à adresser mes remerciements à Ludivine MERCIER qui, lors de la réalisation de son stage de L3, a effectué bon nombre de tests d'extraction et m'a permis d'acquérir de nombreuses informations utiles. Malgré quelques incidents de laboratoire, je suis ravi d'avoir pu travailler avec elle.

Je remercie plus largement l'ensemble du personnel, permanent ou non, de l'ICSM que j'ai pu côtoyer quotidiennement. La bonne ambiance générale qui se dégage de l'institut permet de s'y sentir à l'aise pour travailler dans les meilleures conditions.

Merci à Zuzu et Kashou pour l'ensemble de leur œuvre. Le flegme légendaire de Zuzu est internationalement reconnu et l'imitation de Quasimodo de Kashou reste à ce jour la meilleure que j'aurais eu l'occasion de voir.

Je remercie chaleureusement des collègues, qui font désormais partie de mes meilleurs amis. Les treks des petits pédestres n'en sont qu'à leurs balbutiements et il me tarde de partir avec vous au fin fond de la Suède avec mon arc et mes flèches. Je m'entraîne dur pour enfin mériter réellement ce fameux trophée de la « pelle dorée ».

Je remercie également Cyril MICHEAU avec qui j'ai partagé tant de choses. Là encore, un simple collègue est devenu l'un de mes amis les plus proches en plus d'être un scientifique hors pair. Merci pour ta bonne humeur permanente et ta capacité à mettre les gens à l'aise (ou mal à l'aise selon les cas).

Les mnchs se reconnaîtront et je les remercie de leur soutien occasionnel entre deux railleries, et surtout d'avoir tous répondu présents pour ma soutenance. Ça me touche de savoir que vous avez presque tous bien voulu sacrifier 3 h de votre temps pour m'écouter déblatérer.

Le rugby prenant une part importante de ma vie, c'est tout naturellement que je remercie les joueurs du RCBM qui, sans nécessairement le savoir m'ont permis de me vider la tête et de sortir un peu du cadre du travail. Je vais sûrement en décevoir quelques-uns en disant que je ne sais toujours pas faire cuire du riz correctement...

Je remercie également les membres de ma famille qui ont pu faire le déplacement pour assister en personne à ma soutenance. Je suis réellement heureux d'avoir pu partager cela avec vous, même si tout le monde n'était malheureusement pas présent. Je suis d'autant plus heureux qu'à une semaine près, vous ne pouviez plus venir du fait des conditions sanitaires liées à la crise du COVID. Je regrette amèrement la disparition de Rolland au cours de l'été qui n'aura pas eu l'occasion de me voir diplômé du grade de docteur...

Pour finir, je remercie ma compagne Estelle qui a dû subir mes humeurs parfois massacrantes, surtout durant la période de rédaction. Je sais que ça n'a pas été facile et je m'en excuse. Ton soutien m'a été d'un grand secours et ta présence m'a permis de m'apaiser pour les moments difficiles. Merci pour tout !

Table des matières générale

Lexique	4
Introduction générale.....	5
Chapitre I : Etude bibliographique	9
Table des matières du chapitre I.....	11
Table des figures du chapitre I	12
Table des tableaux du chapitre I.....	13
I. Généralités sur le riz.....	14
I.1. Qu'est-ce que le riz ?.....	14
I.2. La balle de riz	19
I.3. Les cendres de balle de riz.....	23
II. Le traitement des effluents aqueux	29
II.1. Principe général.....	29
II.2. Les différents traitements actuels	30
II.3. L'extraction en phase solide.....	36
II.4. Quelques grandeurs caractéristiques des phénomènes de sorption.....	39
II.5. Quelques matériaux extractants	40
II.6. La cendre de balle de riz en tant que matériau extractant	43
III. Orientation de la thèse par rapport à l'état de l'art	46
Références bibliographiques du chapitre I	48
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	55
Table des matières du chapitre II.....	57
Table des figures du chapitre II	58
Table des tableaux du chapitre II.....	58
I. Balle de riz et cendres de balle de riz.....	59
I.1. Balle de riz brute (RRH).....	59
I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide (TRH)	59
I.3. Cendres de balle de riz.....	59
II. Tests d'extraction.....	60
II.1. Préparation des solutions.....	60
II.2. Procédure.....	60
II.3. Analyses (FX-ICP).....	60
III. Analyses.....	60

III.1. Analyses préliminaires	60
III.2. Analyses élémentaires.....	67
III.3. Microscopie électronique.....	70
III.4. Diffraction/Diffusion	74
III.5. Autres techniques de caractérisation.....	81
Références bibliographiques du chapitre II	85
Chapitre III : Caractérisation physicochimique des différents types d'adsorbants obtenus à partir de la balle de riz.....	87
Table des matières du chapitre III	89
Table des figures du chapitre III.....	90
Table des tableaux du chapitre III	93
I. Balle de riz	94
I.1. Balle de riz brute	94
I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide	101
II. Détermination des conditions de traitement thermique	108
II.1. Protocole	108
II.2. Température du palier isotherme.....	109
II.3. Durée du palier isotherme	111
II.4. Vitesse de montée en température.....	111
III. Cendres siliciques	113
III.1. Morphologie et composition	113
III.2. Texture poreuse.....	116
III.3. Structures locale et cristalline	118
III.4. Nanostructure	123
IV. Cendres carbonées	131
IV.1. Préparation.....	131
IV.2. Composition et morphologie	131
IV.3. Texture poreuse	134
IV.4. Structure.....	136
V. Cendres composites	144
V.1. Composition et morphologie.....	144
V.2. Texture poreuse.....	148
V.3. Structure	150
V.4. Nanostructure	153

V.5. Retrait du carbone	158
VI. Analyse comparative des différents matériaux et conclusion	159
Références bibliographiques du chapitre III.....	163
Chapitre IV : Détermination des processus de sorption du nickel au sein des cendres de balle de riz et évaluation de leurs performances vis-à-vis d'autres éléments d'intérêt .	167
Table des matières du chapitre IV	169
Table des figures du chapitre IV.....	170
Table des tableaux du chapitre IV	172
I. La sorption.....	173
I.1. Généralités	173
I.2. Les modèles cinétiques.....	177
I.3. Les isothermes de sorption	178
II. Sorption de métaux avec les cendres de balle de riz.....	180
II.1. Etudes préliminaires.....	180
II.2. Compréhension des mécanismes de sorption sur les cendres	183
II.3. Performances opérationnelles des cendres RRHA.....	207
II.4. Rôle du carbone de RRHA-Ar dans l'efficacité de sorption.....	213
III. Extraction de composés organiques	215
IV. Conclusion.....	218
Références bibliographiques du chapitre IV	221
Conclusion générale et Perspectives	225
Annexes	231
Annexes du Chapitre III	233
Annexes du Chapitre IV	252

Lexique

Adsorption : sorption de surface. Elle peut être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption).

Aire spécifique : valeur de la surface spécifique du matériau.

Aire spécifique BET : valeur de la surface spécifique du matériau, calculée à l'aide de la méthode BET.

Aire spécifique BET équivalente : valeur de la surface spécifique du matériau, calculée à l'aide de la méthode BET, dans le cas d'un matériau microporeux.

Calcination : traitement thermique effectué en présence d'oxygène.

Capacité : charge maximale en soluté que peut accueillir un solide à l'équilibre thermodynamique.

Charge : quantité de soluté par gramme de solide à un temps t .

Diffusion intraparticulaire : diffusion à l'intérieur d'une particule dans les pores. Cette diffusion peut être dans les pores (diffusion porale) ou à leur surface (diffusion de surface).

Echange ionique : sorption d'un ion à la surface d'un solide en remplacement d'un ion déjà présent sur cette surface.

Interdiffusion (absorption) : processus diffusif durant lequel l'atome solubilisé s'échange avec un atome du réseau solide. Il est absorbé par le solide.

Pyrolyse : traitement thermique effectué en absence d'oxygène.

Sorption : concentration d'un soluté sur/dans un solide.

Introduction générale

La balle de riz constitue la coquille protectrice qui entoure le grain de riz durant sa croissance. A ne pas confondre avec le son du riz, cette balle est composée en partie de silice et de biopolymères organiques et représente environ 20 % en masse de la céréale juste après récolte. En France, la production annuelle de balle de riz est d'environ 17 000 tonnes et si une partie est brûlée ou utilisée dans la construction ou l'agriculture, la balle de riz présente des propriétés intéressantes dans le domaine du traitement de l'eau. Plus précisément, la balle de riz peut être utilisée comme matière première dans la confection de cendres composées majoritairement de silice ou d'un mélange de silice et de carbone constituant des sorbants pour l'extraction de métaux et/ou de composés organiques d'un milieu aqueux. En effet, en traitant thermiquement la balle de riz à haute température (de 500 à 1000 °C), il est possible, selon l'atmosphère employée, soit de décomposer entièrement la matière organique et d'obtenir ainsi une cendre dénuée de carbone, soit d'en conserver une portion sous la forme de carbone minéral, conduisant de cette manière à l'obtention d'un matériau composite de carbone et de silice. Comme il est attendu que la silice présente une affinité avec les cations métalliques en solution et que le carbone, de manière similaire aux charbons actifs, présente une affinité envers les composés organiques, ce matériau mixte permettrait de traiter les effluents aqueux chargés de polluants métalliques ou organiques. De plus, l'utilisation de ce type de sorbants permettrait d'allier la valorisation du sous-produit agricole qu'est la balle de riz à la problématique importante qu'est le traitement de l'eau.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont relatifs à l'étude des cendres de balle de riz de Camargue comme sorbants pour le traitement des eaux usées. Les objectifs sont donc de parvenir à mettre au point un procédé de préparation de matériaux efficaces pour le traitement d'effluents industriels chargés en métaux lourds sous des formes ioniques ou en composés organiques nocifs, voire les deux, et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la rétention de ces composés. Pour cela, une connaissance approfondie des matériaux élaborés est nécessaire afin de maîtriser les paramètres de préparation et de les optimiser. Ainsi, les matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse ont été finement caractérisés afin de déterminer leurs propriétés structurales et microstructurales et de relier ces dernières à leur efficacité d'extraction.

Dans le premier chapitre du manuscrit, un état de l'art est présenté sur la balle de riz ainsi que sur les procédés de dépollution des effluents aqueux. Des informations générales sont d'abord données sur le riz avant de présenter en détail la balle de riz et les cendres obtenues à

partir de cette dernière. Les méthodes industrielles de traitement des eaux sont ensuite abordées de manière succincte dans leur ensemble. L'extraction par adsorption sur une phase solide et les matériaux utilisés comme adsorbants sont toutefois l'objet d'un développement plus important. Enfin, un lien est établi entre la valorisation de la balle de riz et le traitement des eaux, en détaillant principalement les résultats publiés dans la littérature portant sur l'extraction de métaux et de composés organiques à l'aide de cendres de balle de riz.

Le deuxième chapitre porte sur la description des appareils et procédures utilisés pour la réalisation des expériences menées dans le cadre de ces travaux de recherche.

Les résultats obtenus sur la caractérisation physicochimique de la balle de riz de Camargue et des matériaux résultant de divers traitements thermiques, mais aussi de lavages chimiques, sont ensuite présentés dans le troisième chapitre. Huit matériaux différents ont ainsi été caractérisés en termes de composition chimique, structure cristalline, morphologie et texture poreuse. Les principales observations et conclusions concernant ces aspects sont regroupées dans ce chapitre.

Les matériaux développés ont ensuite été confrontés à des tests d'extraction afin d'évaluer leurs performances opérationnelles et d'étudier les mécanismes impliqués dans la rétention des polluants. C'est l'objet du chapitre IV dans lequel sont présentés les phénomènes de sorption, les modèles thermodynamiques ainsi que les mesures cinétiques. Les résultats d'extraction concernant différents métaux pour les divers matériaux élaborés sont également détaillés dans ce chapitre. Tout d'abord le cas de solutions aqueuses contenant un seul cation métallique est présenté, puis des cas plus complexes de mélanges d'ions illustrent les phénomènes de compétition entre les métaux pour les différents sites de sorption. Enfin, les résultats relatifs à l'adsorption de molécules organiques sont exposés à la fin de ce chapitre.

Suite à cela, une conclusion générale est apportée sur l'ensemble des travaux réalisés durant cette étude où les résultats les plus importants sont rappelés, tout comme les hypothèses principales. Des perspectives sont ensuite proposées pour la suite des études qui seront menées dans le cadre d'un projet de prématuration consécutif à ces travaux de thèse.

Chapitre I : Etude bibliographique

Table des matières du chapitre I

Table des matières du chapitre I.....	11
Table des figures du chapitre I.....	12
Table des tableaux du chapitre I.....	13
I. Généralités sur le riz.....	14
I.1. Qu'est-ce que le riz ?.....	14
I.1.a. Les variétés	14
I.1.b. La production.....	15
I.1.c. La culture du riz.....	16
I.1.d. De la rizière à l'assiette	18
I.2. La balle de riz	19
I.2.a. Structure et morphologie	19
I.2.b. Composition et propriétés.....	21
I.2.c. Utilisations de la balle de riz.....	23
I.3. Les cendres de balle de riz	23
I.3.a. Composition et propriétés	23
I.3.b. Utilisation	28
II. Le traitement des effluents aqueux.....	29
II.1. Principe général	29
II.2. Les différents traitements actuels.....	30
II.2.a. La coagulation-floculation.....	30
II.2.b. La précipitation	31
II.2.c. La décantation et la flottation	31
II.2.d. Les réactions d'oxydo-réduction.....	32
II.2.e. La filtration.....	33
II.2.f. Autres	35
II.3. L'extraction en phase solide	36
II.4. Quelques grandeurs caractéristiques des phénomènes de sorption.....	39
II.5. Quelques matériaux extractants	40
II.6. La cendre de balle de riz en tant que matériau extractant.....	43
II.6.a. Extraction de métaux	43
II.6.b. Extraction de composés organiques	45
III. Orientation de la thèse par rapport à l'état de l'art.....	46
Références bibliographiques du chapitre I	48

Table des figures du chapitre I

Figure 1 : Classification variétale sommaire du riz.....	15
Figure 2 : Proportion de la production mondiale (en pourcentage massique) pour différentes céréales (2018) ^[2]	15
Figure 3 : Répartition de la production mondiale de riz paddy en 2018 ^[2] (a) les 10 plus gros producteurs, (b) la répartition planétaire.....	16
Figure 4 : (a) Répartition de la production de riz paddy en Europe en 2018 ^[2] et (b) zones de production de riz paddy en France (●) ^[3]	16
Figure 5 : Composition simplifiée d'un grain de riz après récolte ^[5]	18
Figure 6 : Etapes de traitement du riz.....	18
Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de l'étuvage sur un grain de riz ^[6]	19
Figure 8 : (a) Photographie annotée d'une balle de riz ^[8] , (b) zoom à la surface extérieure de la lemme ^[8]	20
Figure 9 : (a) Image MEB d'une coupe de balle de riz long, (b) Diagramme schématique montrant la microstructure présente en (a) ^[8]	21
Figure 10 : Illustration de la coupe d'une balle de riz.....	22
Figure 11 : Exemples de courbes thermogravimétriques de balle de riz de diverses origines obtenues sous un flux de gaz avec un gradient de montée en température de 10°C.min ⁻¹ (A : sous air ^[26] ; B : sous O ₂ ^[27] ; C : sous N ₂ ^[28]).....	24
Figure 12 : Diffractogrammes des rayons X de balles de riz et de cendres de balles de riz obtenues sous atmosphère oxydante à différentes températures. C : cristobalite ; T : tridymite ; Q : quartz. ^[32]	25
Figure 13: Diffractogrammes des rayons X de balles de riz (a) et de cendres de balles de riz obtenues à différentes températures sous atmosphère non-oxydante après traitement chimique (≈ 40 %m de carbone) :.....	26
Figure 14 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K obtenues sur de la balle de riz lavée à l'eau (a), traitée à l'acide (b), lavé à l'acide puis pyrolysée sous N ₂ à 900 °C - 5 °C.min ⁻¹ (c) et lavée à l'acide puis calcinée sous air à 700 °C - 5 °C.min ⁻¹ (d) ^[29]	27
Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K obtenues sur de la balle de riz brute (a), calcinée sous air à 700 °C - 5 °C.min ⁻¹ (b), pyrolysée sous N ₂ à 700 °C - 5 °C.min ⁻¹ (c) et comparées à γ-Al ₂ O ₃ (d) ^[13]	27
Figure 16 : Images MEB de la balle de riz brute (a), calcinée sous air à 700 °C et à 5 °C.min ⁻¹ (b).....	27
Figure 17 : Boucles de l'eau possibles en milieu industriel.....	30
Figure 18 : Principe de la coagulation-floculation.....	31
Figure 19 : Les différentes catégories de membranes filtrantes utilisées en filtration baromembranaire.....	35
Figure 20 : Principaux mécanismes entre un composé et un solide à l'interface fluide/solide ^[62]	38
Figure 21 : Schématisation d'une expérience de sorption d'un soluté sur un solide.....	39

Table des tableaux du chapitre I

Tableau 1 : Composition moyenne de la balle de riz (en % m) ^[11,12,13,14,15,16,17]	22
Tableau 2 : Exemples de composition de balles de riz d'origines variées (en % _m) ^[26]	24
Tableau 3 : Exemples de masses résiduelles de cendres de balles de riz d'origines variées traitées thermiquement sous différentes conditions d'atmosphère (en % par rapport à la masse initiale) ^[26,27,28]	24
Tableau 4 : Récapitulatif des traitements de l'eau, du type de séparation impliqué et des polluants ciblés.	36
Tableau 5 : Comparaison de différents matériaux extractants répandus.	42
Tableau 6 : Récapitulatif des tests d'extraction de métaux déjà menés dans la littérature.	44
Tableau 7 : Récapitulatif des tests d'extraction de composés organiques déjà menés dans la littérature.	45

Ce chapitre présente dans un premier temps une introduction sur l'importance du **riz dans le monde** ainsi que sur les étapes nécessaires à son développement et à sa consommation. L'attention sera par la suite portée vers un des sous-produits de l'industrie du riz connu sous le nom de **balle de riz**. Ce composé, qui représente le point central de ces travaux de thèse, est présenté de manière approfondie, tant en termes de composition et de structure qu'en termes d'applications potentielles pour lui **et ces dérivés**. En effet, bien que la balle de riz présente déjà des caractéristiques intéressantes, ce sont bien les résidus obtenus à partir de son incinération qui présentent les propriétés les plus prometteuses notamment dans le **traitement de l'eau**. Ce secteur d'activité sera en outre détaillé via une présentation de quelques techniques existantes relatives au traitement d'effluents aqueux industriels. Parmi ces techniques se situe l'**extraction en phase solide** qui joue un rôle essentiel dans le traitement de l'eau par la balle de riz et ses dérivés. Ainsi, après une **étude comparative des principaux matériaux extractants actuels**, la place occupée dans ce domaine par la balle de riz, ou plus précisément les résidus issus de son incinération, sera mise en lumière. Enfin, **l'orientation des travaux de thèse vis-à-vis de cet état de l'art** sera précisée.

I. Généralités sur le riz

I.1. Qu'est-ce que le riz ?

I.1.a. Les variétés

Le riz est une céréale de la famille des Poacées, ou graminées, du genre *Oryza*. Ce genre peut être divisé en 24 espèces mais la quasi-totalité du riz cultivé appartient à l'espèce *Oryza Sativa* et, dans une moindre mesure, à l'espèce *Oryza Glaberrima*. Enfin, l'espèce *Oryza Sativa* se subdivise en 6 groupes dont les 2 largement dominants sont les groupes *Indica* (riz non collant) et *Japonica* (riz collant). Ceci conduit à un total de plus de 150 000 variétés de riz réparties parmi toutes ces espèces et ces groupes^[1]. Le riz sauvage fait également partie de la famille des Poacées mais appartient au genre *Zizania* et se trouve principalement en Amérique du nord. Une classification végétale résumée du riz est présentée en Figure 1.

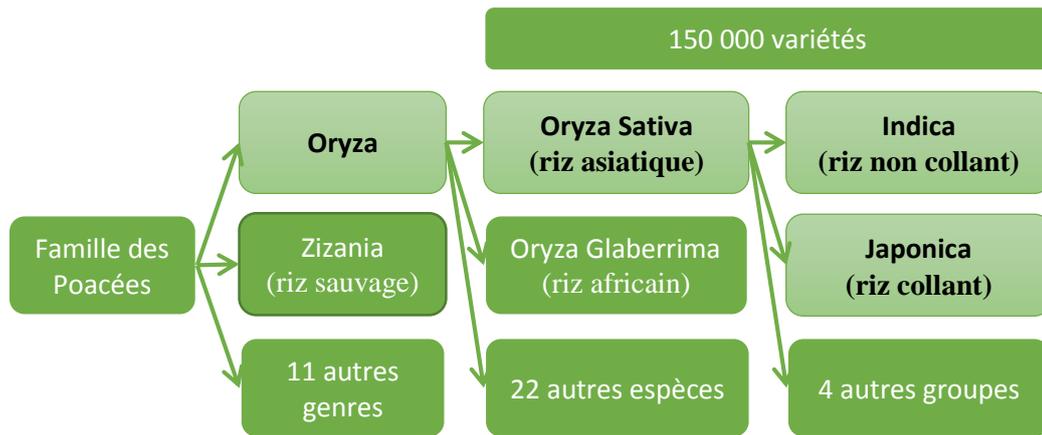


Figure 1 : Classification variétale sommaire du riz.

I.1.b. La production

En 2018^[2], le riz paddy (non décortiqué) arrive en deuxième position des céréales les plus produites dans le monde en représentant environ 25,9 % des 2 963 Mt de céréales produites, derrière le maïs (38,5 %) et au coude-à-coude avec le blé (25,8 %). Il s'agit également du deuxième aliment le plus consommé par l'homme dans le monde, juste après le blé, le maïs étant principalement utilisé pour l'alimentation animale. Les proportions des céréales les plus produites dans le monde sont rapportées dans la Figure 2.

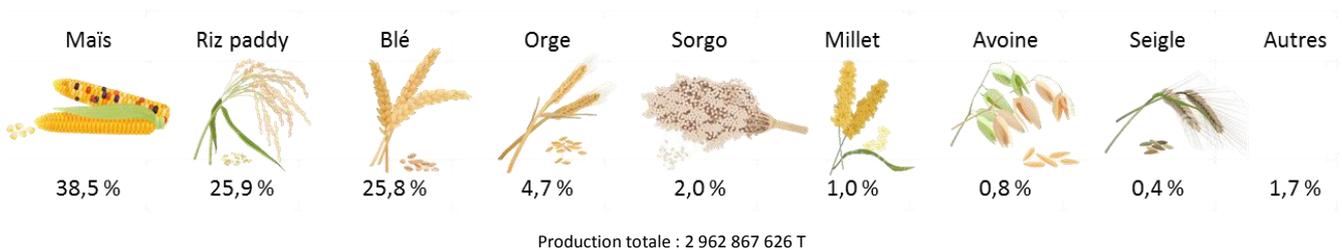
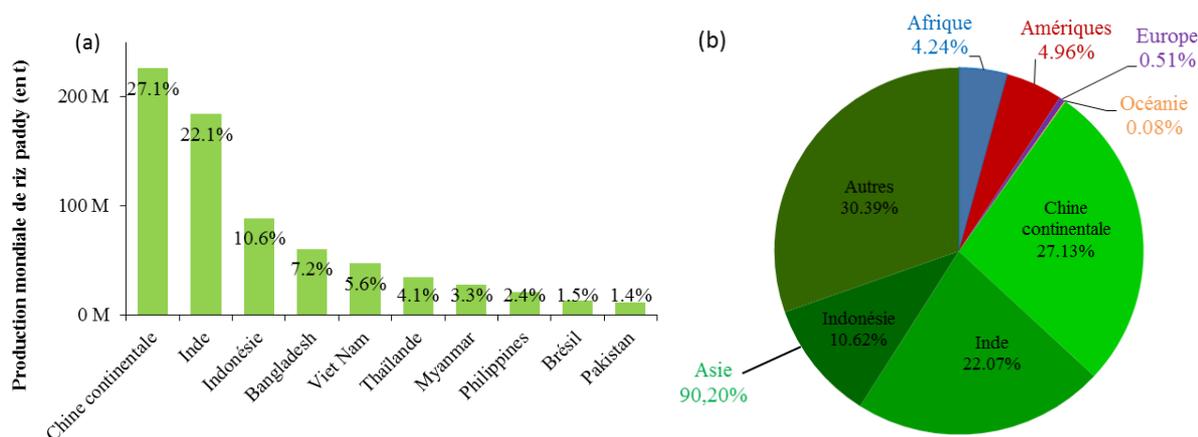


Figure 2 : Proportion de la production mondiale (en pourcentage massique) pour différentes céréales (2018)^[2].

La production de riz est assurée à 90 %_m par l'Asie, et notamment à près de 50 % par la Chine et l'Inde à elles deux, tandis que l'Europe ne représente que moins de 0,6 % de la production mondiale. La répartition de la production mondiale de riz paddy est présentée en Figure 3.(a) et (b).



Production mondiale : 182 000 147 tonnes

Figure 3 : Répartition de la production mondiale de riz paddy en 2018^[2]
(a) les 10 plus gros producteurs, (b) la répartition planétaire.

Comme le montre la Figure 4.(a), la quasi-totalité de la production européenne ($\approx 85\%$) est répartie entre l'Italie, la Russie et l'Espagne.

« La France, et plus précisément la Camargue (Figure 4.(b)), produisent tout de même environ 85 000 tonnes de riz paddy par an, ce qui correspond à un peu plus de 2 % de la production européenne et 25 % de la consommation française. »

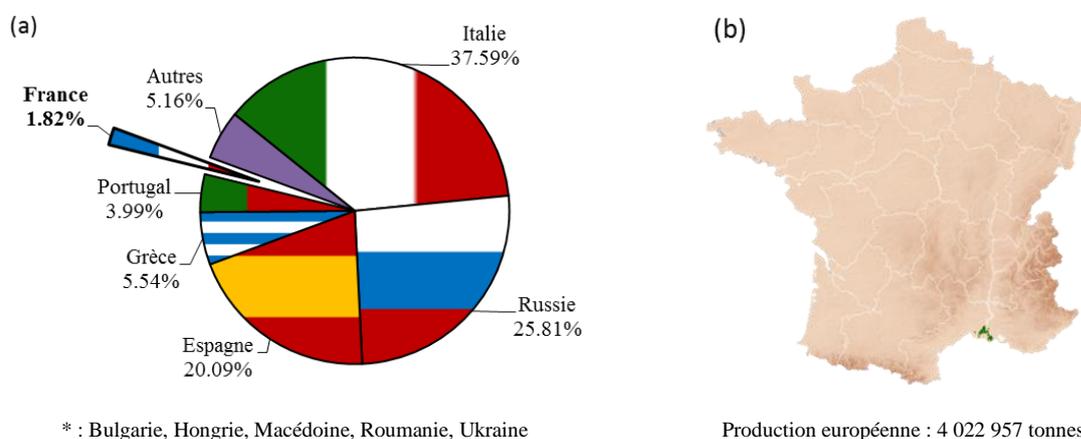


Figure 4 : (a) Répartition de la production de riz paddy en Europe en 2018^[2] et (b) zones de production de riz paddy en France (●)^[3].

« En Camargue, le riz produit est très majoritairement du groupe Japonica. »

I.1.c. La culture du riz

Les prémices de la culture du riz datent de la révolution du Néolithique, soit il y a environ 10 000 ans, principalement en Chine. A ses débuts, la riziculture était pratiquée en terrain non-

inondé, cependant, à cause de son faible rendement, cette technique n'est plus utilisée que de manière anecdotique, principalement en Afrique de l'Ouest. Le riz obtenu à l'aide de cette technique est appelé « riz pluvial » car il est cultivé à l'aide des eaux de pluie uniquement. A contrario, il existe une méthode de riziculture appelée « riziculture inondée ». Cette technique permet une croissance rapide des plants mais un rendement modéré et est divisible en deux types de cultures : l'une à faible profondeur, de l'ordre de la cinquantaine de centimètres, et l'autre à plus grande profondeur, parfois de 4 à 5 mètres. Dans le premier cas, le riz récolté est simplement qualifié de « riz inondé », il est irrigué à l'aide des eaux pluviales et du ruissellement de bassins proches, sans réel contrôle de cette irrigation. Le riz obtenu à l'aide de la culture en grande profondeur est appelé « riz flottant » ou « riz de crue » car sa croissance se fait au rythme des crues du fleuve à proximité duquel il est planté. Ces cultures sont principalement réparties au Mali, dans le delta du Niger.

Toutefois, la méthode la plus utilisée de nos jours est la riziculture « irriguée ». Bien que cette technique soit l'une des plus contraignantes en termes d'aménagement et d'entretien, avec plus de 6,5 tonnes de riz par hectare, ses rendements sont tels qu'elle est largement préférée aux autres. En effet, le riz irrigué peut être récolté jusqu'à 7 fois en 2 ans et représente les trois-quarts de la production mondiale ainsi que plus de la moitié des surfaces rizicoles exploitées.

En France, le riz n'est pas mentionné avant 1393 dans l'ouvrage *Le Mesnagier de Paris*. A cette époque, ce n'est encore qu'un produit d'importation. Il faudra attendre l'an 1593 pour qu'Henri IV ordonne la production de riz en Camargue, sans réel succès. Dans les années 1840, les rizières étaient essentiellement utilisées pour limiter les dégâts des crues du Rhône et également pour dessaler les sols en vue de les préparer à la culture de la vigne. La culture telle que nous la connaissons maintenant en Camargue n'est réellement apparue qu'en 1940, pour essayer de contrer les pénuries alimentaires et pour profiter de la présence de travailleurs indochinois en France. C'est donc à partir de cette date que les rizières camarguaises prirent une dimension supérieure et virent leur surface d'exploitation passée de 400 ha en 1944 à 3000 ha en 1945 puis jusqu'à 32 000 ha en 1950. A cette époque, la production annuelle était près de 2 fois plus importante qu'aujourd'hui^[4].

« Actuellement, en Camargue, les rizicultures sont de types « irriguées » et le riz met entre 5 et 6 mois avant d'arriver à maturité et de pouvoir être récolté. »

I.1.d. De la rizière à l'assiette

La Figure 5 est une représentation simplifiée d'un grain de riz immédiatement après sa récolte. Les 4 principaux éléments constitutifs d'un tel grain sont : la balle, le son, l'albumen et le germe.

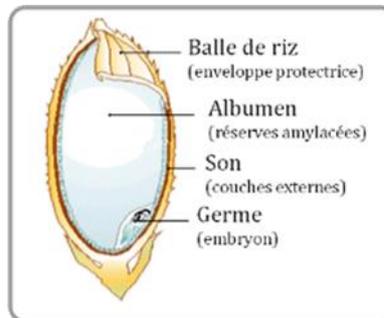


Figure 5 : Composition simplifiée d'un grain de riz après récolte^[5].

Selon l'avancement du traitement subi par le grain de riz, ce dernier sera désigné de manière différente. Ainsi, juste après récolte le riz est appelé « riz paddy », alors qu'une fois la balle retirée, il est désigné sous le nom de « riz cargo » ou « riz complet ». Lorsque le son et le germe sont retirés à leur tour, le riz prend le nom de « riz blanc ». Il est également possible d'obtenir un riz « semi-complet » ou « riz brun » qui se situe à l'intermédiaire entre un riz complet et un riz blanc. Dans ce cas, le grain a subi un usinage moins poussé que pour l'obtention de riz blanc, ce qui lui permet de conserver une partie du son. Les grandes étapes du traitement du riz sont rappelées à travers la Figure 6. Dans le cas des riz colorés, comme le riz rouge ou le riz noir, la coloration est due à une teinte particulière du son et il ne peut donc s'agir que de riz complets.

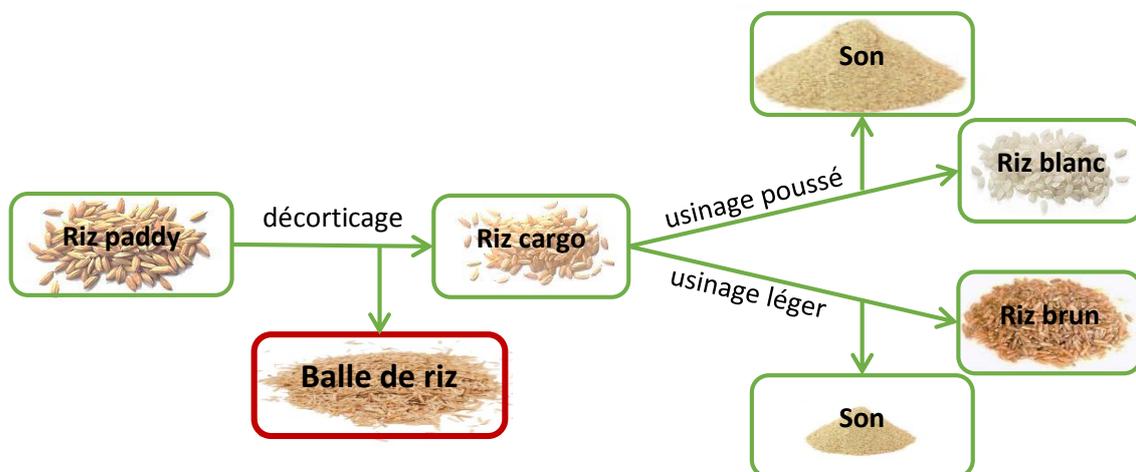


Figure 6 : Etapes de traitement du riz.

Il est également possible de réaliser un étuvage du riz avant d'en retirer la balle. Ce procédé permet d'améliorer les propriétés du riz, tant au niveau nutritionnel qu'au niveau de sa tenue à la cuisson. En effet, un riz blanc étuvé dispose des mêmes qualités nutritives qu'un riz complet non étuvé et ne colle pas à la cuisson. L'étuvage s'effectue en plusieurs étapes successives. La première consiste à tremper le riz dans une eau relativement chaude (70 °C environ) afin d'augmenter le taux d'humidité du grain. Ensuite, le grain égoutté est placé dans une enceinte sous pression de vapeur d'eau où ont lieu les principaux phénomènes de migration et de transformation des éléments (minéraux, vitamines, amidon, etc.) comme le schématise la Figure 7.

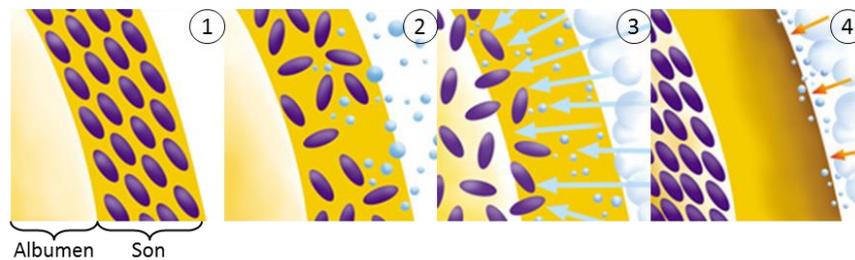


Figure 7 : Représentation schématique de l'effet de l'étuvage sur un grain de riz^[6].

La balle de riz, non comestible, est donc un sous-produit issu de l'agriculture du riz qui représente environ 20 % en masse du riz paddy^[7].

« La production mondiale hypothétique de balle de riz peut donc être de l'ordre des 150 millions de tonnes par an, dont 17 000 tonnes pour la France. »

I.2. La balle de riz

I.2.a. Structure et morphologie

La balle de riz correspond, d'un point de vue botanique, à l'épillet du riz à maturité. Cela signifie qu'il est composé, comme les autres épillets, de glumes, de 2 glumelles, d'un axe et d'une arête^[8]. La glumelle inférieure est appelée lemme et se termine par une arête en haut du grain, tandis que la glumelle supérieure est appelée paléole. L'axe correspond à la partie inférieure du grain, le plus proche de la tige centrale, et s'appelle le rachillet. Tous ces éléments sont indiqués sur la Figure 8.(a).

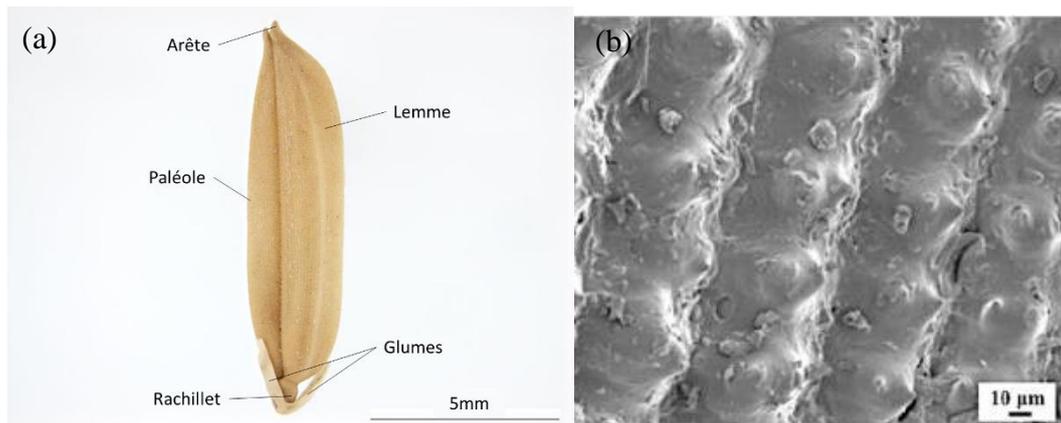


Figure 8 : (a) Photographie annotée d'une balle de riz^[8], (b) zoom à la surface extérieure de la lemme^[8].

La surface extérieure des glumelles (Figure 8.(b)) dispose de petits renflements réguliers et répartis le long de fibres allant du rachillet à l'arête.

La morphologie de surface de la lemme, identique à celle de la paléole, a déjà fait l'objet d'études par microscopie électronique^[8,9]. Il s'avère que ces glumelles sont composées de 5 couches successives : l'épiderme externe, quelques couches de fibres, des faisceaux vasculaires, des cellules du parenchyme et l'épiderme interne. L'épiderme externe est composé de fibres présentant une épaisseur de mur élevée ($\approx 7 \mu\text{m}$) et une ouverture étroite ($\approx 2 \mu\text{m}$), cette partie peut être désignée sous le nom d'« épiderme ». Les faisceaux vasculaires disposent d'une ouverture plus grande ($\approx 5 \mu\text{m}$) mais sont 4 fois moins épais ($\approx 1,5 \mu\text{m}$), assimilables au xylème et au phloème, ils sont censés être clairement visibles en microscopie électronique et cette zone peut être appelée « hypoderme ». Enfin, les cellules du parenchyme et l'épiderme interne sont regroupées sous le nom de « sub-hypoderme ». Dans cette section, les fibres ont une ouverture proche de celle des fibres de l'hypoderme ($\approx 5 \mu\text{m}$) mais avec une épaisseur de paroi plus fine ($\approx 0,6 \mu\text{m}$). Les fibres de l'épiderme et du sub-hypoderme sont parallèles entre elles et sont perpendiculaires par rapport aux fibres de l'hypoderme. Il est à noter que ces trois zones principales, bien que composées de fibres très différentes les unes des autres, disposent d'épaisseurs cumulées assez similaires de l'ordre d'une vingtaine de micromètres. La Figure 9 présente ces différentes épaisseurs.

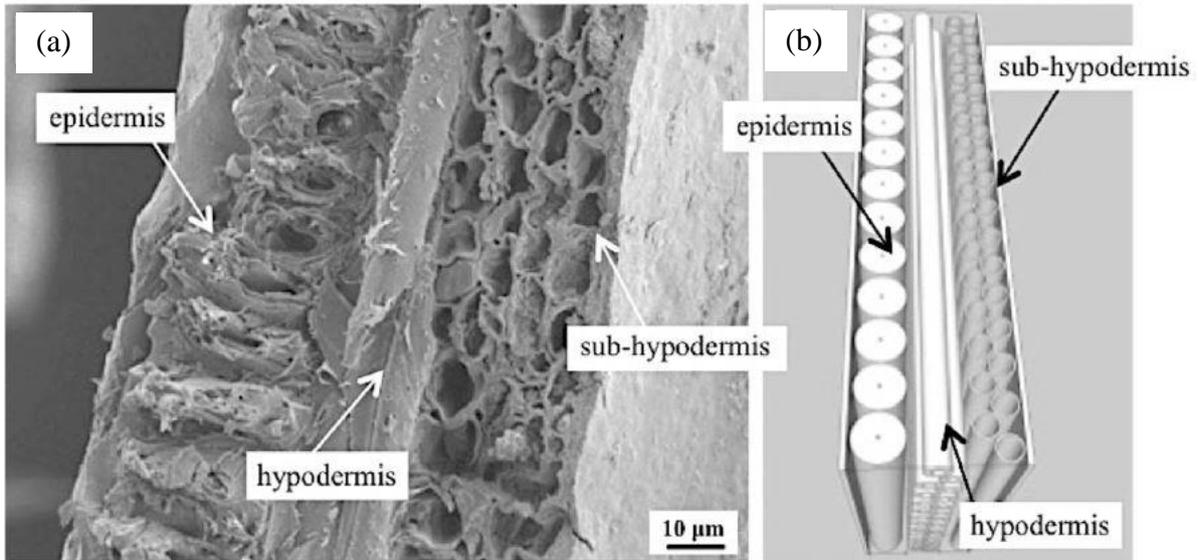


Figure 9 : (a) Image MEB d'une coupe de balle de riz long, (b) Diagramme schématique montrant la microstructure présente en (a)^[8].

La morphologie générale décrite précédemment est commune à tous les types de balles de riz mais les différentes tailles caractéristiques des balles et des fibres peuvent varier, principalement en fonction de la variété du grain^[8].

I.2.b. Composition et propriétés

La balle de riz possède la propriété intéressante d'être composée d'un pourcentage non négligeable de silice d'environ 15 à 20 % en masse selon la variété, l'origine et le sol dans lequel le plant pousse. Cette silice provient de l'absorption par les racines de l'acide silicique présent dans l'eau qui immerge le pied du plant de riz^[10]. Les briques élémentaires de $\text{Si}(\text{OH})_4$ polymérisent ensuite jusqu'à l'obtention de nanoparticules de 1 à 3 nm, puis d'agrégats qui interagissent par la suite avec les cellules constitutives de la plante et formeront ainsi un dépôt insoluble à leur surface.

Les autres composants majoritaires de cette coque sont des biopolymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, respectivement présentes à hauteur de 35, 25 et 17 %_m en moyenne. La lignine est majoritairement présente vers les parties extérieures de la balle^[9], à savoir l'épiderme externe et les fibres et faisceaux situés en dessous. En revanche, elle est absente des cellules du parenchyme et de l'épiderme interne. La composition moyenne d'une balle de riz est reportée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition moyenne de la balle de riz (en %m)^[11,12,13,14,15,16,17].

Cellulose	Hémicellulose	Lignine	SiO ₂	Eau	Minéraux
30-40	20-30	15-20	15-20	5-10	0,5-3

Il est intéressant de préciser que la partie extérieure de la balle de riz est plus riche en silice que la partie interne^[9,18], comme l'illustre la Figure 10.

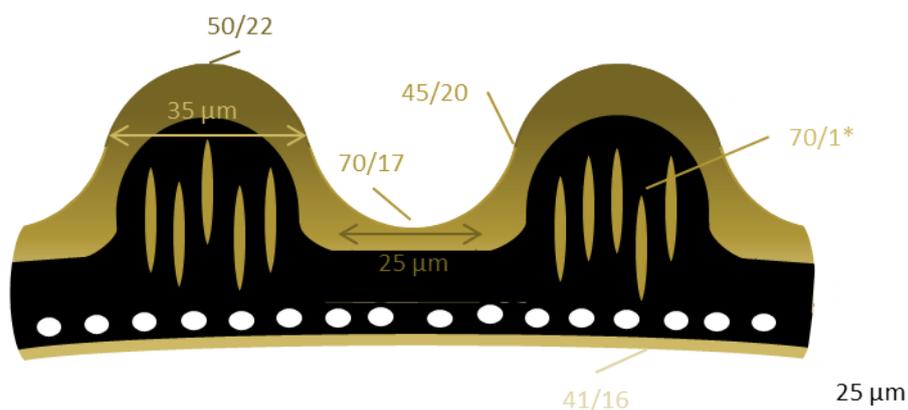


Figure 10 : Illustration de la coupe d'une balle de riz. Les valeurs indiquées correspondent aux pourcentages atomiques de carbone et silicium en surface^[9] (* : pourcentage atomique C/Si à l'intérieur de la balle de riz^[18]).

Des études ont montré que la silice peut être impliquée en surface dans des liaisons avec les aldéhydes de l'hémicellulose et ainsi former des composés du type^[13] : Si-(-OC⁺HR)₄. La nature de ces liaisons est complexe mais le silicium semble être fermement lié aux monosaccharides qui constituent l'hémicellulose car une partie du silicium est toujours présente dans la balle même après un traitement de désilicication poussé^[19].

Les principaux autres éléments chimiques constitutifs d'une balle de riz sont Na, Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn^[7]. Toutefois, ces éléments sont présents à des teneurs extrêmement faibles qui représentent au total moins de 5 %_m de la composition d'une balle. Ils peuvent être présents soit sous forme de sels comme des carbonates ou des chlorures, soit sous forme de « connecteurs » entre les blocs de polymères constitutifs de la balle de riz^[20,21]. La nature de ces éléments dépend de la composition de l'eau et du sol utilisés pour la croissance des plants de riz.

La composition peut varier en fonction de nombreux paramètres tels que la variété et l'origine du riz comme dit précédemment mais également en fonction du système d'irrigation, des produits phytosanitaires utilisés, du climat ou encore la durée de la récolte^[7]. De ce fait, chaque exploitation de riz produit un type de balle unique, et ce, chaque année.

Son pouvoir calorifique est aussi intéressant que celui du bois (15 MJ.kg⁻¹) et oscille entre 12,1 et 15,2 MJ.kg⁻¹^[22], ce qui explique les nombreux travaux effectués ou en cours sur

l'utilisation potentielle de la balle de riz comme source d'énergie en tant que combustible^[22,23,24].

Sa très faible densité ($112-144 \text{ kg.m}^{-3}$)^[22] en fait un matériau peu pratique et coûteux à transporter hors du site de production et limite donc la pertinence économique de son utilisation malgré le faible coût du matériau en lui-même.

I.2.c. Utilisations de la balle de riz

Du fait de ses propriétés et de son abondance, des recherches ont été effectuées afin de trouver une application à ce déchet. Aujourd'hui, la balle de riz brute est principalement utilisée dans des domaines tels que l'élevage animal comme ingrédient « remplisseur » car peu nutritif ou comme litière, dans la construction par incorporation dans les bétons comme granulats végétaux pour la préparation de bétons biosourcés ou en tant qu'isolant, dans l'énergie par combustion dans des centrales électriques, et également dans divers procédés biologiques ou chimiques^[7].

I.3. Les cendres de balle de riz

Dans la totalité de ce manuscrit, le terme « cendre de balle de riz » sera significatif de tous matériaux obtenus suite à un traitement thermique quelconque de balles de riz.

I.3.a. Composition et propriétés

La balle de riz étant constituée d'eau, de silice et de biopolymères (Tableau 2), lors de son traitement thermique en atmosphère oxydante, aussi appelé calcination, la totalité des composés organiques est dégradée en CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 principalement^[25] et, de ce fait, les cendres résiduelles sont quasiment exclusivement constituées de silice^[26,27]. En revanche, si l'atmosphère est non-oxydante (azote ou argon), le traitement thermique est appelé pyrolyse. Dans ce cas-là, les dégagements gazeux sont moindres et la composition des cendres n'est plus la même : la silice se retrouve dans une proportion massique à peu près équivalente à celle du carbone inorganique^[28] comme le montre le Tableau 3. Les pertes de masse en fonction de la température pour différentes atmosphères sont présentées sur la Figure 11.

Tableau 2 : Exemples de composition de balles de riz d'origines variées (en %_m)^[26].

Variété	Origine	Etuvé	Broyeur	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Minéraux dont SiO ₂
Lemont	Etats-Unis	Non	Caoutchouc	29,20	20,10	30,70	20,00 19,20
ROK 14	Sierra Leone	Oui	Acier	33,47	21,03	26,70	18,80 17,30
CP 4	Sierra Leone	Oui	Acier	25,89	18,10	31,41	24,60 22,14
Pa Potho	Sierra Leone	Oui	Caoutchouc	35,50	21,35	24,95	18,20 17,65

Tableau 3 : Exemples de masses résiduelles de cendres de balles de riz d'origines variées traitées thermiquement sous différentes conditions d'atmosphère (en % par rapport à la masse initiale)^[26,27,28].

Variété	Masse résiduelle à 700 °C sous air	Masse résiduelle à 700 °C sous oxygène	Masse résiduelle à 700 °C sous azote dont carbone	Proportion massique C-SiO ₂ après pyrolyse sous azote
Lemont	17,24	16,88	33,77 16,90	50-50
ROK 14	16,31	16,43	33,47 17,04	51-49
CP 4	21,26	21,84	37,95 16,11	42-58
Pa Potho	15,32	15,32	33,46 18,14	54-46

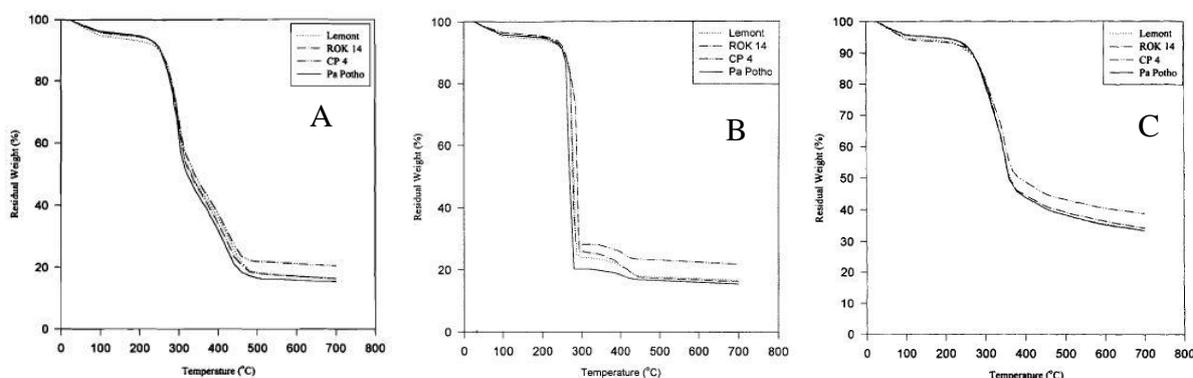


Figure 11 : Exemples de courbes thermogravimétriques de balle de riz de diverses origines obtenues sous un flux de gaz avec un gradient de montée en température de 10°C.min⁻¹ (A : sous air^[26] ; B : sous O₂^[27] ; C : sous N₂^[28]).

Dans un premier temps, ces résultats montrent bien que la composition des balles varie de manière non négligeable en fonction de multiples paramètres. Ces paramètres étant nombreux et difficilement maîtrisables, il est extrêmement délicat de déceler une tendance en fonction de l'un ou l'autre de ces paramètres. En revanche, bien que le taux de présence des différents biopolymères composant la balle puisse fluctuer, leur comportement à la calcination reste

constant. Ainsi, sous atmosphère oxydante, la première perte de masse observée jusqu'à environ 150-200 °C est attribuée au dégagement de l'eau moléculaire physisorbée dans la balle^[29]. En ce qui concerne la perte de masse principale, la cellulose se décompose entre 150 et 350°C, l'hémicellulose entre 275 et 350-380 °C et la lignine entre 250 et 500-550 °C^[13,28]. A plus hautes températures, la perte de masse est essentiellement due à la condensation des silanols en siloxanes, accompagnée d'un dégagement d'eau^[30]. Il est également possible que certains oxydes minéraux présents initialement, comme K₂O, P₂O₃ ou encore Na₂O, puissent être dégagés sous forme gazeuse ou que les eutectiques potentiellement formés entre ces composés et la silice soient volatils aux températures considérées^[31], ce qui explique que la masse résiduelle obtenue sous atmosphère oxydante soit plus faible que la masse initiale de composés minéraux.

Afin d'obtenir une décomposition totale des composés organiques et l'obtention de silice amorphe, la température du traitement thermique doit donc être supérieure à 500 °C, mais ne doit pas dépasser les 800 °C afin de prévenir toute formation de cristaux de silice type cristobalite ou tridymite^[32] comme le montrent les diagrammes de diffraction des rayons X de la Figure 12 qui ont été obtenus avec des cendres de balle de riz calcinée sous air sans traitement chimique préalable. Les raisons sous-jacentes à cette cristallisation anticipée seront détaillées dans la partie III.3 du chapitre III.

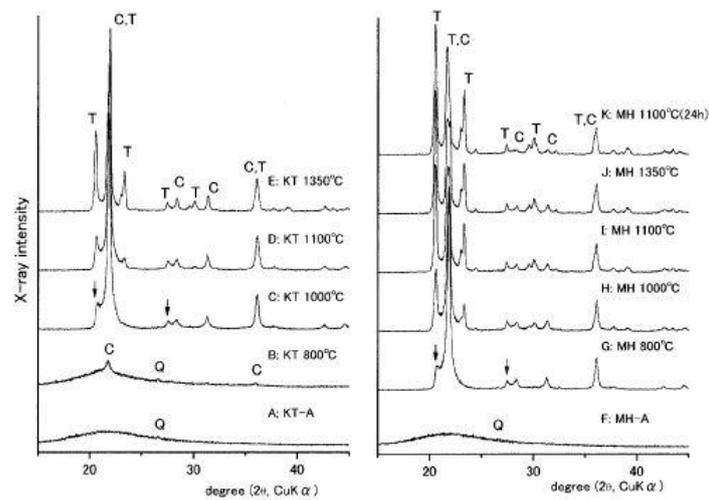


Figure 12 : Diffractogrammes des rayons X de balles de riz et de cendres de balles de riz obtenues sous atmosphère oxydante à différentes températures. C : cristobalite ; T : tridymite ; Q : quartz.^[32]

Lors de la pyrolyse, la perte de masse prononcée observée entre 200 et 350 °C est imputable à la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose en composés volatils^[28]. Cette zone est identifiée sous le nom de zone active de pyrolyse. La seconde zone, appelée zone passive de pyrolyse, est observée à partir de 350 °C correspond à la conversion de la lignine durant le

processus de carbonisation^[29]. Il est à noter que le carbone résiduel obtenu lors d'une pyrolyse provient majoritairement de la lignine^[33].

La Figure 13 montre les diffractogrammes des rayons X obtenus pour des cendres de balle de riz après traitement acide et pyrolyse à différentes températures^[34]. Dans ce cas, les cendres ont des structures amorphes que ce soit au niveau de la silice ou du carbone, même à 1000 °C.

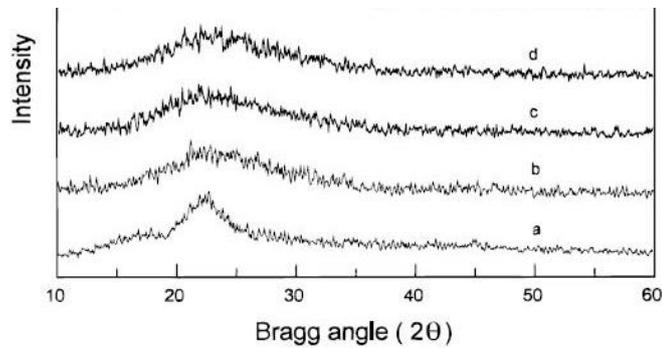


Figure 13: Diffractogrammes des rayons X de balles de riz (a) et de cendres de balles de riz obtenues à différentes températures sous atmosphère non-oxydante après traitement chimique (≈ 40 %m de carbone) : (b) 700 °C ; (c) 900 °C ; (d) 1000 °C^[34].

Il est également possible que même durant une calcination, des particules de carbone soient observées dans les cendres résiduelles. Ceci est dû à une fusion partielle à la surface de la silice notamment à cause de K_2O qui se dissocie à partir de 350 °C pour former du potassium élémentaire^[35] et du peroxyde de potassium qui fondent respectivement à 64 °C et 490 °C selon la réaction (1)^[36] :



Ceci peut entraîner un piégeage du carbone si le gradient de montée en température est trop rapide et que la fusion de surface a lieu avant l'oxydation du carbone. De plus, cette fusion du potassium entraîne une accélération de la cristallisation de la silice amorphe en cristobalite^[35].

Des études ont prouvé la possibilité de synthétiser du carbure de silicium à partir de la balle de riz^[37]. Toutefois, il est nécessaire de monter à des températures très élevées (≈ 1500 °C) ou de se placer dans des conditions d'atmosphère ou de pression particulières ou encore en présence de catalyseurs. De la même manière, il est possible de préparer du nitrure de silicium en calcinant la balle de riz sous une atmosphère d'azote à des températures comprises entre 1260 et 1500 °C^[38].

Selon les transformations subies par la balle de riz en amont du traitement thermique mais également des conditions de ce traitement, il est possible d'obtenir des cendres avec des propriétés extrêmement variées en termes d'aire spécifique et de porosité. En effet, comme le

montrent la Figure 14 et la Figure 15, les aires spécifiques développées peuvent passer de tout juste $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ^[39] à plus de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ^[40]. De plus, il apparaît que le matériau devient microporeux en présence de carbone, comme le montre l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote notée (c) sur la Figure 14, avec une augmentation caractéristique du volume adsorbé aux basses pressions relatives. Pour rappel, l'IUPAC a instauré une classification de la porosité en fonction de la taille des pores, ainsi la microporosité est définie par des pores de taille inférieure à 2 nm, la mésoporosité correspond à des pores de taille comprise entre 2 et 50 nm et, au-delà de 50 nm, il s'agit de macroporosité^[41].

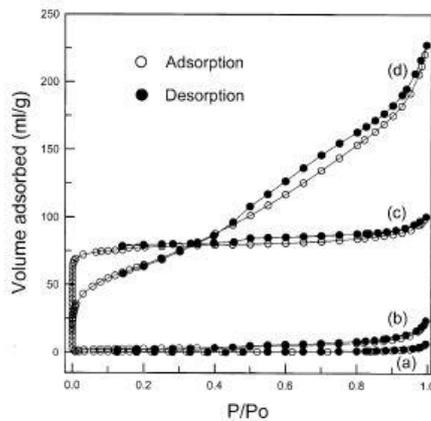


Figure 14 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K obtenues sur de la balle de riz lavée à l'eau (a), traitée à l'acide (b), lavée à l'acide puis pyrolysée sous N_2 à $900 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (c) et lavée à l'acide puis calcinée sous air à $700 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (d)^[29].

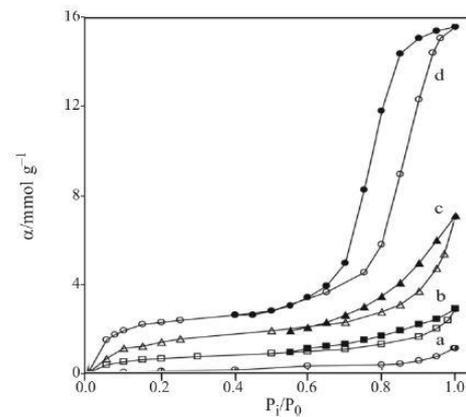


Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K obtenues sur de la balle de riz brute (a), calcinée sous air à $700 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (b), pyrolysée sous N_2 à $700 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (c) et comparées à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d)^[13].

Il est intéressant de noter que la morphologie générale des cendres obtenues est similaire à celle de la balle et ce quelles que soient les conditions du traitement thermique^[13]. Les seules différences morphologiques sont quelques destructions des protubérances externes dues au dégagement des composés volatils. Ces modifications sont présentées au travers des images MEB de la Figure 16.

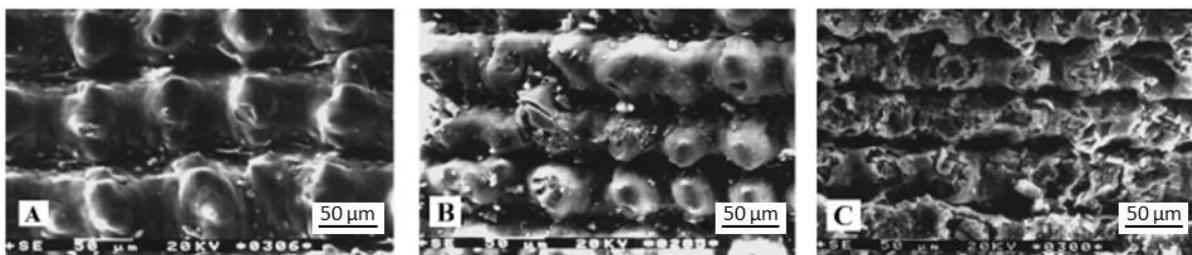
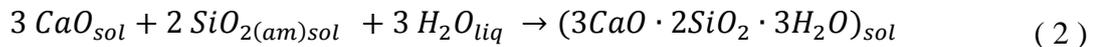


Figure 16 : Images MEB de la balle de riz brute (a), calcinée sous air à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (b) et pyrolysée sous N_2 à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $5 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ (c)^[13].

I.3.b. Utilisation

La cendre de balle de riz présente également la particularité d'être un matériau pouzzolanique^[42], c'est-à-dire qu'elle a la propriété, en présence d'eau, de se combiner à la chaux pour former un liant hydraulique selon la réaction (2) :



C'est pour cela que la cendre est utilisée dans la fabrication du ciment, du béton et de briques réfractaires.

De nombreuses études ont également été menées en vue d'obtenir de la silice pure à partir de la balle de riz^[43] et ainsi disposer d'un stock de silice conséquent pour l'électronique, mais également dans d'autres domaines. Ceux-ci concernent une utilisation dans la préparation des aciers de haute qualité ou de poudres isolantes, comme agent de démoulage dans la production de céramique, comme diluants de vulcanisation et de renforcement du caoutchouc, supports de catalyseurs, poudre d'extinction, clarificateur de bière, agent de remplissage dans la production de polymère et encore pour la fabrication de matériaux composites afin d'améliorer la compression, la déchirure, la dureté et la résistance à l'abrasion^[7].

En conclusion de cette introduction sur le riz et sa balle, il est possible de souligner que la balle de riz et la cendre de balle de riz ont déjà été largement étudiées et caractérisées à travers le monde, autant en termes de morphologie qu'en termes de composition et de structure des composés constitutifs de ces matériaux. Ainsi, il a été observé que la morphologie globale de la balle de riz est conservée après son traitement thermique et qu'il est possible de conserver une partie du carbone en effectuant le traitement thermique sous atmosphère non-oxydante. De plus, la présence de potassium dans la balle en quantité relativement élevée induit, suite à sa fusion partielle, une possible conservation de carbone et une accélération de la cristallisation de la silice en cristobalite. Il est possible de s'en prémunir en effectuant au préalable un lavage acide qui inhibe la cristallisation de la silice à des températures inférieures à 1 000 °C. Enfin, la texture poreuse est totalement différente en présence de carbone qui apporte un caractère microporeux au matériau. Cependant, la nature du carbone ainsi que son imbrication avec la silice ont peu été étudiées et la balle de riz de Camargue ne semble avoir été utilisée dans aucun des travaux présents dans la littérature. De plus, puisque chaque exploitation produit une balle de riz unique en son genre, il est nécessaire de caractériser la balle de riz de Camargue. Bien

que des utilisations aient été trouvées pour la balle de riz et sa cendre, le débouché le plus prometteur de cette dernière semble être son utilisation dans l'industrie du traitement d'effluent liquide, comme le montrent les nombreuses études menées à ce sujet qui seront détaillées dans la suite dans ce manuscrit.

II. Le traitement des effluents aqueux

II.1. Principe général

En France, le prélèvement annuel d'eau douce représente environ 40 milliards de m³ qui se répartissent entre les centrales thermoélectriques (60 %), l'eau potable (15 %), l'agriculture (13 %) et l'industrie (12 %)^[44]. Il est donc bien visible qu'il s'agit d'une ressource vitale et indispensable au bien-être des individus et au bon fonctionnement de l'économie nationale. Par ailleurs, les normes de rejets deviennent de plus en plus restrictives vis-à-vis de la protection de l'environnement et imposent aux industriels une rigueur accrue quant à la gestion de leurs eaux. Cela conduit les industries à repenser leurs systèmes afin d'y incorporer une utilisation en cascade ou un recyclage de leur eau.

Les eaux industrielles, qui représentent donc 72 % de la consommation nationale en eau douce et qui peuvent également avoir comme source les eaux de mers, peuvent être utilisées soit sans altération, soit avec altération. Les exemples typiques d'emploi de l'eau sans altération sont les échangeurs thermiques. Dans ces cas, il n'y a pas d'apport significatif de matière et donc pas de modification dans la composition de l'eau, si ce n'est la concentration des sels initiaux qui peut augmenter par évaporation de l'eau. En revanche, lors de l'utilisation de l'eau dans le cadre du lavage de gaz, des solides produits ou encore des cuves, l'eau s'altère via l'introduction de composés non présents à l'état initial. C'est également le cas pour les eaux dites de fabrication. Enfin, une application optimisée de cette ressource passe par son utilisation en cascade. De cette manière, une eau employée une première fois sans altération peut ensuite être utilisée directement pour un autre procédé. Si les eaux peuvent être en partie recyclées, des effluents résiduaires sont tout de même émis. La Figure 17 résume les différents exutoires possibles pour l'eau en sortie de procédé.

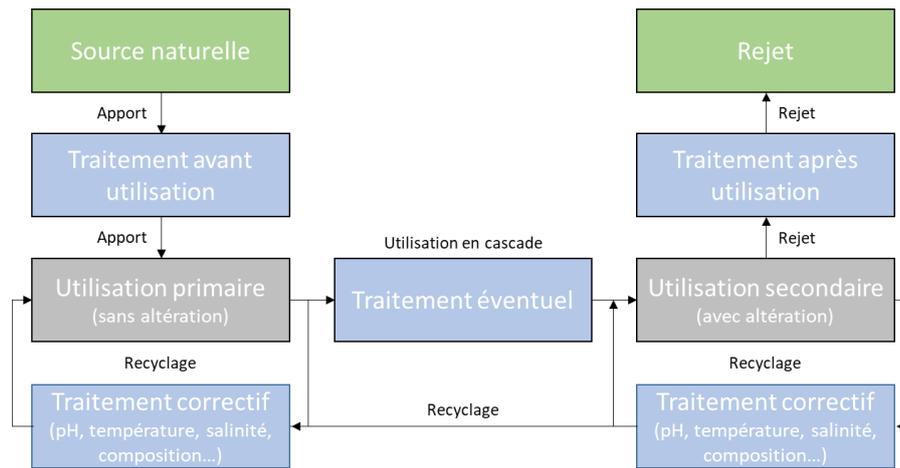


Figure 17 : Boucles de l'eau possibles en milieu industriel.

Ces effluents résiduaux doivent tout d'abord être traités avant de pouvoir rejoindre le milieu récepteur ou le système de collecte et de traitement des eaux urbaines. Pour ce faire, des procédés de séparation sont, entre autres, mis en place afin de retirer les composés polluants de ces effluents. Cette séparation peut être effectuée à l'aide de méthodes physiques (filtration, décantation, flottation, etc.) ou chimiques (précipitation, coagulation-floculation, etc.). Parmi ces dernières se retrouve notamment l'extraction. En chimie, une extraction est un processus qui vise à retirer un (ou plusieurs) composé(s) d'un milieu complexe. Le but est *in fine* d'obtenir le milieu initial sans le(s) composé(s) ciblé(s). Si l'extraction fait appel à un composé extractant, il est important que ce dernier soit aisément séparable du milieu initial et que le(s) composé(s) à extraire ai(en)t plus d'affinité avec lui qu'avec le milieu initial. Généralement, une seule opération ne suffit pas à obtenir une eau suffisamment propre pour être rejetée. De ce fait, plusieurs opérations différentes se succèdent et se complètent dans le but de répondre aux critères d'acceptabilité des rejets.

De nombreuses technologies existent pour faire face aux différentes situations qu'il est possible de rencontrer dans les milieux industriels^[45], certaines d'entre elles sont détaillées dans les paragraphes suivants puis récapitulées dans le Tableau 4.

II.2. Les différents traitements actuels

II.2.a. La coagulation-floculation

La coagulation-floculation est l'un des traitements les plus couramment rencontrés pour le traitement d'effluents industriels^[46]. Ce type de procédé permet l'élimination des matières en suspension et des colloïdes en les agglomérant sous forme de particules volumineuses qui

peuvent ensuite être retirées du milieu par filtration ou décantation^[44,47]. L'ajout d'un coagulant, qui est en fait un cation multivalent, permet de réduire la répulsion électrostatique entre 2 particules en suspension (comme les colloïdes) qui seraient chargées de manière identique^[44,46,47,48]. L'ajout d'un adjuvant floculant, ou plus simplement appelé floculant, permet ensuite d'améliorer l'agrégation de ces particules « déchargées » en microflocs puis en flocons plus volumineux appelés « floc »^[44,47,48]. Le principe de la coagulation-floculation est représenté sur la Figure 18.

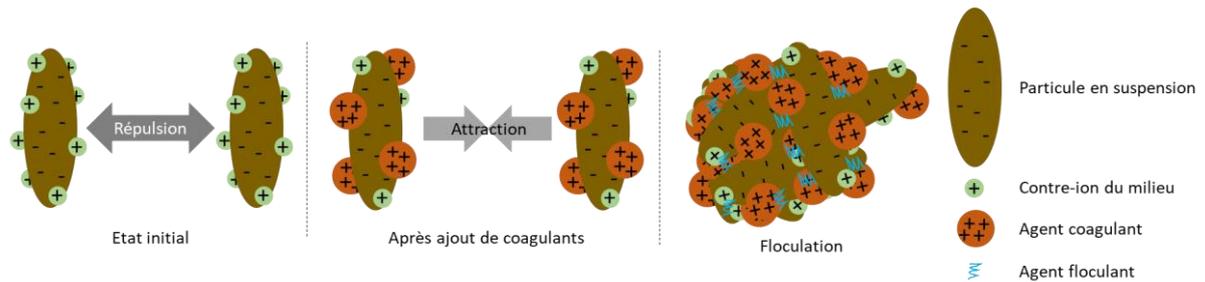
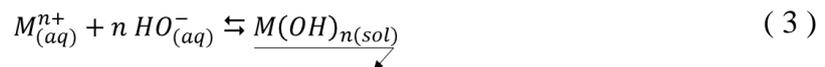


Figure 18 : Principe de la coagulation-floculation.

II.2.b. La précipitation

La précipitation chimique est principalement utilisée pour l'élimination de divers composés minéraux tels que les alcalino-terreux, les métaux et certains anions^[44,46,49]. L'objectif est de rendre le composé gênant aussi insoluble dans l'eau que possible par l'ajout en excès d'un réactif soluble. Cet ajout permet de déplacer l'équilibre vers la formation d'un précipité selon l'équation (3) (pour une précipitation d'hydroxydes)^[46] :



Toutefois, si cette technique est efficace pour une large gamme de métaux, elle n'est pas pour autant irréprochable. En effet, l'ajout de réactif en large excès peut parfois devenir une nouvelle source de problèmes^[46] et la formation de précipités engendre des boues qu'il faudra également traiter par la suite^[50,51]. De plus, en cas de présence de complexants puissants comme l'EDTA par exemple, la précipitation seule ne suffit plus et doit être accompagnée de traitements en amont afin de détruire les complexes solubles formés^[44].

II.2.c. La décantation et la flottation

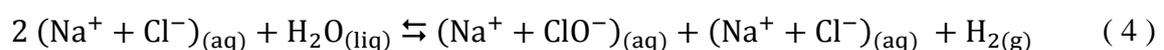
La décantation et la flottation sont deux techniques plus ou moins opposées sur le principe mais dont la finalité est la même : l'évacuation du floc de l'effluent après une étape de coagulation-floculation.

La décantation est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la séparation du floc^[44]. Selon le type de matière à décanter, plusieurs terminologies existent^[44,52]. Il y a dans un premier temps le cas simple de la décantation des particules grenues. Ces dernières décantent de manière indépendante les unes des autres avec une vitesse constante propre à chacune relative à leur masse volumique. Il est également possible de décanter des particules plus ou moins floculées. Ce cas est plus délicat à traiter car les particules n'ont pas toutes la même taille et donc pas la même vitesse de sédimentation. Si leur concentration est faible, la vitesse de chute augmente en fonction du taux d'agrégation des particules, il s'agit dans ce cas de décantation diffuse. Si au contraire la concentration des particules et donc de floccs est élevée, une décantation d'ensemble a lieu, appelée décantation en piston. Sa vitesse est optimale pour une certaine gamme de concentration, si cette gamme est dépassée, la décantation est qualifiée de « freinée ». Il est également possible d'effectuer une décantation accélérée par centrifugation.

La flottation quant à elle peut être de 3 natures différentes : naturelle, assistée ou provoquée^[44]. Elle est dite naturelle si la séparation se fait uniquement grâce à la différence de masse volumique entre les agrégats et le milieu. Pour améliorer la cinétique d'extraction, il est possible d'assister cette séparation à l'aide de moyens extérieurs tels que l'injection de gaz principalement. Enfin, la flottation provoquée est mise en place lorsque la masse volumique des particules est initialement plus grande que celle du milieu et qu'il est nécessaire de la réduire artificiellement. Dans ce cas, des bulles de gaz sont injectées afin de former des attelages particule-gaz via l'aptitude que certaines particules ont de s'unir avec ces bulles. De plus, il est possible d'effectuer des flottations en ajoutant au préalable un réactif chimique appelé collecteur qui a pour objectif de rendre les particules hydrophobes^[53]. Ce collecteur est généralement un tensioactif qui présente une bonne affinité avec l'air. En effet, de l'air sera ajouté par la suite sous forme de bulle comme dans le cas de la flottation provoquée pour entraîner les particules vers la surface. Cela induira la formation d'une mousse chargée en particules appelée écume. Il est possible d'ajouter un agent moussant afin de contrôler la taille des bulles et la durée de vie de cette écume.

II.2.d. Les réactions d'oxydo-réduction

L'électrolyse est une technique utilisée dans le traitement de l'eau dans des domaines assez particuliers. Une de ces principales applications est l'électrochloration^[44,54] :



Cette technique permet de générer *in situ* de l'hypochlorite de sodium dans l'eau afin notamment de protéger les circuits de refroidissement de la prolifération d'algues ou de mollusques lorsque de l'eau de mer est utilisée. Ceci permet de s'affranchir des contraintes d'approvisionnement, de stockage et de transport du chlore ou de l'hypochlorite en solution. D'autres applications de l'électrolyse se retrouvent dans la récupération de métaux, l'électrocoagulation ou l'électroflottation^[44].

Les réactions d'oxydo-réduction font partie des principales réactions chimiques utilisées dans le traitement des eaux. L'oxydation est employée pour différents objectifs tels que la désinfection pour éviter les risques bactériologiques, précipiter des composés dissous comme le fer ou le manganèse^[46], dégrader certains composés organiques afin de transformer des polluants non biodégradables en substances assimilables par les bactéries^[55]. La réduction quant à elle, bien que plus rarement mise en œuvre, s'avère parfois indispensable dans des cadres spécifiques comme la conversion du Cr(VI) toxique en Cr(III)^[46] sujet à la précipitation ou encore l'élimination de l'oxygène dissous afin de limiter les dégâts de corrosion sur les circuits d'eau^[44,56].

II.2.e. La filtration

La filtration est un procédé bien connu qui, par percolation d'un fluide dans un milieu poreux, permet de retirer les particules solides du liquide. Il en existe 2 principaux types ; la filtration avec formation de gâteau, ou sur support, et la filtration en profondeur, ou sur lit granulaire^[44,57]. Dans le premier cas, il s'agit principalement d'empêcher des particules plus ou moins volumineuses (des sacs plastiques aux bactéries) d'atteindre des équipements fragiles (pompes) ou de retenir les composés du lit granulaire installé dessus. La filtration sur lit granulaire est utilisée pour retirer du milieu des composés de taille très réduite ou des composés adsorbables. Il est possible d'associer différentes couches de plusieurs matériaux voire différents types de filtres. Le charbon actif granulé par exemple peut être utilisé en première couche pour une rétention du floc résiduel et de polluants organiques adsorbables, ou en deuxième couche pour seulement un affinage de l'effluent ou une déchloration. Quel que soit le type de filtration, 3 mécanismes successifs sont à l'œuvre. Il y a dans un premier temps les mécanismes de capture qui peuvent être soit du tamisage mécanique, prépondérant lorsque la taille de la maille diminue, soit de la rétention dans les espaces intergranulaires. Le premier correspond à la retenue de particules plus grosses que la maille du filtre ou de la maille formée par les particules déjà retenues, tandis que le deuxième correspond à une rétention des particules

dans des zones préférentielles lors de leur passage dans le lit. Ces zones peuvent être des zones de moindre courant ou des zones de contact particule-matériau. Le mécanisme suivant est celui de la fixation des particules à la surface du matériau. Les interactions sont soit d'origine physique (blocage, cohésion...), soit d'origine physico-chimique (adsorption). Les phénomènes d'adsorption seront décrits ultérieurement dans le manuscrit. Le dernier mécanisme est celui de détachement. Suite aux 2 mécanismes précédents, la section de passage du fluide diminue localement et donc sa vitesse d'écoulement augmente. Il peut alors y avoir un arrachement des particules fixées qui seront entraînées plus en avant dans le matériau voire à travers le filtre. Un risque de colmatage est également possible avec ce genre de procédé à cause de l'obstruction progressive des interstices du filtre. Ce phénomène peut conduire à une augmentation de perte de charge et donc à une diminution du débit en sortie de procédé. Il est possible de travailler à débit constant soit en augmentant la pression au fur et à mesure du colmatage, soit, et c'est la méthode la plus employée en traitement de l'eau, en contrôlant le débit de sortie en augmentant volontairement la perte de charge après la filtration et en la faisant décroître au fur et à mesure que le colmatage augmente.

De nos jours, les membranes connaissent un essor dans leur utilisation pour le traitement de l'eau. Il s'agit en réalité de films minces (0,05 à 2 mm) qui présentent la caractéristique d'opposer une résistance sélective au transfert de certains constituants d'un liquide ou d'un gaz. Une membrane peut avoir une structure homogène, asymétrique ou composite^[58]. Une membrane asymétrique à base de polymères organiques est composée à la fois d'une peau très fine en surface (0,1 à 1 μm) apportant la sélectivité et d'une sous-couche poreuse plus épaisse (100 à 300 μm) souvent renforcée par un support textile afin d'obtenir une bonne tenue mécanique. Les membranes composites reposent un peu sur le même agencement ; une peau très fine sélective et un support résistant. La principale différence entre une membrane asymétrique et une membrane composite est que la première est constituée d'un seul et même matériau tandis que l'autre est élaborée à l'aide de 2 matériaux différents. Les matériaux employés sont le plus souvent organiques (polymères) et parfois minéraux (Al_2O_3 , SiC ...) du fait de conditions d'usage particulières. Les mécanismes de transfert au travers d'une membrane peuvent être classés en plusieurs familles distinctes.

La première est la filtration de liquide, avec une séparation principalement basée sur la taille des espèces à séparer (tamisage) et pour laquelle le transfert sélectif est lié à une différence de pression entre les deux faces de la membrane (ou pression transmembranaire), correspondant à un procédé baromembranaire. Cette famille peut être divisée en 4 catégories relatives à la

taille de leurs pores ; les membranes d'osmose inverse, de nanofiltration, d'ultrafiltration et de microfiltration^[59]. Toutefois, il est également possible de différencier ces membranes en 2 groupes selon leur efficacité à retirer les sels (membrane de dessalement) ou les matières en suspension (membrane de clarification)^[44]. La Figure 19 reprend les différents types de membranes et présente leur champ d'application.

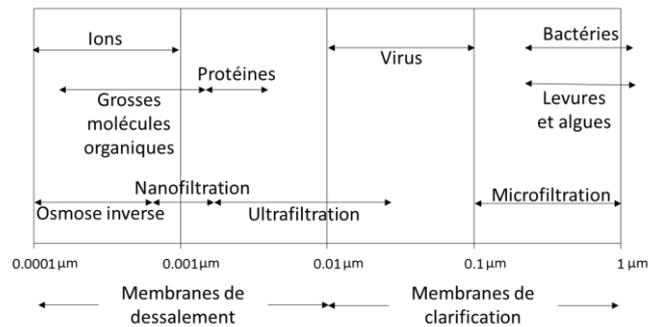


Figure 19 : Les différentes catégories de membranes filtrantes utilisées en filtration baromembranaire.

Une seconde famille regroupe les membranes pour le traitement et la séparation de gaz avec séparation par des phénomènes basés sur la solubilisation-diffusion sélective au travers de membranes denses, ou sur le tamisage au travers de membranes principalement microporeuses, la force motrice de transfert étant également une différence de pression globale ou partielle entre les deux faces de la membrane.

Il faut aussi rajouter les procédés membranaires basés sur la dialyse simple (transport sélectif sous l'effet d'un gradient de concentration)^[46] et les procédés électromembranaires pour lesquels le transport d'espèces chargées électriquement se fait au travers de membranes échangeuses d'ions, sous l'effet d'un champ électrique.

II.2.f. Autres

Avant de rejeter un effluent dans un milieu naturel, il est parfois nécessaire de corriger le pH afin de le faire tendre vers la neutralité^[49]. Il est également essentiel dans le cas de la distribution d'eau potable de maîtriser l'équilibre calcocarbonique afin à la fois de préserver les conduites via la formation d'une couche passivante carbonatée (CaCO_3 , FeCO_3 , FeOOH et Fe_3O_4) et de prévenir la formation de tartre (précipité de CaCO_3)^[44]. L'étape de neutralisation-reminéralisation est donc indispensable pour contrôler ces paramètres. Le réactif utilisé est principalement le CO_2 . Lorsque ce CO_2 provient de l'eau brute, il s'agit de neutralisation, en revanche, s'il est ajouté au milieu réactionnel, il s'agit de reminéralisation.

L'échange gaz-liquide est un transfert de matière récurrent dans les procédés de traitement de l'eau. Il peut se faire du gaz au liquide (absorption) ou du liquide au gaz (désorption,

dégazage ou encore stripage^[49]). Généralement, l'absorption s'accompagne d'une réaction chimique qui fixe le composé transféré par précipitation ou oxydation par exemple. En revanche, le stripage s'effectue sans réaction chimique.

Les différents traitements de l'eau présentés précédemment sont récapitulés dans le Tableau 4 ci-après. Les types de séparation impliqués (physique ou chimique) sont également précisés, tout comme les polluants ciblés dans la plupart des cas.

Tableau 4 : Récapitulatif des traitements de l'eau, du type de séparation impliqué et des polluants ciblés.

Traitement	Type de séparation	Polluants ciblés
Coagulation-floculation	chimique	matière en suspension et colloïdes (macromolécules)
Précipitation	chimique	composés minéraux ioniques solubles
Décantation	physique	floc, objets denses
Flottation	physique	floc, objets peu denses
Electrochloration	chimique	organismes vivants
Oxydation	chimique	organismes vivants, composés métalliques ioniques, composés organiques
Réduction	chimique	Cr(VI) et O ₂ (aq)
Filtration sur support	physique	objets macroscopiques, macromolécules
Filtration sur lit granulaire	physico-chimique	voir partie II.3
Filtration baromembranaire	physique	voir figure 19
Neutralisation-reminéralisation	chimique	pH, équilibre calcocarbonique
Stripage	physique	gaz en solution
Absorption de gaz	chimique	gaz dans l'atmosphère

Une dernière branche pour le traitement des effluents industriels concerne les procédés basés sur les interactions attractives entre espèce à séparer et une phase solide divisée, dont certains ont déjà été évoqués précédemment dans la partie filtration (notamment l'adsorption). Ils peuvent être regroupés sous le nom d'extraction en phase solide et sont détaillés dans la suite de ce manuscrit.

II.3. L'extraction en phase solide

Dans ce type d'extraction, le composé d'intérêt, dissout en phase liquide, se fixe à la surface d'un matériau solide. Il suffit ensuite de séparer le solide du liquide par filtration afin d'obtenir une solution épurée en sortie de procédé. C'est un des procédés qui peut être utilisé dans le cadre de la dépollution des effluents industriels ou miniers, ou dans le cas d'une contamination radiologique. L'ensemble des phénomènes de concentration d'une espèce soluble (sorbit) à la

surface ou au cœur d'un solide ou d'un liquide (sorbant) peut être regroupé sous la dénomination générique de **phénomènes de sorption**^[60].

Il existe différents mécanismes de sorption d'un cation métallique ou d'un composé organique par un solide^[61,62]. Ils peuvent être répartis en 3 catégories^[60].

La première catégorie regroupe les phénomènes d'**adsorption** à la surface d'un solide qui elle-même peut être divisée en 2 types selon le mécanisme mis en jeu^[63]. Il y a l'adsorption physique, aussi appelée physisorption, pour laquelle l'interaction entre le solide et le composé à extraire intervient lorsque le solide est polarisé de manière opposée au soluté. Les liaisons formées sont faibles, de type van der Waals, et l'adsorption est aisément réversible. De plus, les molécules d'eau restent associées à l'élément d'intérêt qui peut s'adsorber sur plusieurs couches. Ce type de mécanisme se rencontre lors des mesures d'aire spécifique avec un gaz par exemple. Le second type d'adsorption est l'adsorption chimique ou chimisorption. Dans ce cas, il y a création d'une liaison chimique forte, ionique ou covalente, difficilement réversible. L'adsorption se fait alors généralement en monocouche et de manière spécifique. C'est notamment ce type de phénomène qui induit la complexation de surface d'un métal. L'adsorption et les aspects fondamentaux associés seront décrits de manière plus précise dans la partie I.1 du chapitre IV, tout comme les différents modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés.

La seconde catégorie regroupe les phénomènes de **précipitation**. Ici, il est de bon ton de parler de précipitation hétérogène dans le sens où la précipitation n'a lieu que de manière localisée sur le solide et non pas de manière globale, et donc homogène, dans la solution.

Dans ce cas également, il en existe différentes sortes.

Il peut, dans un premier temps, s'agir du passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide avec la formation d'une structure en trois dimensions. Les composés peuvent précipiter à la surface du solide^[60] ou dans des pores à cause du confinement^[64]. Il peut également s'agir d'un mécanisme d'inclusion. Il s'agit ici d'un piégeage mécanique de composés dans des cavités lors de la croissance de minéraux ou de la synthèse de matériaux^[62].

La différence fondamentale entre l'adsorption et la précipitation réside dans l'arrangement moléculaire de la phase solide formée. Dans le cas de l'adsorption, la structure est exclusivement en deux dimensions tandis que pour la précipitation elle est en trois dimensions.

L'adsorption en multicouches doit donc être considérée comme une succession de monocouches superposées plutôt qu'en une structure en trois dimensions^[60].

La dernière catégorie réunit les phénomènes d'**absorption**. Dans ce cas, et à la différence des deux autres catégories, le composé soluble diffuse à l'intérieur d'une phase solide, sous l'interface, puis pénètre au sein du réseau cristallin et prend la place d'un atome déjà présent. C'est le mécanisme de substitution dans le réseau cristallin ou d'interdiffusion dont le résultat est la formation d'une solution solide^[65]. Ce mécanisme est envisageable lorsque les cations métalliques qui se substituent ont un rayon ionique et une charge similaire à l'élément natif^[62], comme par exemple le Ca^{2+} et le Cd^{2+} qui disposent respectivement d'un rayon ionique de 100 et 95 pm^[66].

La Figure 20 présente de manière plus visuelle les multiples mécanismes de rétention d'un composé à la proche surface d'un solide.

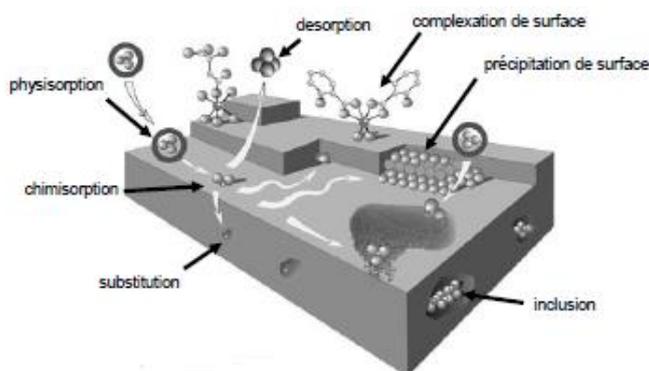


Figure 20 : Principaux mécanismes entre un composé et un solide à l'interface fluide/solide^[62].

L'**échange d'ions** est un phénomène qui se différencie légèrement par rapport à ceux présentés précédemment puisque dans ce cas, il y a une compensation de l'espèce extraite par une autre espèce présente à l'état initial sur l'échangeur^[67]. Actuellement, la plupart des échangeurs sont des résines organiques dont le squelette est issu de polymérisation (résines polystyrénique ou acrylique) ou de condensation (résine formophénolique)^[44]. La réticulation des polymères est ensuite assurée par l'ajout d'agent tel que le divinylbenzène ce qui permet d'accroître la résistance mécanique de la résine. Il suffit ensuite de greffer sur le squelette des sites actifs cationiques ou anioniques en surface avec compensation de charge par des ions labiles de charge opposée à celle du site actif. C'est cet ion qui sera par la suite échangé avec l'élément à retirer de l'effluent. La charge globale de la résine après échange reste neutre, ainsi

un ion divalent sera échangé par deux ions monovalents. A la différence des phénomènes de substitution dans le réseau cristallin, l'échange d'ions n'a lieu qu'en surface de la résine.

Afin de maximiser la surface de contact des grains avec la solution, il est possible de fluidiser le lit granulaire formé avec les particules solides de sorbant^[44]. Pour ce faire, l'effluent à traiter doit être injecté du bas vers le haut, ce qui engendre un mouvement des grains du lit. En pratique, ce procédé est assez délicat à mettre en place car il faut veiller à ce que la vitesse ascensionnelle ne dépasse pas la vitesse d'entraînement du lit via la surverse mais soit supérieure à la vitesse minimale de fluidisation.

Comme signalé précédemment, l'intérêt majeur d'une telle extraction est de pouvoir facilement et rapidement séparer le solide chargé en polluants de la solution purifiée puisqu'une simple filtration suffit. De plus, l'utilisation de matériaux sorbants ne nécessite généralement aucun ajout de produits chimiques lors de sa mise en application. Enfin, selon le matériau employé, l'extraction en phase solide peut être effective pour le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques ou organiques, voire les deux simultanément.

II.4. Quelques grandeurs caractéristiques des phénomènes de sorption

Lorsque l'on veut mettre au point un matériau dépolluant, il est essentiel de contrôler dans un premier temps ses capacités de sorption. Pour cela, il est nécessaire de mesurer sa capacité Q en mmol (ou mg) de soluté (sorbant) par g de solide (sorbant). En effet, cette capacité va conditionner la quantité de solide minimale nécessaire pour dépolluer un effluent selon la concentration initiale en polluant notée C_0 . Dans le cas de la décontamination d'un effluent à l'aide d'un solide, la charge s'exprime de la manière suivante :

$$Q = \frac{V}{m} (C_0 - C) + Q_0 \quad (5)$$

avec V le volume de solution en L, m la masse de solide en g et C_0 la concentration massique initiale en soluté, en mg/L. Q_0 représente la masse spécifique de soluté sorbé sur le solide à l'état initial, il peut être négligé s'il est connu que le solide n'a jamais été en contact avec le soluté considéré et qu'il n'en possède pas en son sein.

La Figure 21 reprend de manière visuelle les différentes grandeurs nécessaires à la détermination de la capacité d'un matériau sorbant.

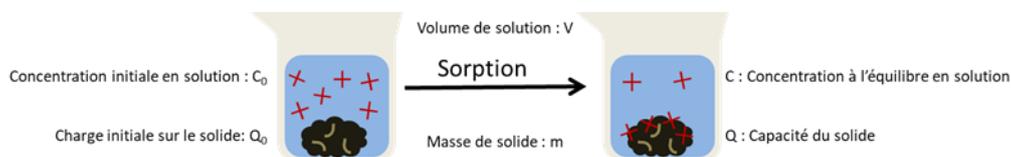


Figure 21 : Schématisation d'une expérience de sorption d'un soluté sur un solide.

Le coefficient de partage, noté K_d et exprimé en $L.kg^{-1}$, rend compte de l'affinité qu'un soluté peut avoir vis-à-vis d'un milieu plutôt qu'un autre. Dans le cas de la sorption, il représente la tendance d'un composé à venir se sorber sur le solide plutôt que de rester en solution. Il peut être exprimé de la manière suivante lorsque le solide n'est pas saturé :

$$K_d = \frac{Q}{C} \quad (6)$$

La sélectivité, notée S , correspond à la propension qu'a un matériau sorbant à retenir un soluté par rapport à un autre. Par exemple, si dans le milieu des ions Ca^{2+} et Ni^{2+} sont présents et que seul Ni^{2+} est sorbé sur le solide, le solide est sélectif de Ni^{2+} vis-à-vis de Ca^{2+} . Un facteur de sélectivité peut ainsi être calculé à l'aide de l'équation (7) pour 2 métaux $M1$ et $M2$ en solution :

$$S_{M1/M2} = \frac{x_{M2s} \cdot C_{M1}}{x_{M1s} \cdot C_{M2}} = \frac{K_{d2}}{K_{d1}} \quad (7)$$

avec $S_{M1/M2}$ la sélectivité du solide pour $M1$ vis-à-vis de $M2$, x_{M1s} et x_{M2s} les fractions équivalentes respectivement de $M1$ ou $M2$ sorbés telles que $x_{M1s} = Q_{fM1}/(Q_{fM1} + Q_{fM2})$ et C_{M1} et C_{M2} les concentrations à l'équilibre respectivement de $M1$ et $M2$.

Ainsi, un bon matériau extractant doit disposer de paramètres Q , K_d et S élevés afin d'extraire sélectivement une grande quantité du soluté à extraire par unité de masse de sorbant. Par ailleurs, il est également essentiel que la sorption soit la plus rapide possible afin de minimiser le temps de contact entre le solide et l'effluent.

II.5. Quelques matériaux extractants

Divers matériaux solides, naturels ou artificiels, sont utilisés depuis des temps très anciens afin de procéder à la récupération sélective d'éléments d'intérêts ou à la dépollution globale d'un effluent. Parmi les principaux se retrouvent les végétaux, les argiles et les zéolithes naturelles ou synthétiques, les alumines et les silices, les charbons actifs, les polymères synthétiques, et, depuis peu, les Metal Oxide Frameworks (MOFs). Ces matériaux sont présentés succinctement dans les paragraphes qui suivent et leurs propriétés sont comparées dans le Tableau 5.

Le **charbon actif** est le matériau le plus utilisé pour le traitement et la purification de l'eau^[63]. Il est également parmi les plus anciens puisqu'il a été utilisé par les Egyptiens à l'antiquité. Ceci souligne sa facilité de préparation et la robustesse de son application. Aujourd'hui, il est utilisé dans de nombreux secteurs d'activités pour ses propriétés de rétention

de nombreux composés organiques principalement mais également de métaux toxiques comme le cadmium ou le chrome pour ne citer qu'eux^[46,68]. Son mode de préparation et sa structure microporeuse seront détaillés dans la partie IV.4 du chapitre III. La présence à la surface de groupements carboxyles, carbonyles et hydroxyles permet la mise en place d'interactions électrostatiques avec les solutés à extraire. Certains charbons actifs présentent des capacités extrêmement élevées vis-à-vis du Cd(II) et du Pb(II) pouvant atteindre respectivement 1,48 et 2,41 mmol.g⁻¹ pour un charbon actif particulier produit dans une raffinerie de pétrole^[69]. Cependant, les charbons actifs granulaires commerciaux classiques présentent plutôt des capacités de 0,10-0,15 mmol.g⁻¹ pour les métaux en solution^[69] et sont donc surtout employés dans le traitement d'effluents chargés en composés organiques.

Les **silices greffées** sont considérées comme des matériaux sorbants de référence et représentent 90 % du marché des colonnes d'extraction chromatographique. Selon le type de greffons utilisés, il est possible de distinguer 4 sortes de silices : les silices dites en « phase normale » pour l'extraction de molécules polaires, celles dites en « phase inverse » pour les molécules apolaires, les « échangeuses d'ions » pour les composés ioniques, et les « silices mixtes » pour des extractions très sélectives^[70]. Leur grande adaptabilité liée à la possibilité de changer le greffon leur permet d'être applicables sur une large gamme de composés à extraire et de présenter des capacités de l'ordre de 0,20 mmol.g⁻¹ en métal^[71]. Il est également possible d'utiliser la silice sans greffon pour l'extraction de métaux bien que les capacités soient bien moins intéressantes (de l'ordre de 0,01 mmol.g⁻¹)^[71].

Les **zéolithes** quant à elles sont en fait des cristaux microporeux d'aluminosilicates hydratés. Leur caractère cristallin leur permet d'avoir des pores bien organisés et identiques. Elles ont la capacité d'être utilisées comme tamis moléculaires, c'est-à-dire qu'elles ont la faculté d'emprisonner sélectivement les molécules les plus petites afin de les isoler du reste du mélange. De plus, leur caractère hydrophile ou hydrophobe est variable d'un type de zéolithe à l'autre, tout comme leur capacité d'échange cationique^[63]. Ainsi, selon leur taille de pores et leurs propriétés physico-chimiques, il est possible d'utiliser des zéolithes dans le traitement d'effluents liquides ou gazeux afin d'en extraire l'eau, le solvant ou une famille de molécules en particulier. L'ensemble de ces propriétés rend les zéolithes particulièrement intéressantes pour une large gamme d'applications dans le traitement d'effluents, qu'ils soient liquides ou gazeux et pollués par des métaux ou des organiques^[44]. Leur capacité pour l'extraction de cations métalliques se situe généralement aux alentours de 1 mmol.g⁻¹^[72,73].

Les **polymères organiques**, ou résines, comme par exemple le polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), présentent des stabilités chimiques très grandes, notamment vis-à-vis des conditions d'acido-basicité et disposent de capacités élevées^[70]. Par exemple, un polymère organique poreux élaboré en 2017 présente une capacité de 6 mmol.g⁻¹ pour Hg(II)^[74]. En revanche, ils sont peu sélectifs. Dernièrement, les polymères à empreintes moléculaires (PEM) ont connu un développement prononcé par leur capacité à reproduire les processus de reconnaissance spécifique observés dans la nature^[75]. Les polymères sont surtout utilisés pour l'extraction de composés organiques.

Les **Metal-Organic Frameworks (MOFs)**, sont des matériaux hybrides avancés, composés d'un métal, ou d'un cluster de métal, coordonné à des ligands organiques. Ils disposent d'une structure cristalline et font preuve d'une porosité et d'une aire spécifique très élevées qui proviennent de l'espacement entre les ligands de coordination^[76]. Ils présentent également des capacités d'environ 1 mmol.g⁻¹ pour les métaux^[77].

Tableau 5 : Comparaison de différents matériaux extractants répandus.

	Aire spécifique	Porosité	Gamme de pH	Sélectivité	Organiques	Métaux	Capacité (mmol.g ⁻¹)	Prix	Régénération
Charbon actif	++	μporeux	large	--	++	-	0,15	+	+
Silice	+	méso	moyenne	+	++	-	0,20	++	++
Zéolithes	++	μporeux	moyenne	++	++	++	1	-	++
Polymères	-	macro	large	-	+	+	6*	+	++
MOFs	+++	μporeux	étroite	+	-	++	1	+++	++

**dans un cas très particulier*

Bien que tous ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, les seuls qui sont actuellement utilisés de manière concrète pour le traitement des eaux sont les charbons actifs et les résines polymères échangeuses d'ions. L'inconvénient principal du charbon actif est sa provenance géographique et la matière première utilisée pour sa production. En effet, 43 % de sa production est assurée par la Chine et donc son importation a un impact carbone élevé^[78]. Par ailleurs, les principales matières premières sont la houille, le bois voire la lignite issus de matériaux fossiles non renouvelables^[79]. Les résines polymériques quant à elles peuvent être soit efficaces pour l'extraction de métaux (résines chélatantes), soit pour l'extraction de composés organiques (résines adsorbantes ou scavenger) mais pas les deux simultanément et leur mise en œuvre à l'échelle industrielle nécessite des connaissances poussées de la résine et de l'effluent^[44].

Une nouvelle catégorie de matériaux sorbants émergents a fait son apparition et commence peu à peu à trouver sa place. Il s'agit des **biochars**, ou de charbons bio-sourcés, issus de la pyrolyse de biomasse. Ces biochars, bien que majoritairement utilisés pour l'amendement des sols^[80], peuvent faire preuve d'efficacité pour le traitement de l'eau, que ce soit pour retirer des composés organiques^[81] ou des métaux lourds^[82]. Un biochar peut également être utilisé comme précurseur pour produire du charbon actif par une étape d'activation physique ou chimique. Les différences majeures entre un biochar et un charbon actif sont leur aire spécifique et leur densité de groupements réactifs type -OH ou -COOH, toutes deux plus élevées dans le cas du charbon actif. Selon les conditions d'atmosphère et de température du traitement thermique appliqué à la balle de riz, la cendre obtenue peut correspondre à un biochar.

II.6. La cendre de balle de riz en tant que matériau extractant

Divers travaux ont été menés depuis le début des années 1990^[83] afin de démontrer la possibilité d'utiliser en tant que décontaminant de la cendre de balle de riz au sens large, issue de traitements thermiques divers. Cependant, ce n'est qu'au début des années 2000 que la cendre de balle de riz a pris de l'importance dans le milieu de l'extraction en phase solide. C'est ainsi qu'en 2004, la compagnie indienne TATA Chemicals mit sur le marché indien un purificateur d'eau à base de cendre de balle de riz appelé « Sujal »^[84,85]. Ce dispositif fut notamment déployé lors du tsunami dévastateur qui eut lieu la même année au large des côtes du Sri Lanka. Toutefois, cette technologie bien qu'innovante n'en demeurerait pas moins assez limitée quant à son efficacité pour traiter, entre autres choses, les micro-organismes nocifs pour l'être humain. C'est en 2009 que l'entreprise finalisa 30 ans de recherche par la mise au point de « TATA Swatch »^[86], un purificateur d'eau similaire à Sujal mais rendu totalement efficace par l'ajout de nanoparticules d'argent^[87] permettant la destruction des micro-organismes^[84] et, ainsi, de répondre aux normes de potabilisation de l'eau.

II.6.a. Extraction de métaux

De nombreuses études ont été menées sur l'application de la cendre de balle de riz dans le domaine du traitement des eaux polluées par des métaux lourds. Les principaux résultats de quelques-unes de ces études sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Récapitulatif des tests d'extraction de métaux déjà menés dans la littérature.

Origine de la balle de riz	Préparation de la cendre	Métal	pH	m/V (g.L ⁻¹) (S/V (10 ³ m ⁻¹))	Capacité (mmol.g ⁻¹)	Réf.
Inde	300°C sous air	Au (I)	-	5 (100)	0,11	[15]
Inde	Inconnue	Cd (II)	6	10 (360)	0,10	[39]
Inde	Inconnue	Cd (II)	-	10 (-)	0,29	[88]
Egypte	Inconnue	Cd (II)	6	10 (-)	0,06	[89]
Inde	Inconnue	Cr (VI)	3	10 (580)	0,49	[90]
Pakistan	750°C sous air	Cr (VI)	7,2	1 (-)	0,42	[91]
Inde	300°C sous air	Cu (II)	3	4 (80)	0,10	[14]
Inde	500°C sous air	Cu (II)	6	4 (164)	0,25	[14]
Inde	Inconnue	Cu (II)	-	10 (-)	1,64	[88]
Pakistan	750°C sous air	Cu (II)	7,2	10 (-)	0,17	[92]
Brésil	500°C sous air	Cu (II)	4,5	Sur colonne	0,07	[93]
Inde	Inconnue	Hg (II)	5,5	Sur colonne	0,61	[94]
Chine	acide + 700°C	Hg (II)	5,8	2 (622)	0,02	[40]
Egypte	Inconnue	Hg (II)	6	10 (-)	0,02	[89]
Inde	Inconnue	Ni (II)	6	10 (360)	0,24	[39]
Chine	acide + 700°C	Pb (II)	5,8	2 (622)	0,05	[40]
Chine	rincée + 500°C	Pb (II)	4,2	3 (144)	1	[95]
Inde	Inconnue	Pb (II)	-	10 (-)	0,09	[88]
Inde	Inconnue	Pb (II)	5	20 (1160)	0,44	[96]
Brésil	500°C sous air	Pb (II)	4	Sur colonne	0,06	[93]
Inde	Inconnue	Zn (II)	6	10 (360)	0,27	[39]
Inde	Inconnue	Zn (II)	5	10 (580)	0,22	[97]
Inde	Inconnue	Zn (II)	-	10 (-)	0,62	[88]
Egypte	Inconnue	Zn (II)	6	10 (-)	0,15	[89]
Egypte	Inconnue	Cd (II) / Hg (II)	6	10 (-)	0,02 / 0,01	[89]
Inde	Inconnue	Cd (II) / Ni (II)	6	10 (360)	0,02 / 0,07	[98]
Inde	Inconnue	Cd (II) / Zn (II)	6	10 (360)	0,02 / 0,03	[99]
Egypte	Inconnue	Cd (II) / Zn (II)	6	10 (-)	0,02 / 0,05	[89]
Egypte	Inconnue	Zn (II) / Hg (II)	6	10 (-)	0,06 / 0,01	[89]
Egypte	Inconnue	Zn (II) / Cd (II) / Hg (II)	6	10 (-)	0,05 / 0,02 / 0,01	[89]

Il est extrêmement délicat de conclure sur ces résultats du fait du manque d'informations quant à l'aire spécifique et/ou au mode de préparation de certains matériaux. Les expériences d'extraction sont rarement réalisées dans des conditions comparables. Cependant, l'impact du pH sur la capacité d'extraction des métaux est régulièrement souligné, tout comme son augmentation au cours du processus d'extraction. De plus, la majorité des auteurs s'accordent sur le fait que le potentiel d'application des dérivés de la balle de riz dans le domaine de la dépollution des métaux est réel du fait de son efficacité souvent supérieure à celle des charbons actifs (0,10-0,15 mmol.g⁻¹) et parfois dépassant même celles des zéolithes ou des MOFs. Cependant, l'atout principal de la balle de riz réside dans son origine agricole et sa production bon marché.

II.6.b. Extraction de composés organiques

De manière similaire à l'extraction des métaux, des études ont été menées sur l'application de la cendre de balle de riz dans le domaine du traitement des eaux polluées par des composés organiques. Les principaux résultats de quelques-unes de ces études sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif des tests d'extraction de composés organiques déjà menés dans la littérature.

Origine de la balle de riz	Préparation RHA	Composé	pH	m/V (g.L ⁻¹) (S/V (10 ³ m ⁻¹))	Capacité (mmol.g ⁻¹)	Réf.
Kenya	Inconnue	2-chlorophénol	7	- (-)	0,002	[100]
Inde	500°C, 2 h	Bleu de méthylène	6,4	2 (200)	2,16	[101]
Inde	Inconnue	Carmin d'indigo	5,4	10 (360)	0,06	[102]
Etats-Unis	Cendre + 500°C 10h + acide 5h	Lutéine		10 (-)	0,001	[83]
Kenya	Inconnue	Phénol	7	- (-)	0,15	[100]
Iran	400°C, 3 h	Phénol	7	3 (150)	0,006	[17]
Iran	300, 400 ou 500°C, 2 h	Phénol	5	10 (200)	0,01	[103]
Inde	Inconnue	Picoline	6,3	20 (1300)	0,17	[104]
Inde	Inconnue	Pyridine	6,3	50 (3250)	0,15	[105]
Kenya	Inconnue	Résorcinol	7	- (-)	0,08	[100]
Taiwan	Acide 100°C + 600°C, 4h	Rouge congo	-	- (-)	0,25	[106]
Inde	Inconnue	Vert brillant	3	6 (216)	0,05	[107]

De manière étonnante, la plupart des cendres utilisées dans ces études ne disposent pas d'un taux de carbone très élevé. Encore une fois, la diversité des traitements effectués sur la balle de riz et des conditions expérimentales lors des tests d'extraction rendent la comparaison des résultats délicate mais l'efficacité de la cendre de balle de riz pour l'extraction de composés organiques présents en milieu aqueux semble être confirmée car comparable à celle du charbon actif.

Les nombreux résultats de la littérature montrent que la cendre de balle de riz présente des propriétés de rétention des métaux et des composés organiques intéressantes mais très variables d'une étude à l'autre. Ces variations sont notamment dues à des conditions de traitements thermiques souvent différentes et une balle de riz qui peut varier selon son origine et son mode de production. Malgré la recherche bibliographique réalisée, aucune étude sur l'utilisation de la cendre de balle de riz provenant de Camargue n'a été trouvée. Or, comme stipulé précédemment, chaque région de riziculture produit une balle de riz unique, il serait donc intéressant d'étudier une balle produite sur le territoire français dans une optique de valorisation de cette dernière.

III. Orientation de la thèse par rapport à l'état de l'art

La balle de riz est donc un matériau naturel et abondant issu de la culture du riz. Elle a été largement étudiée à travers le monde (Inde, Chine, Égypte, Brésil, Kenya, etc.) et a d'ores et déjà trouvé quelques débouchés intéressants dans divers secteurs. Toutefois, c'est dans le domaine du traitement des eaux usées ou polluées que le plus d'espoir peut être placé. Chaque région de riziculture produisant une balle de riz unique, chaque étude réalisée sur une nouvelle balle avec un nouveau protocole mène à des résultats différents. Cette unicité induit un intérêt prononcé à l'étude de la balle de riz de Camargue dans le but de valoriser cette ressource.

« Durant les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, la totalité des tests ont été réalisés avec de la balle de riz provenant de Camargue. »

Par rapport à l'état de l'art, il apparaît nécessaire d'apporter une compréhension plus fine et plus complète de la structure et de la morphologie des cendres de balle de riz de Camargue. Il est notamment important de déterminer l'impact de la présence de carbone sur la microstructure de la silice lors de la pyrolyse de la balle de riz. Ces efforts de compréhension seront le sujet du chapitre III.

De plus, pour démontrer sa possible application technologique pour le traitement de l'eau, il est essentiel de tester l'efficacité des matériaux élaborés à partir de balle de riz de Camargue dans le traitement d'eaux industrielles et d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes de sorption associés. Pour ce faire, des tests de sorption ont été réalisés et seront présentés dans le chapitre IV. Ces tests ont été réalisés sur des solutions aqueuses modèles contenant des métaux lourds ou des composés organiques.

Références bibliographiques du chapitre I

1. Courtois B, *Une brève histoire de l'amélioration génétique du riz.* (2007).
2. "Food and Agriculture Organization of the United Nations : FAOSTAT."(2018). Retrieved 09/09/2020, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.
3. "Ricepedia." Retrieved 28/05/2018, from <http://ricepedia.org/index.php/france>.
4. "histoire-fr." Retrieved 08/06/2018, from http://www.histoire-fr.com/mensonges_histoire_riz_camargue.htm#_ftn3.
5. "Fortibran." Retrieved 15/12/2017, from http://www.fortivia-nature.fr/fortibran_son_de_riz_stabilise.html.
6. "Mars foodservice." Retrieved 09/06/2018, from <https://mars-foodservice.ch/de/unsere-expertise/das-parboiling-verfahren/>.
7. Foo KY and Hameed BH, *Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste.* Advances in Colloid and Interface Science, 152(1) (2009), 39-47.
8. Chen Z, Xu Y and Shivkumar S, *Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk.* Journal of the Science of Food and Agriculture, 98(3) (2018), 1061-1070.
9. Park B-D, Wi SG, Lee KH, Singh AP, Yoon T-H and Kim YS, *Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques.* Biomass and Bioenergy, 25(3) (2003), 319-327.
10. Currie HA and Perry CC, *Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies.* J Annals of botany, 100(7) (2007), 1383-1389.
11. Eletsii PM, Yakovlev VA, Fenelonov VB and Parmon VN, *Texture and adsorptive properties of microporous amorphous carbon materials prepared by the chemical activation of carbonized high-ash biomass.* Kinetics and Catalysis, 49(5) (2008), 708-719.
12. Eletsii PM, Yakovlev VA, Kaichev VV, Yazykov NA and Parmon VN, *Texture and surface properties of carbon-silica nanocomposite materials prepared by the carbonization of high-ash vegetable raw materials in a fluidized catalyst bed.* Kinetics and Catalysis, 49(3) (2008), 460-460.
13. Genieva SD, Turmanova SC, Dimitrova AS and Vlaev LT, *Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 93(2) (2008), 387.
14. Nakbanpote W, Goodman BA and Thiravetyan P, *Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 304(1) (2007), 7-13.
15. Nakbanpote W, Thiravetyan P and Kalambaheti C, *Preconcentration of gold by rice husk ash.* Minerals Engineering, 13(4) (2000), 391-400.
16. Ye H, Zhu Q and Du D, *Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk.* Bioresource Technology, 101(14) (2010), 5175-5179.
17. Mahvi A, Maleki A and Eslami A, *Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems.* American Journal of Applied Sciences, 1(4) (2004), 321-326.

18. Jauberthie R, Rendell F, Tamba S and Cisse I, *Origin of the pozzolanic effect of rice husks*. Construction and Building Materials, 14(8) (2000), 419-423.
19. Patel M, Karera A and Prasanna P, *Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk*. Journal of Materials Science, 22(7) (1987), 2457-2464.
20. Fromm J, *Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition*. Tree Physiology, 30(9) (2010), 1140-1147.
21. Tan Z, Liu L, Zhang L and Huang Q, *Mechanistic study of the influence of pyrolysis conditions on potassium speciation in biochar "preparation-application" process*. Science of The Total Environment, 599-600 (2017), 207-216.
22. Kapur T, Kandpal TC and Garg HP, *Electricity generation from rice husk in Indian rice mills: Potential and financial viability*. Biomass and Bioenergy, 10(5) (1996), 393-403.
23. Lin KS, Wang HP, Lin CJ and Juch C-I, *A process development for gasification of rice husk*. Fuel Processing Technology, 55(3) (1998), 185-192.
24. Wu CZ, Huang H, Zheng SP and Yin XL, *An economic analysis of biomass gasification and power generation in China*. Bioresource Technology, 83(1) (2002), 65-70.
25. Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH and Zheng C, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 86(12) (2007), 1781-1788.
26. Mansaray KG and Ghaly AE, *Thermogravimetric Analysis of Rice Husks in an Air Atmosphere*. Energy Sources, 20(7) (1998), 653-663.
27. Mansaray KG and Ghaly AE, *Thermal Degradation of Rice Husks in an Oxygen Atmosphere*. Energy Sources, 21(5) (1999), 453-466.
28. Mansaray KG and Ghaly AE, *Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere*. Bioresource Technology, 65(1) (1998), 13-20.
29. Liou T-H, *Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk*. Carbon, 42(4) (2004), 785-794.
30. Lin J, Siddiqui JA and Ottenbrite RM, *Surface modification of inorganic oxide particles with silane coupling agent and organic dyes*. Polymers for Advanced Technologies, 12(5) (2001), 285-292.
31. Ghaly AE and Mansaray KG, *Comparative Study on the Thermal Degradation of Rice Husks in Various Atmospheres AU*. Energy Sources, 21(10) (1999), 867-881.
32. Shinohara Y and Kohyama N, *Quantitative Analysis of Tridymite and Cristobalite Crystallized in Rice Husk Ash by Heating*. INDUSTRIAL HEALTH, 42(2) (2004), 277-285.
33. Mansaray KG and Ghaly AE, *Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis*. Biomass and Bioenergy, 17(1) (1999), 19-31.
34. Liou T-H, Chang F-W and Lo J-J, *Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(3) (1997), 568-573.
35. Krishnarao RV, Subrahmanyam J and Jagadish Kumar T, *Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash*. Journal of the European Ceramic Society, 21(1) (2001), 99-104.

36. Simmons L, Lowden L and Ehlert T, *A mass spectrometric study of potassium carbonate and potassium oxide*. J The Journal of Physical Chemistry, 81(8) (1977), 706-709.
37. Sun L and Gong K, *Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40(25) (2001), 5861-5877.
38. Liou T-H and Chang F-W, *The Nitridation Kinetics of Pyrolyzed Rice Husk*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35(10) (1996), 3375-3383.
39. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA*. Journal of Hazardous Materials, 134(1) (2006), 257-267.
40. Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S and Shoya M, *Adsorption of lead and mercury by rice husk ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 278(1) (2004), 1-8.
41. Rouquerol F, Rouquerol J, Beurroies I, Llewellyn P and Denoyel R, *Texture des matériaux divisés Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux*. Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles, base documentaire : TIB534DUO(ref. article : p1050) (2017).
42. Chandrasekhar S, Satyanarayana KG, Pramada PN, Raghavan P and Gupta TN, *Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview*. Journal of Materials Science, 38(15) (2003), 3159-3168.
43. Della VP, Kühn I and Hotza D, *Rice husk ash as an alternate source for active silica production*. Materials Letters, 57(4) (2002), 818-821.
44. "Memento dergremont de SUEZ."(Novembre 2019). Retrieved 28/01/2020, from <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau>.
45. Boeglin J-C, *Lutte contre la pollution de l'eau Inventaire des traitements*. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels, base documentaire : TIB447DUO(ref. article : g1250) (1999).
46. Andres Y, Faur-Brasquet C, Gérente C and Le Cloirec P, *Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau*. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels, base documentaire : TIB447DUO(ref. article : w8000) (2007).
47. Bratby J, *Coagulation and flocculation*. Uplands: Croydon, England, (1980).
48. Boeglin J-C, *Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble*. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels, base documentaire : TIB447DUO(ref. article : g1270) (2002).
49. Boeglin J-C, *Traitements physico-chimiques de la pollution soluble*. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels, base documentaire : TIB447DUO(ref. article : g1271) (2002).
50. Guibelin É, *Caractéristiques et traitements des boues d'épuration*. Techniques de l'ingénieur Eaux industrielles, base documentaire : TIB438DUO(ref. article : g1450) (2014).
51. Guibelin É, *Élimination finale des boues d'épuration*. Techniques de l'ingénieur Eaux industrielles, base documentaire : TIB438DUO(ref. article : g1451) (2014).

52. Blazy P, Jdid E-A and Bersillon J-L, *Décantation Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : séparation de phases, décantation et filtration, base documentaire : TIB484DUO(ref. article : j3450) (1999).
53. Blazy P and Jdid E-A, *Flottation Mécanismes et réactifs*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : tri et traitement des liquides et des solides, base documentaire : TIB446DUO(ref. article : j3350) (2000).
54. Sylvie B and Pierre M, *Oxydation et réduction appliquées au traitement d'eau Oxygène, chlore et dérivés*. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, base documentaire : TIB318DUO(ref. article : w2701) (2008).
55. Mousset E and Diamand A, *Traitement des eaux par procédés d'oxydation avancée Oxydation anodique*. Techniques de l'ingénieur Gestion de l'eau par les industriels,(ref. article : j3952) (2019).
56. Sylvie B and Pierre M, *Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau Ozone – Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs*. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, base documentaire : TIB318DUO(ref. article : w2702) (2010).
57. Leclerc D and Baluais G, *Filtration Aspects généraux*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : séparation de phases, décantation et filtration, base documentaire : TIB484DUO(ref. article : j3499) (1997).
58. Remigy J-C and Desclaux S, *Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules*. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, base documentaire : TIB318DUO(ref. article : w4090) (2007).
59. Aïmar P, Bacchin P and Maurel A, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : techniques séparatives sur membranes, base documentaire : TIB331DUO(ref. article : j2789) (2010).
60. Sposito G (1987). Distinguishing Adsorption from Surface Precipitation. Geochemical Processes at Mineral Surfaces, American Chemical Society. **323**: 217-228.
61. Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T and Mbonimpa M, *Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels*. VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement, 7(2) (2006).
62. Manceau A, Marcus MA and Tamura N, *Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 49(1) (2002), 341-428.
63. Sun L-M, Meunier F, Brodu N and Manero M-H, *Adsorption Aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, base documentaire : TIB332DUO(ref. article : j2730) (2016).
64. Stack AG, Fernandez-Martinez A, Allard LF, Bañuelos JL, Rother G, Anovitz LM, Cole DR and Waychunas GA, *Pore-Size-Dependent Calcium Carbonate Precipitation Controlled by Surface Chemistry*. Environmental Science & Technology, 48(11) (2014), 6177-6183.
65. Stipp SL, Hochella MF, Parks GA and Leckie JO, *Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(5) (1992), 1941-1954.

66. Tansel B, *Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects*. Separation and purification technology, 86 (2012), 119-126.
67. De Dardel F, *Échange d'ions Principes de base*. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide, base documentaire : TIB332DUO(ref. article : j2783) (2015).
68. Bansal RC and Goyal M (2005). Activated carbon adsorption, CRC press.
69. Wong S, Ngadi N, Inuwa IM and Hassan O, *Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review*. Journal of Cleaner Production, 175 (2018), 361-375.
70. Humbert L (2010). Extraction en phase solide (SPE): théorie et applications. Annales de Toxicologie Analytique, EDP Sciences.
71. Heidari A, Younesi H and Mehraban Z, *Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica*. Chemical Engineering Journal, 153(1) (2009), 70-79.
72. Wang S and Peng Y, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 156(1) (2010), 11-24.
73. Koshy N and Singh DN, *Fly ash zeolites for water treatment applications*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(2) (2016), 1460-1472.
74. Aguila B, Sun Q, Perman JA, Earl LD, Abney CW, Elzein R, Schlaf R and Ma S, *Efficient Mercury Capture Using Functionalized Porous Organic Polymer*. Advanced Materials, 29(31) (2017), 1700665.
75. Hugon-Chapuis F and Pichon V (2007). Polymères à empreintes moléculaires pour l'extraction sélective de composés de milieux biologiques. Annales de Toxicologie Analytique, EDP Sciences.
76. Gangu KK, Maddila S, Mukkamala SB and Jonnalagadda SB, *A review on contemporary Metal–Organic Framework materials*. Inorganica Chimica Acta, 446 (2016), 61-74.
77. Rego RM, Kuriya G, Kurkuri MD and Kigga M, *MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends*. Journal of Hazardous Materials, (2020), 123605.
78. "L'élémentarium." Retrieved 13/02/2020, from <https://www.lelementarium.fr/product/charbon-actif/>.
79. Lu J, *Etude comparative sur les charbons actifs*. (2005).
80. Verheijen F, Jeffery S, Bastos A, Van der Velde M and Diafas I, *Biochar application to soils. A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions*. EUR, 24099 (2010), 162.
81. Inyang M and Dickenson E, *The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review*. Chemosphere, 134 (2015), 232-240.
82. Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Pullammanappallil P, Ok YS and Cao X, *A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 46(4) (2016), 406-433.
83. Proctor A and Palaniappan S, *Soy oil lutein adsorption by rice hull ash*. Journal of the American Oil Chemists Society, 66(11) (1989), 1618-1621.

84. Ganesh K (2013). The Power of Purpose in Life : Success Stories of Ordinary People with Extra Ordinary Dreams.
85. Anurag S, Arjun A and Sanjay M (2015). Innovation Strategy for Enterprises in Emerging Economies : Case Studies for the Digital Age.
86. "TATA Swatch."Chemicals T (2020). Retrieved 16/02/2020, from <https://tataswach.com/pages/non-electric-purifier>.
87. Kalyan K and Malhotra CP, TATAChemicals (2008), A composition for treatment of water Application,Number
88. Kaur S, Walia T and Mahajan R, *Comparative studies of zinc, cadmium, lead and copper on economically viable adsorbents.* Journal of Environmental engineering and Science, 7(1) (2008), 83-90.
89. El-Said A, Badawy N and Garamon S, *Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions onto Rice Husk Ash Low Cost Adsorbent.* Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 8(1) (2018).
90. Bhattacharya AK, Naiya TK, Mandal SN and Das SK, *Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents.* Chemical Engineering Journal, 137(3) (2008), 529-541.
91. Naeem S, Zafar U, Arifa A and Asma I (2009). Adsorption studies of Cr (VI) on rice husk ash (RHA).
92. Naeem S, Zahra N and Zafar U (2011). Adsorption Studies of Copper on Rice Husk Ash (RHA).
93. Vieira MGA, Almeida Neto AFd, Silva MGCd, Carneiro CN and Melo Filho AA, *Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (2014), 519-529.
94. Tiwari D, Singh D and Saksena D, *Hg (II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash.* Journal of Environmental Engineering, 121(6) (1995), 479-481.
95. Wang L-H and Lin C-I, *Adsorption of Lead(II) Ion from Aqueous Solution Using Rice Hull Ash.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(14) (2008), 4891-4897.
96. Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S and Das SK, *The sorption of lead(II) ions on rice husk ash.* Journal of Hazardous Materials, 163(2) (2009), 1254-1264.
97. Bhattacharya A, Mandal S and Das S, *Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents.* Chemical Engineering Journal, 123(1-2) (2006), 43-51.
98. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(1) (2009), 370-379.
99. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 312(2) (2008), 172-184.
100. Mbui DN, Shiundu PM, Ndonge RM and Kamau GN, *Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin.* Journal of Environmental Monitoring, 4(6) (2002), 978-984.

101. Chandrasekhar S and Pramada P, *Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature*. Adsorption, 12(1) (2006), 27.
102. Lakshmi UR, Srivastava VC, Mall ID and Lataye DH, *Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye*. Journal of Environmental Management, 90(2) (2009), 710-720.
103. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B and Khazaei Z, *Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon*. Pak J Biol Sci, 9(10) (2006), 1905-1910.
104. Lataye DH, Mishra IM and Mall ID, *Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: equilibrium and thermodynamic study*. Chemical Engineering Journal, 147(2-3) (2009), 139-149.
105. Lataye DH, Mishra IM and Mall ID, *Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects*. Journal of Hazardous Materials, 154(1) (2008), 858-870.
106. Chou K-S, Tsai J-C and Lo C-T, *The adsorption of Congo red and vacuum pump oil by rice hull ash*. Bioresource Technology, 78(2) (2001), 217-219.
107. Mane VS, Deo Mall I and Chandra Srivastava V, *Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash*. Journal of Environmental Management, 84(4) (2007), 390-400.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Table des matières du chapitre II

Table des matières du chapitre II	57
Table des figures du chapitre II	58
Table des tableaux du chapitre II	58
I. Balle de riz et cendres de balle de riz	59
I.1. Balle de riz brute (RRH)	59
I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide (TRH)	59
I.3. Cendres de balle de riz	59
II. Tests d'extraction	60
II.1. Préparation des solutions	60
II.2. Procédure	60
II.3. Analyses (FX-ICP).....	60
III. Analyses	60
III.1. Analyses préliminaires	60
III.1.a. Adsorption-désorption de gaz	60
III.1.b. Analyses thermogravimétriques (ATG).....	66
III.2. Analyses élémentaires	67
III.2.a. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX).....	67
III.2.b. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) ..	69
III.3. Microscopie électronique	70
III.3.a. Microscope électronique à balayage environnemental (EMEB) et EDX	70
III.3.b. Microscope électronique en transmission (MET).....	72
III.4. Diffraction/Diffusion	74
III.4.a. Diffraction des rayons X (DRX)	74
III.4.b. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	75
III.4.c. Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)	79
III.5. Autres techniques de caractérisation	81
III.5.a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).....	81
III.5.b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	82
III.5.c. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN).....	84
Références bibliographiques du chapitre II	85

Table des figures du chapitre II

Figure 1 : Détail d'une isotherme d'adsorption présentant des micropores et des mésopores ^[1]	61
Figure 2 : Classification IUPAC des isothermes ^[1] (a) et des boucles d'hystérésis ^[2] (b) obtenues par adsorption-désorption de diazote à 77 K.	62
Figure 3 : Représentation d'un micropore (a) de la taille du diamètre de la molécule de diazote, (b) d'une taille de 3 fois le diamètre de la molécule de diazote.	64
Figure 4 : Principe de la fluorescence X et présentation des principales transitions énergétiques.....	68
Figure 5 : Schéma de l'appareillage de FX utilisé dans cette étude.....	68
Figure 6 : Schéma de principe d'un MEB.....	71
Figure 7 : Schéma de la poire d'interaction obtenue en MEB.	72
Figure 8 : Schéma de principe d'un MET. Diaphragme en position 1 : détection « bright field » ; Diaphragme en position 2 : détection « dark field ».....	73
Figure 9 : Séquence de préparation d'une lame mince par FIB.	74
Figure 10 : Schéma simplifié de l'appareillage de SAXS utilisé dans cette étude.	76
Figure 11 : Densité de longueur de diffusion neutronique des divers composés étudiés dans ces travaux de thèse.....	80
Figure 12 : (a) La densité du mélange H ₂ O/D ₂ O est similaire à celle de la silice et le contraste entre le carbone et le solvant est visible, (b) la densité du mélange H ₂ O/D ₂ O est similaire à celle du carbone et le contraste entre la silice et le solvant est visible.	80

Table des tableaux du chapitre II

Tableau 1 : Référencement des matériaux élaborés et de leurs conditions de préparation.	59
---	----

I. Balle de riz et cendres de balle de riz

I.1. Balle de riz brute (RRH)

La balle de riz a été récupérée aux Silos de Tourtoulon, un producteur de riz local situé à Arles en Camargue. Cette balle provient d'une seule et même variété de riz cultivée en Camargue, le riz rond non étuvé.

I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide (TRH)

La balle est d'abord rincée à l'eau distillée 3 fois afin de retirer les poussières et autres saletés. Elle est ensuite placée dans un bain d'acide nitrique concentré à 2 mol.L⁻¹ et chauffée à 100 °C pendant 1 h. Après l'avoir laissée refroidir à température ambiante, la balle traitée est rincée à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de rinçage soit revenu au pH de l'eau distillée (≈ 5-6 du fait de la dissolution du CO₂ atmosphérique).

I.3. Cendres de balle de riz

Les cendres ont été obtenues à partir de RRH ou de TRH par calcination respectivement dans un four à moufle Nabertherm P300 ou dans un four tubulaire Nabertherm B180. Lors de l'utilisation du four tubulaire, la balle est placée dans un tube en céramique lui-même placé dans un tube en quartz entre deux autres tubes de céramique remplis de laine de quartz.

La montée en température est effectuée soit sous un flux d'air afin d'éviter tout appauvrissement local en oxygène, soit sous un flux d'argon afin d'appauvrir l'atmosphère en oxygène et ainsi limiter la conversion du carbone en CO₂. La température est élevée à vitesse de 5 °C par minute jusqu'à 700 °C, température maintenue pendant 1 h. La redescente en température s'effectue sans réel contrôle.

Tableau 1 : Référencement des matériaux élaborés et de leurs conditions de préparation.

Type de matériau	Lavage acide	Traitement Thermique (°C)	Gaz	Traitement HF	Références
Balles de riz	-	-	-	-	RRH
Balles de riz	Oui	-	-	-	TRH
Cendres	-	700	Air	-	RRHA-Air
Cendres	Oui	700	Air	-	TRHA-Air
Cendres	-	700	Argon	-	RRHA-Ar
Cendres	Oui	700	Argon	-	TRHA-Ar
Cendres	-	700	Argon	Oui	RRHA-Ar-HF
Cendres	Oui	700	Argon	Oui	TRHA-Ar-HF

II. Tests d'extraction

II.1. Préparation des solutions

Les solutions métalliques ont été réalisées à partir des sels de nitrates pour la plupart des métaux. Les sels ont été pesés environ exactement pour obtenir des solutions à la concentration voulue et solubilisés en fiole jaugée à l'eau milliQ. Les oxydes (Cr et As) ont été solubilisés en milieu basique à l'aide de solution d'hydroxyde de potassium. Les solutions de métaux toxiques (Ni, Cd, Hg, Pb, As et Cr) ont été préparées en boîte-à-gants à des concentrations inférieures à 0,1 %_m avant d'être utilisées pour les tests d'extraction.

II.2. Procédure

Les tests d'extraction ont été menés dans des tubes pour centrifugeuse de 15 mL dans lesquels la masse de matériau (entre 0,1 et 1 g) a préalablement été introduite à 0,1 % près. Le solide est ensuite recouvert de 10 mL de solution contenant le métal ou les métaux étudié(s) aux concentrations voulues (entre 0,5 et 10 mmol.L⁻¹). L'agitation, instaurée immédiatement après la mise en contact, est assurée à l'aide d'un agitateur mélangeur Heidolph Reax 2 réglé sur la vitesse 3 durant 24 h. Le mélange est ensuite prélevé à l'aide d'une seringue de 10 mL puis filtré sur des filtres à seringue PHENEX en acétate de cellulose de 0,45 µm.

II.3. Analyses (FX-ICP)

Les mesures quantitatives avant et après extraction ont principalement été effectuées par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) par mesure directe. Des gammes étalons ont été enregistrées pour tous les éléments mesurés avec une méthode interne sur une plage allant de 0 à 10 mmol.L⁻¹. La fiabilité des résultats a été confirmée par mesures de spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Les conditions opératoires ainsi que les appareillages utilisés seront indiqués plus loin dans ce chapitre.

III. Analyses

III.1. Analyses préliminaires

III.1.a. Adsorption-désorption de gaz

Le but de cette analyse est de déterminer l'aire spécifique développée par un matériau ainsi que d'obtenir des informations sur le type et le volume de sa porosité.

III.1.a.i. Principe^[1,2]

Lors d'une mesure d'adsorption-désorption de gaz, un gaz, généralement de l'azote, est introduit progressivement à température constante, généralement sa température de liquéfaction sous pression atmosphérique, dans une cellule contenant l'échantillon à analyser et préalablement tirée sous vide. La molécule du gaz utilisé est appelée « molécule sonde ». L'introduction est réalisée par palier et entre chaque ajout de gaz, un temps d'équilibre est observé afin de permettre au gaz de s'adsorber sur le solide. Ainsi, il est possible, en connaissant la quantité de gaz introduite et en mesurant la pression relative d'équilibre (P/P_0), de déterminer la quantité de gaz adsorbée à la surface du solide. L'ensemble des points mesurés de cette manière compose une isotherme d'adsorption. Une fois la pression de vapeur saturante atteinte (soit $P/P_0 = 1$), le gaz est retiré progressivement de la cellule en tirant sous vide et en mesurant à nouveau P/P_0 , il est possible de déterminer la quantité restante sur le solide. L'ensemble des points mesurés de cette manière compose une isotherme de désorption et les deux isothermes cumulées forment une isotherme d'adsorption-désorption. Par ailleurs, il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la celle d'adsorption.

Dans un premier temps, l'analyse de la forme d'une isotherme apporte déjà son lot d'informations (Figure 1).

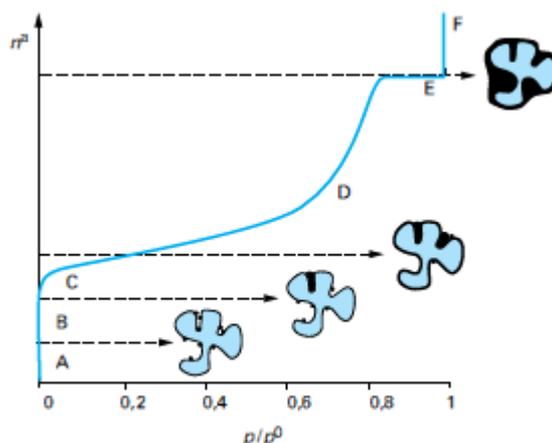


Figure 1 : Détail d'une isotherme d'adsorption présentant des micropores et des mésopores^[1].

Plus l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbable est forte, plus la pression relative d'équilibre à laquelle l'adsorption s'effectue est faible. Ainsi, aux valeurs faibles de P/P_0 , ce sont les sites les plus actifs, quels qu'ils soient, qui vont capter les premières molécules de gaz introduites (A). Par la suite, ce sont les micropores qui se remplissent les premiers (B), puis une couche monomoléculaire se forme et recouvre l'intégralité de la surface du solide (C). Lorsque la monocouche est formée, les molécules de gaz viennent s'adsorber aux molécules déjà présentes à la surface du solide et la couche s'épaissit progressivement et devient une couche

multimoléculaire (D). Une augmentation plus rapide de l'adsorption peut éventuellement être observée lors de la présence de condensation capillaire dans les mésopores. Ce phénomène signifie que le gaz se condense à une pression de vapeur inférieure à sa pression de vapeur saturante. Enfin, lorsque les pores sont tous remplis de molécules de gaz condensé, un palier peut être observé, significatif d'une saturation de la surface (E).

Selon la forme de l'isotherme et éventuellement de la boucle d'hystérésis obtenue à la désorption, une classification a été établie et est présentée sur la Figure 2.

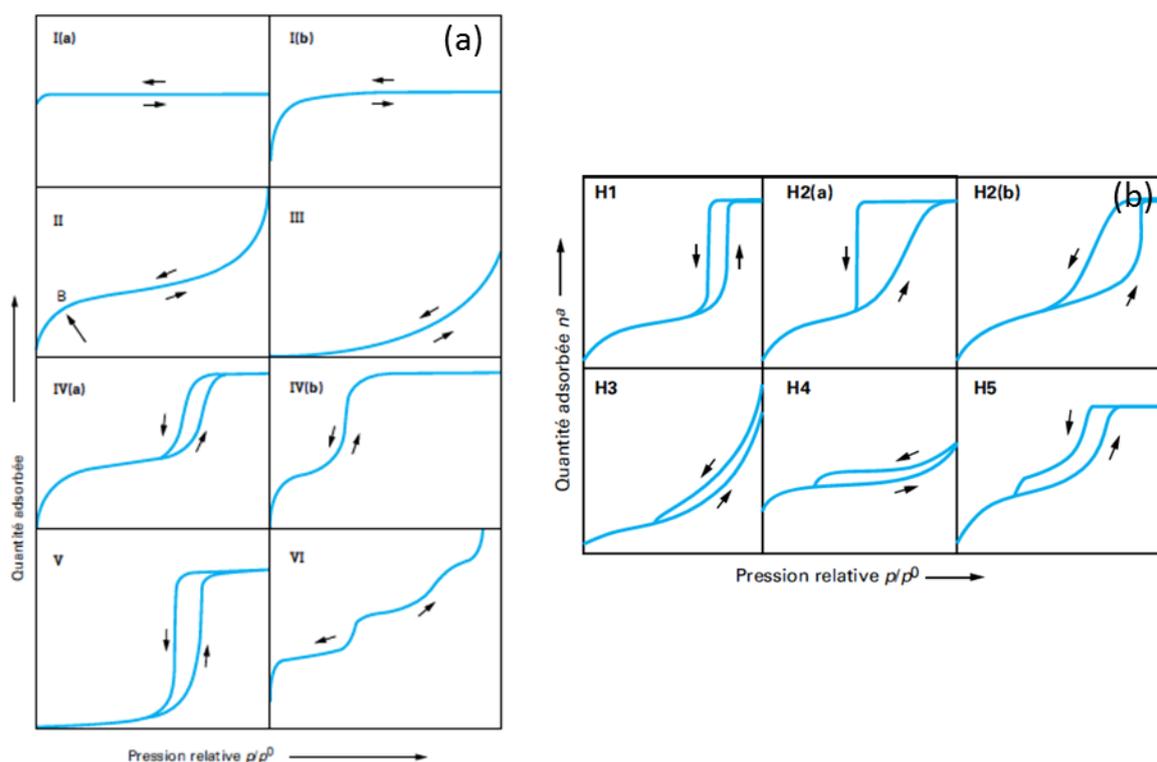


Figure 2 : Classification IUPAC des isothermes^[1] (a) et des boucles d'hystérésis^[2] (b) obtenues par adsorption-désorption de diazote à 77 K.

Selon cette nomenclature^[2], chaque isotherme peut être rattachée à un type standard de matériaux. Par exemple, les isothermes de type I sont caractéristiques de matériaux microporeux avec des pores de largeur inférieure à 1 nm (type I(a)) ou avec des largeurs présentant une distribution plus large (type I (b)). Les isothermes de type II sont, quant à elles, caractéristiques de matériaux macroporeux ou non-poreux à la surface desquels une adsorption multimoléculaire prend place. Enfin, les isothermes de type IV sont obtenues dans le cas de matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Dans la plupart des cas, cette condensation capillaire donne lieu à une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption (type IV(a)). Toutefois, lorsque les mésopores présentent une largeur inférieure à une valeur critique, cette hystérésis n'est pas observée (type IV(b)). Les types III, V et VI sont

beaucoup plus exotiques et correspondent à des phénomènes spécifiques. Cette classification n'a été réalisée qu'avec des matériaux parfaitement définis et homogènes. En pratique, les adsorbants sont souvent plus complexes et composés de pores de tailles différentes, les isothermes obtenues sont donc généralement de type composite et leur interprétation sujette à caution. De la même manière, bien que les boucles d'hystérésis soient également classées, il ne s'agit que d'un guide général plus que d'une vérité absolue. Ainsi, les boucles de types H₁ et H₂, qui sont caractéristiques de matériaux mésoporeux, se rencontrent sur des isothermes de type IV présentant un palier de saturation bien défini. Les boucles H₃ et H₄ se rencontrent plutôt sur des isothermes de type II ou composites (I+II, II+IV, I+IV, etc.) qui ne présentent pas de paliers de saturation. Elles se retrouvent pour des matériaux dont la structure est non rigide comme les argiles (boucle H₃) ou les charbons à la fois micro- et mésoporeux (boucle H₄). La marche observée sur la branche de désorption aux alentours de 0,45 en pression relative est induite par un phénomène de cavitation de l'azote au sein de la structure induisant une pression de vidange des pores plus faible que celle normalement attendue. Ceci entraîne l'apparition d'un maximum à 1,7 nm de rayon lors du calcul de la taille de pores à partir de la branche de désorption.

III.1.a.ii. Analyse mathématique^[1,2]

Le modèle le plus couramment utilisé pour extraire l'aire spécifique des résultats d'adsorption-désorption d'azote à 77 K est un modèle dérivé de celui de Langmuir appelé modèle BET^[1] (Brunauer-Emmett-Teller). L'aire spécifique ainsi obtenue est appelée « aire spécifique BET » (A_{BET}). Ce modèle se traduit sous la forme d'une équation, souvent linéarisée et applicable lorsque $\frac{P}{P_0} < 0,35$, qui est appelée équation transformée BET (équation (1)).

$$\frac{1}{n_{\text{ads}} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left[\frac{C-1}{n_m C}\right] \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

avec $\frac{P}{P_0}$ la pression relative, n_{ads} la quantité de gaz adsorbé (en mol.g⁻¹), n_m la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire (en mol.g⁻¹) et C une constante liée à l'énergie molaire d'adsorption.

n_m et C étant définis par :

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad \text{et} \quad n_m = \frac{1}{b C} \quad (2)$$

avec a le coefficient directeur et b l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue par le tracé de l'équation (1).

L'hypothèse principale de cette théorie, en plus de celles de Langmuir (un seul type de site indépendant et absence d'interaction entre les molécules adsorbées), est que l'adsorption des

molécules de gaz s'effectue en multicouche et qu'à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction.

En obtenant la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire (n_m) à l'aide de ce calcul, et en connaissant l'aire occupée par une molécule du gaz adsorbé ($\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ pour le N_2 à 77 K), il devient possible de déterminer l'aire spécifique du matériau par l'équation (3) :

$$A_{BET} = n_m \times \sigma_m \times N_A \quad (3)$$

Avec n_m la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire (en mol.g^{-1}), σ_m l'aire occupée par une molécule du gaz adsorbé (nm^2) et N_A le nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23}$ entités. mol^{-1}).

Il est à noter que dans le cas d'un matériau microporeux, les molécules de gaz étant parfois en contact de plusieurs sites ou en présence de plusieurs molécules pour un même site (Figure 3), la norme recommande que le terme d'« aire spécifique BET équivalente » ($A_{BET\acute{e}q}$) soit employé^[1].

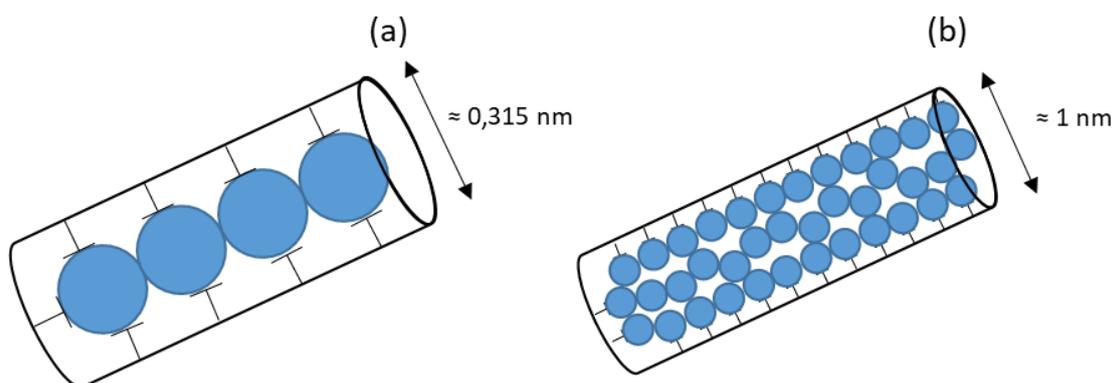


Figure 3 : Représentation d'un micropore (a) de la taille du diamètre de la molécule de diazote, (b) d'une taille de 3 fois le diamètre de la molécule de diazote.

Lorsque le matériau est microporeux, il devient intéressant de déterminer la part de microporosité dans l'aire spécifique BET équivalente obtenue. Pour cela, De Boer a élaboré une méthode connue sous le nom de « méthode t »^[1]. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur t (en nm) de la couche multimoléculaire formée au cours de la mesure en fonction de la pression relative d'équilibre et de la comparer à un matériau de référence. Pour calculer l'épaisseur t , des modèles empiriques ont été élaborés et parmi ceux-ci, le modèle de Harkins et Jura^[1] est l'un des plus couramment employé (équation (4)) :

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{0,5} \quad (4)$$

avec t l'épaisseur de la couche multimoléculaire (en nm) et $\frac{P}{P_0}$ la pression relative ($< 0,8$).

Une fois l'épaisseur t calculée pour les pressions relatives comprises entre la fin du remplissage des micropores et le début de la condensation capillaire, il suffit de tracer la quantité de gaz adsorbée mesurée en fonction de cette épaisseur. La pente de la droite obtenue correspond à l'aire délivrée par la partie non-microporeuse du matériau. De plus, l'ordonnée à l'origine de cette même droite permet de déterminer le volume microporeux.

Enfin, une dernière information importante qu'il est possible d'extraire d'une telle mesure est la distribution de taille des pores du matériau. Ceci peut se faire par l'utilisation de la méthode de Barrett-Joyner-Halenda^[2] (BJH) qui repose principalement sur un modèle d'interprétation du phénomène de condensation capillaire qui prend place dans les mésopores et aussi dans les macropores (taille supérieure à 50 nm). Cependant avec les macropores, les pressions relatives requise pour induire la condensation sont élevées (proches de 1) et par ailleurs de très faibles variations de pression relative correspondent à des variations importantes de la taille des pores (voir la relation de Kelvin donnée ci-dessous), ce qui ne permet pas d'appliquer la méthode à cette classe de pores. Ceci induit donc qu'il faut nécessairement qu'il y ait des mésopores dans le matériau. Les principales hypothèses formulées pour l'application de cette méthode sont les suivantes^[2] :

- le matériau est supposé indéformable et est constitué de mésopores indépendants et de géométrie bien définie, généralement supposée cylindrique,
- l'adsorption multimoléculaire qui se produit sur les parois des mésopores se fait de la même manière que sur une surface plane,
- la loi de Kelvin (équation (5)) est applicable dans ces mésopores remplis de condensat,

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2 \gamma V_l \cos\theta}{r_K R T} \quad (5)$$

avec $\frac{P}{P_0}$ la pression relative, γ et V_l respectivement la tension superficielle (en $J.m^{-2}$) et le volume molaire (en $m^3.mol^{-1}$) de l'adsorbable liquide à la température T (en K), θ l'angle de contact solide-liquide (en $^\circ$), r_K le rayon de courbure du ménisque (en m) et R la constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$). Dans le cas du diazote à 77 K, l'équation devient $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-0,415}{r_K}$.

- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont recouvertes d'une adsorption multimoléculaire d'épaisseur t (voir l'équation (4)),
- l'angle de contact θ est nul pour la surface d'adsorbant déjà recouverte de diazote,
- les pores sont supposés cylindriques avec $r_p = r_K + t$.

Généralement, la branche de désorption est utilisée pour les calculs préférentiellement à celle d'adsorption car considérée comme plus représentative de l'équilibre entre le diazote gazeux et le diazote condensé par capillarité. Par ailleurs, il est admis que la quantité de gaz désorbé entre deux pressions relatives provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur t qui reste adsorbée à la surface des pores précédemment vidés de leur condensat capillaire. Ainsi, le volume des pores de la gamme n est défini par^[2] :

$$V_{p,n} = \left(\frac{\overline{r_{p,n}}}{\overline{r_{p,n}} - t_n} \right)^2 \left[V_n^l - (t_{n-1} - t_n) \sum_{i=1}^{n-1} A_{sp\acute{e}p,i} \left(1 - \frac{t_n}{\overline{r_{p,i}}} \right) \right] \quad (6)$$

Avec $V_{p,n}$ le volume de pore de la gamme n , $\overline{r_{p,n}}$ le rayon moyen des pores de la gamme n , t_n l'épaisseur de la couche multimoléculaire à l'étape n , V_n^l le volume de liquide évaporé, t_{n-1} l'épaisseur de la couche multimoléculaire à l'étape $n-1$, $A_{sp\acute{e}p,i}$ l'aire spécifique des pores de la gamme i et $\overline{r_{p,i}}$ le rayon moyen des pores de la gamme i .

III.1.a.iii. Appareillage et conditions expérimentales

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été obtenues à 77 K avec un appareil Micromeritics ASAP 2020 et le logiciel ASAP 2020 V3.03. Ces isothermes permettent de quantifier les aires spécifiques BET et les distributions de diamètres de pores *via* les méthodes respectivement de BET et BJH. Avant chaque analyse, les matériaux ont été préalablement dégazés sous vide à 453 K pendant 20 h. Les analyses courantes ont été effectuées à l'aide d'une méthode mesurant la pression relative sur 95 points (56 en adsorption et 39 en désorption). La mesure de la microporosité est effectuée à l'aide d'une méthode mesurant la pression sur 116 points (77 en adsorption et 39 en désorption) notamment aux faibles pressions relatives (30 points entre $P/P_0=5.10^{-7}$ et $P/P_0=1.10^{-3}$).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'eau ont également été réalisées sur cet appareil. Dans ce cas, les échantillons ont d'abord été dégazés sous vide à 528 K pendant 6 h puis analysés à 298 K sur 31 points en adsorption et 15 points en désorption.

III.1.b. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une augmentation de température. Il est possible de coupler cette analyse à un spectromètre de masse qui peut identifier les gaz produits lors de la décomposition de l'échantillon.

Le principe est très simple et fait seulement appel à une microbalance pour suivre l'évolution de la masse et d'un four et d'un thermocouple pour contrôler la montée en température.

Ces ATG ont été réalisées avec un appareil Mettler Toledo TG et avec le logiciel STARe Software V 13.00. Les mesures ont été effectuées avec un creuset en alumine de 70 μL dans lequel a été placé au moins 10 mg de matériau à calciner. Lors de l'analyse, la perte de masse a été mesurée entre 25 $^{\circ}\text{C}$ et 1 000 $^{\circ}\text{C}$ avec une rampe de montée en température de 5 $^{\circ}\text{C}$ par minute. Le creuset a ensuite été refroidi sous un flux d'air à une vitesse de 30 $^{\circ}\text{C}$ par minute.

Certaines analyses effectuées dans les mêmes conditions, ont été réalisées avec un appareil Setaram SETSYS Evolution et le logiciel Calisto Data Acquisition V1.05 connecté à un spectromètre de masse afin de suivre en temps réel l'évolution des gaz produits au cours du traitement thermique.

III.2. Analyses élémentaires

III.2.a. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX)

Cette analyse permet d'obtenir des informations relatives à la composition élémentaire d'un solide en termes qualitatifs principalement mais également quantitatifs si la préparation de l'échantillon est adéquate. Elle permet également le dosage rapide de solutions.

III.2.a.i. Principe^[3]

Lors de l'analyse par FX, un électron du cortège de l'atome est arraché par un rayon X dit primaire issu d'une source d'ionisation externe. Une fois l'électron arraché, sa place devient vacante et va engendrer une transition électronique, c'est-à-dire qu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune produite. La différence d'énergie entre les 2 niveaux électroniques produit soit un dégagement d'énergie sous la forme de rayonnement X, soit un transfert d'énergie vers un autre électron qui sera ensuite éjecté de l'atome, ce qui produira l'émission d'un électron Auger. Les éléments chimiques possédant des niveaux d'énergie propres, les rayons X dégagés disposent d'une énergie caractéristique de chaque élément. Afin d'identifier les transitions énergétiques, la notation de Siegbahn est utilisée. Ainsi, la couche qui perd un électron est identifiée par la lettre correspondante et la couche qui fournit l'électron complémentaire est identifiée par α si elle est adjacente, β s'il s'agit de la couche d'après. Par exemple, si un électron de la couche K est arraché puis complété par un électron de la couche L, la transition sera identifiée comme étant la transition $K\alpha$. Chacune de ces transitions génère donc un photon X d'énergie et de longueur d'onde uniques, liées l'une à l'autre par la constante de Planck selon l'équation (7) :

$$\lambda = h \frac{c}{E} \quad (7)$$

avec λ la longueur d'onde du photon en m, h la constante de Planck ($6,63.10^{-34}$ J.s), c la célérité de la lumière (3.10^8 m.s⁻¹) et E l'énergie du photon en J mais exprimé en eV (1 eV = $1,6.10^{-19}$ J).

Il suffit ensuite de mesurer cette énergie (ou cette longueur d'onde) émise et l'intensité associée pour obtenir le spectre élémentaire de l'échantillon considéré.

La Figure 4 présente le principe général et la nature des transitions énergétiques sous la forme d'un schéma explicatif.

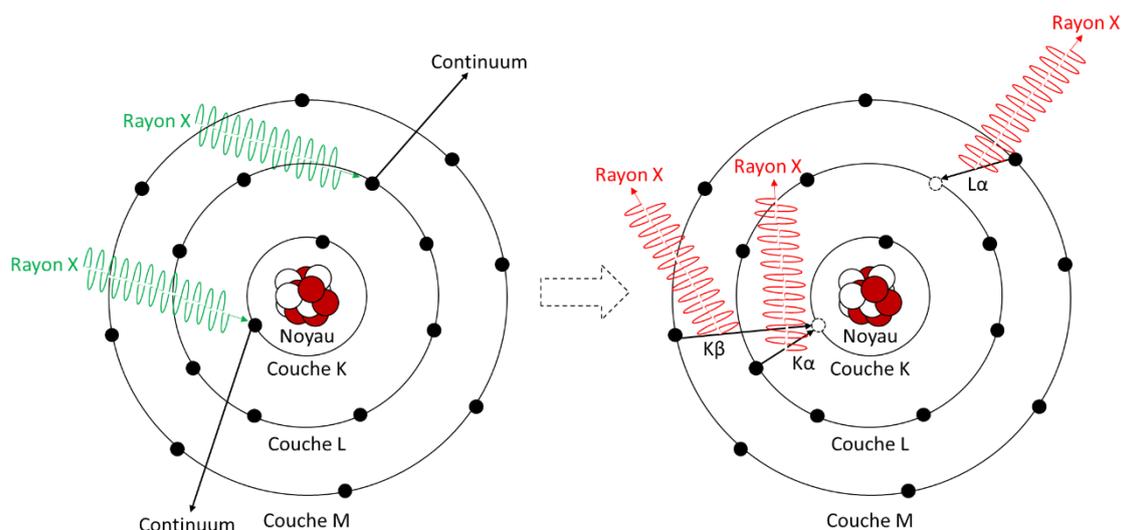


Figure 4 : Principe de la fluorescence X et présentation des principales transitions énergétiques.

III.2.a.ii. Appareillage pour la quantification élémentaire d'échantillon solide

Un appareil de spectrométrie de fluorescence des rayons X est composé d'une source d'énergie et d'un détecteur. La source émet un rayonnement X sur une cible qui va à son tour émettre un rayonnement X vers l'échantillon. La nature de la cible est choisie en fonction des éléments sondés afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible. Dans cette étude, l'appareil utilisé dispose de 8 cibles différentes et fait appel à un montage en optique dite « inverse », c'est-à-dire que les éléments sont situés en dessous de l'échantillon.

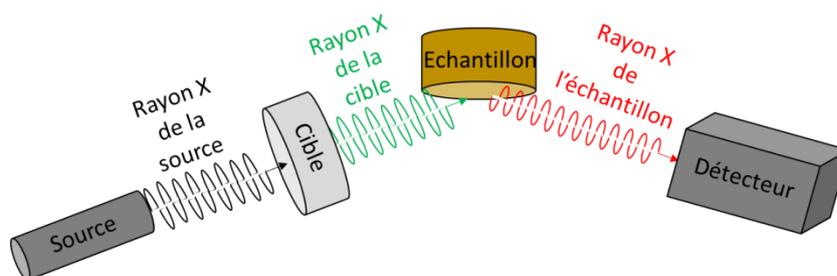


Figure 5 : Schéma de l'appareillage de FX utilisé dans cette étude.

Les analyses de fluorescence des rayons X ont été effectuées avec un appareil Spectro Xepos et le logiciel Spectro X-Labpro V5.1. Les solides ont été analysés principalement sur la cible au molybdène de manière qualitative et sur cette même cible, après une mise en forme à l'aide d'une perleuse, de manière quantitative. La perleuse permet de dissoudre le solide de manière homogène dans un mélange composé de 49,75 %_m de tetraborate de lithium, 49,75 %_m de métaborate de lithium et de 0,5 %_m de bromure de lithium en fusion afin de former, par refroidissement, une perle de verre. Les solutions ont quant à elles été analysées sur les cibles au Molybdène, High Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) et iodure de césium respectivement pour les éléments lourds, légers (K et Ca principalement) et le Cd. La durée d'analyse était généralement de 5 à 8 minutes par cible et par échantillon. Pour la quantification des solutions, des gammes étalons ont été préalablement enregistrées à partir de solutions étalons PlasmaCAL à 1 000 ou 10 000 mg.L⁻¹.

III.2.b. Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Cette technique bien connue permet le dosage précis de solutions.

III.2.b.i. Principe^[4,5]

Durant une analyse par ICP-AES, l'échantillon est injecté dans un plasma sous la forme d'aérosol et est de ce fait ionisé. Lors de son retour à l'état fondamental, l'atome concerné émet un rayonnement dont l'énergie et la longueur d'onde lui sont caractéristiques. Dans le cas de l'analyse par spectrométrie d'émission atomique, l'ICP est dite optique, AES ou OES^[4]. Cet analyseur mesure l'intensité du rayonnement émis lors du retour à l'équilibre de l'atome préalablement ionisé dans le plasma. En revanche, lorsque l'analyseur est un spectromètre de masse (ICP-MS), les éléments sont séparés les uns des autres à l'aide de champs électromagnétiques en fonction de leur masse atomique, de leur charge et de leur vitesse^[5]. Or, dans un ICP, les éléments sont supposés être ionisés une seule fois et il est possible de s'affranchir des différences de vitesse en utilisant des dispositifs adaptés. De ce fait, les éléments sont séparés en fonction de leur masse atomique et il est possible de détecter quantitativement leur présence.

III.2.b.ii. Appareillage

Des mesures de concentrations ont été faites par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) avec un Spectro Arcos et le logiciel Smart Analyzer Vision V 6.01.0951. Les échantillons étaient dilués en milieu nitrique à 2 % afin d'atteindre

une concentration inférieure à 15 mg.L⁻¹ en élément à doser et inférieure à 100 mg.L⁻¹ en éléments totaux. Pour chaque mesure, une courbe de calibration a été réalisée à partir de solutions étalons PlasmaCAL à 1 000 ou 10 000 mg.L⁻¹.

III.3. Microscopie électronique

Les analyses par microscopie permettent d'acquérir des images des matériaux étudiés, et couplées à l'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, d'effectuer des cartographies élémentaires précises du solide. Les échelles sondées peuvent être inférieures au nanomètre pour le microscope électronique à balayage et de l'ordre de l'Angström pour le microscope électronique en transmission.

III.3.a. Microscope électronique à balayage environnemental (EMEB) et EDX

III.3.a.i. EMEB^[6]

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur le principe des interactions électrons-matière. Ces interactions permettent, dans le cadre de la microscopie, la réalisation d'images haute résolution de la surface d'un échantillon. En effet, lorsque le faisceau primaire vient frapper la surface de l'échantillon, les électrons primaires interagissent avec le cortège électronique des atomes présents. Se faisant, ils peuvent soit éjecter un électron du cortège par choc inélastique, produisant ainsi un électron secondaire (*SE* pour Secondary Electron), soit être rétrodiffusés et donc repartir dans une autre direction à cause d'interactions élastiques ou quasi-élastiques (*BSE* pour Back-Scattering Electron). Ces deux types d'électrons apportent des informations différentes, les premiers permettant d'obtenir des informations sur le contraste topographique de l'échantillon et les seconds sur son contraste chimique. Par ailleurs, les SE présentant de faibles énergies, il est possible de les dévier grâce à l'utilisation d'un champ électrique. Il devient alors possible de les attirer vers le détecteur pour réaliser une imagerie par SE ou bien de les repousser pour réaliser une imagerie par BSE.

En pratique, un MEB est composé d'une source (ou canon) à électrons qui constituent le faisceau primaire, d'une colonne électronique qui permet, via un réseau de lentilles électromagnétiques et de bobines, de réduire la taille du faisceau primaire et de balayer l'échantillon, d'une platine mobile pour placer et déplacer l'échantillon, et de détecteurs, soit d'électrons secondaires, soit d'électrons rétrodiffusés. L'ensemble des éléments est placé sous un vide induit par une pompe à vide. Le schéma de la Figure 6 illustre les composants principaux d'un MEB.

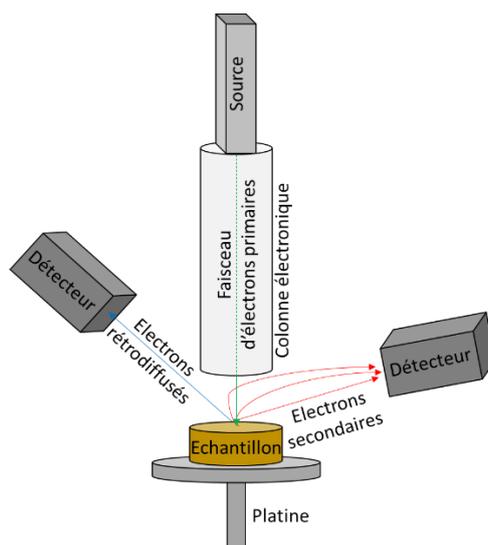


Figure 6 : Schéma de principe d'un MEB.

Dans le cas d'un MEB environnemental (EMEB) comme c'est le cas dans cette étude, la seule différence réside dans le fait qu'il est possible de travailler en présence d'un gaz dans la chambre à échantillon. Ceci permet l'observation directe et sans préparation particulière d'échantillons non-conducteurs. Cette caractéristique est d'autant plus intéressante pour les échantillons naturels organiques.

III.3.a.ii. EDX^[7]

L'EDX pour Energy-Dispersive X-ray spectroscopy repose sur une sorte de couplage entre le MEB et la FX. En effet, l'arrachement d'un électron du cortège, par un autre électron (MEB) ou un rayon X (FX), entraîne dans les deux cas une migration d'un électron des couches externes vers la lacune créée et engendre la production d'un rayon X. Le résultat de cette interaction a déjà été décrit dans la partie III.2.a.i de ce chapitre, relative au principe de la spectrométrie de fluorescence des rayons X. Ainsi, il est possible de réaliser des cartographies élémentaires de l'échantillon en mesurant le spectre FX pour chaque point d'impact du faisceau primaire. Il est toutefois important de préciser que la justesse de ces mesures n'est pas optimale car les interactions électron-matière prennent place dans un volume et non pas seulement en surface. Ce volume est appelé « poire d'interaction » et sa taille dépend principalement de la tension d'accélération et de l'angle d'incidence du faisceau primaire, ainsi que du numéro atomique de l'échantillon. La Figure 7 représente cette poire ainsi que la profondeur jusqu'à laquelle les particules et rayonnements sont émis.

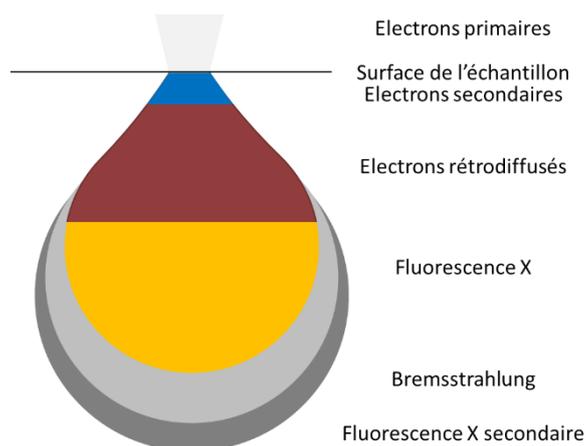


Figure 7 : Schéma de la poire d'interaction obtenue en MEB.

Le Bremsstrahlung (ou rayonnement de freinage) est un rayonnement engendré par la décélération d'une particule chargée, ici, un électron. La fluorescence X secondaire correspond à la fluorescence d'atomes voisins à un atome émetteur de rayons X suite à l'arrachage d'un de ses électrons.

III.3.a.iii. Appareillage et préparation d'échantillon

Les images obtenues par microscopie électronique l'ont été à l'aide d'un EMEB Quanta 200 FEG de la marque FEI. Ce modèle dispose d'un détecteur pour électrons secondaires, un pour électrons rétrodiffusés et un spectromètre des rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ce dernier est un modèle 125 eV XFlash 5010 de chez Bruker disposant d'un détecteur de 10 mm². Le logiciel utilisé pour le traitement de ces images EDX est le logiciel ESPRIT 1.9.5. Certains échantillons ont été résinés à l'aide d'un mélange EPON/MNA/DMP en proportions volumiques respectives 50/49,5/1,4 préalablement dégazé. L'échantillon enrobé est ensuite placé à l'étuve à 40 °C pendant 24 h pour fluidifier la résine puis à 65 °C pendant 48 h pour qu'elle réticule. La tension d'accélération utilisée pour les images est de 6 kV dans le cas d'échantillons enrobés et de 5 kV pour les échantillons bruts.

III.3.b. Microscopie électronique en transmission (MET)

III.3.b.i. Principe^[8]

Le principe de la microscopie électronique en transmission (MET) est relativement similaire à celui de la microscopie électronique à balayage, dans les deux cas des électrons sont bombardés sur un échantillon et les divers rayonnements résultant de l'interaction électron-matière sont ensuite collectés. Cependant, lors d'une observation au MET, ce sont les rayonnements qui traversent l'échantillon qui forment par la suite l'image obtenue. En effet, si

l'échantillon est suffisamment fin (< 100 nm), une partie des électrons qui le frappent vont être transmis directement tandis qu'une autre partie sera diffusée. Ainsi, en insérant un diaphragme à différentes positions entre l'échantillon et le détecteur, il devient possible de filtrer l'une ou l'autre partie des électrons (transmis ou diffus). Le principe général du MET est représenté en Figure 8.

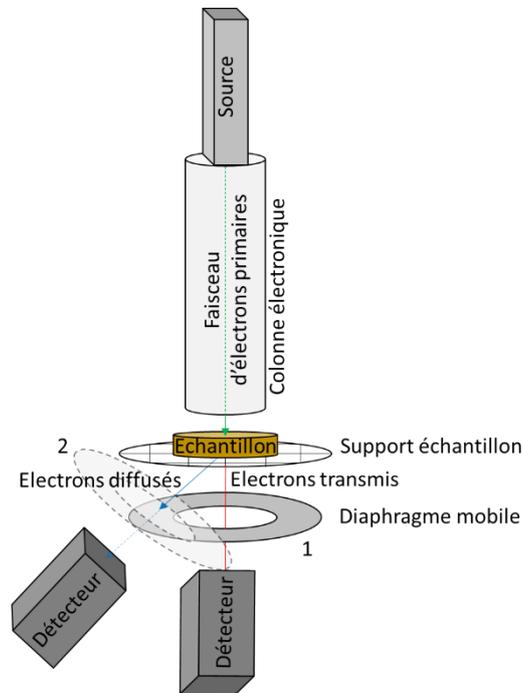


Figure 8 : Schéma de principe d'un MET.
Diaphragme en position 1 : détection « bright field » ; Diaphragme en position 2 : détection « dark field ».

Ainsi, sur le schéma précédent, lorsque le diaphragme est en position 1, seuls les électrons transmis sont détectés et lorsqu'il n'y a pas d'échantillon et que tous les électrons sont transmis, l'image obtenue est très lumineuse, d'où l'appellation « *bright field* ». A l'inverse, lorsque le diaphragme est en position 2, seuls les électrons diffusés sont détectés et en l'absence d'échantillons, et donc de diffusion des électrons, l'image obtenue est sombre, d'où l'appellation « *dark field* ».

Par ailleurs, il est possible d'effectuer des observations au MET en ajoutant un paramètre de balayage au faisceau d'électrons primaires. Ainsi, il est possible de réaliser une image plus précise que lors d'une simple observation.

III.3.b.ii. Préparation d'échantillon et appareillage

Comme indiqué précédemment, l'échantillon doit être extrêmement fin pour permettre aux électrons d'être transmis. De ce fait, plusieurs techniques ont été mises au point afin de produire des lames d'échantillon très fines. La technique utilisée dans ces travaux de thèse est la

préparation de lame par sonde ionique focalisée (*FIB* pour Focused Ion Beam). Ce mode de préparation fait donc appel à un faisceau d'ion focalisé qui a pour objectif de creuser l'échantillon afin d'en retirer une lame mince.

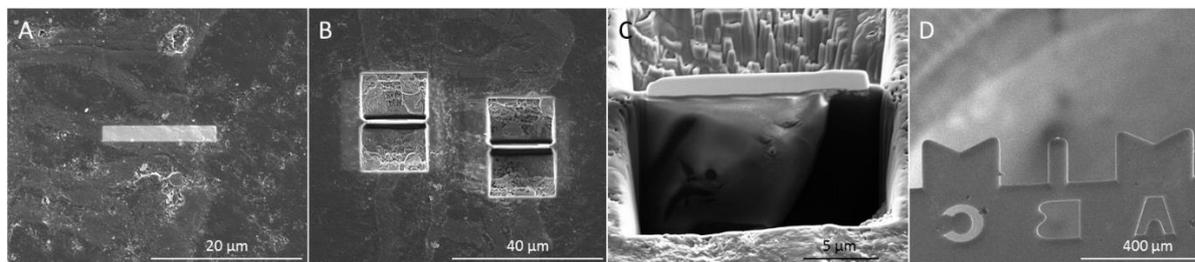


Figure 9 : Séquence de préparation d'une lame mince par FIB.

La zone à extraire est dans un premier temps repérée puis recouverte d'une couche de platine ou de tungstène afin de la protéger (A). Ensuite, un faisceau d'ion, généralement de gallium, est émis afin de pulvériser les atomes de surface et creuser les alentours de la future lame (B). La lame obtenue (C) est ensuite fixée à un micromanipulateur puis usinée à nouveau afin de l'amincir au maximum. Enfin, elle est fixée à un support pour permettre son observation par MET (D).

Les images produites par microscope électronique en transmission à balayage (STEM) ont été obtenues à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg dans le cadre d'une proposition d'expérience acceptée par le réseau METSA. L'appareil utilisé était un Jeol 2100F (200 kV, Cs-corrected condenser, imaging filter, EDX, biprism, 2 CCD cameras) avec un détecteur Brightfield et un détecteur Darkfield. Ces images ont permis, à l'aide d'un tilt de l'échantillon durant les mesures entre +70 et -70 °, d'effectuer une reconstruction en 3D de certaines parties du matériau.

III.4. Diffraction/Diffusion

III.4.a. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une analyse qui permet d'étudier la structure cristalline d'un solide sous forme de poudre ou de monocristal.

III.4.a.i. Principe^[9]

Cette technique repose sur le principe de la diffusion élastique des photons X émis sur l'échantillon étudié. En effet, lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec de la matière

crystallisée, des ondes similaires sont diffusées dans toutes les directions et vont produire des interférences entre elles. C'est la diffraction. Selon la direction considérée, ces interférences sont soit de nature destructive, c'est-à-dire que le signal résultant est nul, soit de nature constructive et génèrent dans ce cas des pics de diffraction selon la loi de Bragg (équation (8)) :

$$2. d_{hkl}. \sin\theta = n. \lambda \quad (8)$$

avec d_{hkl} la distance interréticulaire indexée des indices de Miller, θ le demi angle de déviation, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X incidents.

Ainsi, en mesurant les intensités des rayons diffractés à différents angles, un diffractogramme peut être obtenu. Ce diffractogramme, par comparaison avec une base de données de références, permet d'identifier les composés cristallins présents dans le matériau.

III.4.a.ii. Appareillage et préparation d'échantillon

Les analyses de diffraction des rayons X sur poudres ont été réalisées sur un appareil Bruker D8 advance avec une source au Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) monochromatique. Les poudres ont été déposées sur des supports à bas bruit de fond. Le diffractogramme a été mesuré entre 10 et 90 ° avec un pas de 0,2 ° par minute. Un suivi par DRX durant une montée en température a également été réalisé. Ainsi, pour un même échantillon, 13 diffractogrammes ont été enregistrés à des températures comprises entre 600 et 1200 °C, sur une plage entre 10 et 50 ° avec un pas de 0,55 ° par minute.

III.4.b. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

L'analyse par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'acquérir des données sur la répartition et la structure des composés à l'échelle mésoscopique (1-100 nm). Cette technique fait appel à la notion de contraste de densité électronique. En effet, un échantillon diffuse les rayons X s'il est hétérogène, composé d'un diffuseur et d'une phase continue. Cela peut donc être une dispersion de particules dans un solvant ou bien une poudre. Dans les deux cas, le contraste électronique doit être suffisant entre la phase continue (solvant ou air) et les diffuseurs (particules).

III.4.b.i. Principe^[10]

Le principe de cette technique est relativement simple bien que sa mise en application et le traitement des résultats soient plutôt complexes.

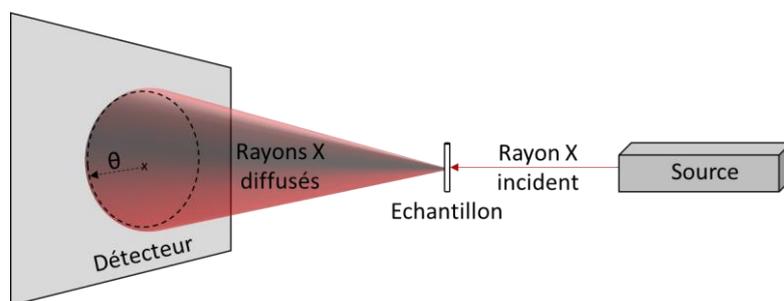


Figure 10 : Schéma simplifié de l'appareillage de SAXS utilisé dans cette étude.

Lors de l'analyse, un faisceau de rayon X est émis vers un échantillon. Une fraction des photons est alors déviée, ou diffusée, suite aux interactions électrostatiques des photons avec les nuages électroniques des atomes et dépend donc de la densité électronique des atomes étudiés. Un détecteur situé après l'échantillon mesure l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Ces angles sont typiquement compris entre 0,1 et 5 °. Généralement, les courbes de diffusion SAXS sont exprimées en fonction du vecteur d'onde q défini par l'équation (9) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (9)$$

avec q le vecteur d'onde en nm^{-1} , λ la longueur d'onde du faisceau incident en nm et θ l'angle de diffusion en °.

Par ailleurs, l'ordre de grandeur de la taille caractéristique est donné par la relation (4) :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (10)$$

avec d la taille de l'objet observé en nm.

III.4.b.ii. Appareillage

L'appareil utilisé pour les études SAXS est équipé d'une source de molybdène qui délivre des rayons X d'une longueur d'onde de 0,71 Å. La monochromation est réalisée en utilisant un miroir Xenocs. Le détecteur est un MAR 345 avec une gamme d'angles comprise entre 0,3 et 20 °, ce qui permet d'obtenir une gamme de vecteurs d'onde comprise entre 0,2 nm^{-1} et 30 nm^{-1} . Cette gamme est donc suffisamment large pour obtenir des informations à la fois sur l'arrangement des objets à grande échelle (aux petites valeurs de q) et sur la structure cristalline (aux grandes valeurs de q), de la même manière qu'en diffraction des rayons X. Le facteur de calibration absolue est déterminé à l'aide d'un bloc de polyéthylène d'épaisseur 0,236 cm d'intensité absolue connue de 4,9 cm^{-1} .

Le détecteur MAR 345 permet donc d'obtenir une image en 2D de la diffusion de l'échantillon. Cette image subit ensuite un regroupement isotrope afin de la transformer en courbe représentant $I=f(q)$. Ce regroupement est assuré par le logiciel Fit 2D.

Par ailleurs, des mesures ont également été réalisées par Olivier TACHE à l'aide d'un appareil modifié à la plateforme SWAXS-Lab (CEA Saclay, France). Ici, la gamme de vecteurs d'onde analysée est comprise entre $8.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ et $3.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ via un détecteur Dectris Pilatus 200 K. Le facteur de calibration absolue est déterminé à l'aide de tétradécanol.

III.4.b.iii. Traitement des données

Puisque l'échantillon est analysé dans un support à échantillon (ici, un capillaire de quartz), il est nécessaire de corriger l'intensité mesurée en soustrayant la diffusion du support. Ensuite, la valeur d'intensité absolue est obtenue en calibrant les courbes obtenues à l'aide d'un facteur de normalisation prenant en compte la diffusion d'un échantillon de référence (ici, le polyéthylène) selon l'équation (11) :

$$I = \frac{I_{\max PEexp}}{T_{PE} \cdot t_{PE} \cdot x_{PE} \cdot I_{\max PEth}} \cdot \frac{1}{x_{\text{éch}}} \left(\frac{I_{\text{échexp}} - 8}{T_{\text{éch}} \cdot t_{\text{éch}}} - \frac{I_{\text{capexp}} - 8}{T_{\text{cap}} \cdot t_{\text{cap}}} \right) \quad (11)$$

avec I , T , t et x respectivement l'intensité, la transmission, le temps de comptage et l'épaisseur. Les indices PE, éch et cap correspondent respectivement au polyéthylène, à l'échantillon et au capillaire vide.

En première approximation, il est possible d'assimiler $x_{\text{éch}}$ au diamètre moyen du capillaire utilisé pour l'analyse. Toutefois, lorsque le coefficient d'extinction linéique du matériau est connu, il est possible de remonter à l'épaisseur de l'échantillon réellement traversée par le faisceau à l'aide de l'équation (12)^[11], cette méthode est bien adaptée à l'utilisation de poudres :

$$\frac{T_{\text{éch}}}{T_{\text{brute}}} = e^{-\mu x} \quad (12)$$

avec $T_{\text{éch}}$ l'intensité du signal transmis à travers l'échantillon, T_{brute} l'intensité du signal brut, μ le coefficient d'extinction linéique du matériau en nm^{-1} et x l'épaisseur réelle de l'échantillon en nm.

III.4.b.iv. Notions de contraste

Comme indiqué en préambule, la diffusion d'un échantillon dépend du contraste électronique qui s'établit entre les diffuseurs et le milieu continu. Le contraste est défini par la différence de densité de longueur de diffusion électronique entre ces deux milieux. La densité de longueur de diffusion électronique ρ_e (en cm^{-2}) d'un composé peut se calculer à l'aide de l'équation (13) :

$$\rho_e = \frac{N_a \rho n_e}{M} b_e \quad (13)$$

avec N_a le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique du composé considéré (g/cm^3), n_e le nombre d'électrons du composé, M la masse molaire du composé (g/mol) et b_e la longueur de diffusion de l'électron ($2,82.10^{13} \text{ cm}$).

Ainsi, dans le cas d'une suspension d'un composé X dans un solvant S, le contraste est calculé comme indiqué dans l'équation (14) :

$$\Delta\rho = \rho_X - \rho_S \quad (14)$$

Par analogie, dans le cas d'une poudre X, le contraste est calculé comme suit :

$$\Delta\rho = \rho_X - \rho_{AIR} = \rho_X \quad (15)$$

III.4.b.v. Description de l'intensité diffusée

La technique SAXS permet donc d'obtenir des courbes représentant l'évolution de l'intensité diffusée I en fonction du vecteur d'onde q, soit $I=f(q)$. L'intensité diffusée peut également s'exprimer selon l'équation (16) :

$$I = A P(q) S(q) \quad (16)$$

Dans cette équation, A représente un préfacteur qui dépend de la fraction volumique Φ de diffuseurs, du carré du contraste $\Delta\rho^2$ ainsi que du volume d'un diffuseur V. Ce préfacteur permet de donner un niveau d'intensité à la courbe, mais les grandes variations de $I=f(q)$ sont données par P(q) le facteur de forme des diffuseurs et S(q) le facteur de structure.

Le facteur de forme P(q) permet de décrire les interactions intra-diffuseurs qui sont responsables de la forme de l'objet diffusant. Il existe plusieurs modèles dans la littérature permettant de décrire la diffusion de sphères, cylindres, plaquettes, disques, etc.

Pour obtenir la forme des objets diffusants, il est généralement préconisé de considérer des mélanges dilués afin de minimiser le facteur de structure S(q). En effet, dans les systèmes dilués, S(q), qui décrit les interactions inter-diffuseurs, est voisin de 1, ce qui permet d'obtenir une courbe $I = f(q)$ qui dépend essentiellement du facteur de forme des objets diffusants.

Dans le cas des poudres, il est bien évident qu'il est impossible de diluer les objets diffusants qui sont par définition agrégés. Ainsi, dans ce cas, l'intensité diffusée est toujours décrite par le produit du facteur de forme et du facteur de structure. Par analogie avec le facteur de forme, il existe une grande variété d'expressions décrivant les facteurs de structure. Dans le cas des poudres, généralement le facteur d'agrégation fractal décrit bien les courbes qui se traduisent par des remontées d'intensité diffusée selon l'équation (17) :

$$I(q) = \sim q^{-D} \quad (17)$$

Où D est la dimension fractale de l'agrégat à la grandeur caractéristique donnée par la gamme de q à laquelle s'applique ce régime ($1 < D < 4$). Ainsi, les dimensions fractales faibles font plutôt état d'agrégats linéaires de faible densité apparente et plus la valeur absolue de D augmente, plus cette densité apparente augmente décrivant des agrégats de plus en plus denses avec moins d'anfractuosités.

III.4.c. Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

III.4.c.i. Principe^[12]

Le principe de cette technique est identique à celui du SAXS si ce n'est qu'au lieu d'utiliser des rayons X, ce sont des neutrons qui sont bombardés sur l'échantillon. De ce fait, les interactions qui engendrent la diffusion ont lieu entre les neutrons émis et les nucléons présents dans le cœur des atomes. Il y a donc beaucoup de similitudes avec la diffusion SAXS présentée dans les paragraphes précédents. La principale différence repose sur la notion de contraste et la technique de *matching* ou variation de contraste qui sont expliquées dans les paragraphes suivants.

III.4.c.ii. Notion de contraste

La diffusion dépend donc de la densité de longueur de diffusion neutronique ρ_n du matériau considéré. Cette densité peut être calculée à partir de la longueur de diffusion neutronique b de chaque élément constituant le composé en question à l'aide de l'équation (18) :

$$\rho_n = \frac{\sum b_i}{V_M} \quad (18)$$

avec ρ_n la densité de longueur de diffusion neutronique en cm^{-2} , b_i les longueurs de diffusion neutronique des éléments constituant le composé en cm , V_M le volume moléculaire du matériau en cm^3 .

Par analogie avec ce qui a été montré dans la partie précédente concernant le SAXS, le contraste d'une suspension d'une poudre X dans un solvant est donné par la relation (19).

$$\Delta\rho = \rho_X - \rho_S \quad (19)$$

III.4.c.iii. Matching ou variation de contraste

La spécificité de l'analyse SANS vient de la grande différence observée entre $\rho_n^{D_2O}$ et $\rho_n^{H_2O}$ alors que le comportement chimique de H_2O et D_2O est quasiment identique.

La Figure 11 montre une échelle des densités de longueur de diffusion neutronique des principaux composés utilisés dans cette thèse.

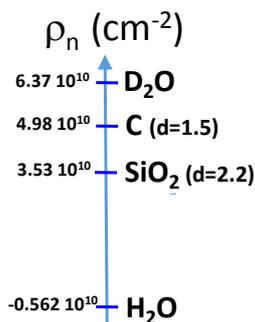


Figure 11 : Densité de longueur de diffusion neutronique des divers composés étudiés dans ces travaux de thèse.

La Figure 11 montre clairement que la valeur de ρ_n de la plupart des composés se situe entre celles de D_2O et H_2O . Il est donc possible d'ajuster la densité de longueur de diffusion neutronique de ces composés par un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ adéquat. La diffusion du composé est alors éteinte. Dans le cas d'un composé hétérogène, éteindre seulement une partie permet de révéler la diffusion de l'autre partie. Cette analyse a donc été utilisée dans cette étude afin d'obtenir des informations sur l'inclusion du carbone et de la silice l'un par rapport à l'autre. En ajustant la diffusion de C ou de SiO_2 par un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, il est donc possible d'obtenir des courbes de diffusion ne dépendant que de l'autre partie du mélange. (Figure 12).

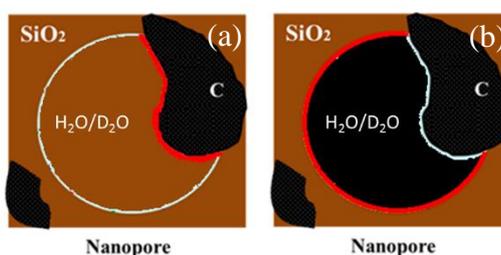


Figure 12 : (a) La densité du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ est similaire à celle de la silice et le contraste entre le carbone et le solvant est visible, (b) la densité du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ est similaire à celle du carbone et le contraste entre la silice et le solvant est visible.

III.4.c.iv. Appareillage et préparation d'échantillon

Les mesures par SANS ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin sur le réacteur Orphée en deux temps de faisceau acceptés sur la base de demandes de temps d'analyse. Les premières expérimentations ont été menées sur le spectromètre PA20 qui dispose d'un multi-détecteur de 128×128 cellules de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Ce détecteur peut être positionné à des distances comprises entre 1,2 et 19 m de l'échantillon permettant l'accès à des gammes de q très larges. Les longueurs d'onde de travail peuvent varier de 3.5 \AA à 20 \AA . Le second instrument utilisé est PAXY qui dispose également d'un détecteur de 128×128 cellules de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. En revanche, la plage de distance de mesure est plus restreinte et ne va que de 1 à 7 m depuis le passeur

d'échantillons. La longueur d'onde de travail peut varier de 4 à 20 Å. Les configurations employées lors des mesures effectuées étaient 1,5 m/6 Å ; 8 m/6 Å ; 18 m/6 Å et 18 m/15Å. Lors de ces mesures, les échantillons solides en suspension ont été placés dans des porte-échantillons en laiton, entre 2 disques de quartz séparés d'un anneau de 1 mm d'épaisseur également en quartz. Les solutions de mise en suspension étaient des mélanges d'H₂O et de D₂O en différentes proportions.

III.5. Autres techniques de caractérisation

III.5.a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)

Cette technique apporte des informations sur la nature des liaisons chimiques impliquées dans la structure du matériau.

III.5.a.i. Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur le principe de l'absorption des rayonnements infrarouges par la matière. En effet, pour une liaison donnée, une fréquence de résonance existe qui correspond au moment où la fréquence de la lumière incidente correspond à celle de la vibration. La lumière est alors absorbée par la liaison correspondante ce qui diminue l'intensité du signal transmis. Pour une seule liaison considérée, il est possible d'observer différentes fréquences de résonance et donc différentes absorptions. Par exemple, le groupement méthylène (-CH₂) possède 7 modes de vibration : étirements symétriques (ν_s) et antisymétriques (ν_{as}), cisaillement (δ), bascule (ρ), balancement (ω), torsion (τ) et hors-du-plan (γ). Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ caractéristique d'une fréquence de vibration (généralement exprimé en cm⁻¹ pour la spectroscopie infrarouge) est lié à la longueur d'onde par l'équation (20) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (20)$$

avec $\bar{\nu}$, le nombre d'onde en cm⁻¹ et λ la longueur d'onde en cm.

En mesurant, pour chaque nombre d'onde ou chaque longueur d'onde, l'intensité du signal transmis, il est ainsi possible d'obtenir un spectre caractéristique de l'échantillon analysé. Ce spectre peut s'exprimer en absorbance ou en transmittance, les deux grandeurs étant liées l'une à l'autre par l'équation (21) :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (21)$$

avec A l'absorbance, T la transmittance, I l'intensité du signal à la sortie et I_0 l'intensité du signal initial.

Afin de ne pas mesurer chaque longueur d'onde une par une via un monochromateur, il est possible d'utiliser un système qui fait appel à un interféromètre et qui utilise ensuite une transformée de Fourier (FT). Ainsi, en une seule mesure rapide, la totalité de la gamme de fréquence souhaitée est analysée.

III.5.a.ii. Appareillage

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été obtenus sur un appareil Bruker Equinox 55 en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec un diamant comme support. Le mode ATR fait appel au phénomène de réflexion de la lumière qui devient total à partir d'un certain angle. Toutefois, lors de sa réflexion à l'interface, le faisceau pénètre légèrement (typiquement entre 0,5 et 2 μm) dans l'échantillon et perd une fraction de son énergie sous la forme d'une onde évanescente. Cette onde évanescente est produite lorsque l'échantillon analysé est moins dense que le matériau utilisé comme réflecteur (ici le diamant) et que la fréquence de la lumière fait entrer une liaison en résonance. Le faisceau reflété est ainsi atténué et en mesurant son intensité finale, il est possible d'obtenir une réflectance ($R = \frac{I_R}{I_0}$) qui peut être assimilée à une transmittance. Avant chaque analyse, une acquisition du bruit de fond a été effectuée pour éviter la contribution sur le spectre du CO_2 , de la vapeur d'eau et du diamant. L'acquisition des spectres s'est effectuée sur 4 balayages entre 300 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel Origin.

III.5.b. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet l'analyse qualitative d'une surface solide et qui, en plus d'identifier les éléments, donne également des informations sur leur degré d'oxydation et leur voisin direct.

III.5.b.i. Principe^[13]

Le principe de l'XPS est relativement proche de celui de la FX, à savoir qu'un photon X est émis vers la surface d'un matériau et arrache un électron du cœur du cortège de l'atome excité. L'énergie cinétique de cet électron dépend de son énergie de liaison et de l'énergie du photon incident (équation (22)) et peut être mesurée. L'énergie du photon incident est constante.

$$E_c = h\nu - E_L \quad (22)$$

avec E_c l'énergie cinétique de l'électron arraché en J, h la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence de radiation en s^{-1} et E_L l'énergie de liaison de l'électron.

Ainsi, en mesurant le nombre d'électrons émis à une certaine énergie cinétique, il est possible d'obtenir une énergie de liaison entre cet électron et l'atome auquel il appartenait. Cette énergie de liaison est caractéristique et dépend de plusieurs facteurs comme l'élément et l'orbitale desquels il a été éjecté ainsi que l'environnement chimique de l'atome concerné. La profondeur de surface sondée est comprise entre 1 et 10 nm.

III.5.b.ii. Etude de spectre^[14,15]

Lorsqu'un spectre est obtenu, les éléments relatifs aux pics principaux sont aisément identifiables en fonction de l'énergie de liaison associée. Une fois ce premier travail d'identification réalisé, il devient possible de caractériser la nature des liaisons existantes entre les atomes en étudiant plus particulièrement l'un des pics d'un élément impliqué dans une liaison. Un même élément pouvant être impliqué dans diverses liaisons, un exercice de décomposition de pic peut être nécessaire. Toutefois, cette décomposition de pic doit respecter certaines règles imposées par la mécanique quantique et suivre le modèle de Hund-Mulliken en prenant compte du couplage spin-orbite. L'XPS fait donc appel à la nomenclature $n\ell_j$ lors des analyses de spectre avec n le nombre quantique principal ($n \in \mathbb{N}$), ℓ le nombre quantique azimutal ($\ell \in \mathbb{N}$ et $\ell < n$) et j le nombre quantique de moment angulaire total ($j = |\ell \pm s|$ avec s le nombre quantique de moment angulaire de spin et $s = \pm 1/2$). Ainsi, tous les niveaux d'orbitale, à l'exception des niveaux s (car $\ell = 0$), engendrent des doublets induits par les deux états et présentant des énergies de liaison différentes. De plus, ces pics présentent également un rapport des aires constant basé sur la dégénérescence de chaque état de spin. Ainsi, les pics $2p$ présentent un rapport d'aires $2p_{1/2}:2p_{3/2}$ de 1:2 et il en va de même pour les différentes valeurs de ℓ qui présentent toutes leur propre rapport. Ces rapports doivent absolument être pris en compte pour effectuer une décomposition cohérente du spectre.

III.5.b.iii. Appareillage

Un appareil d'XPS est constitué d'une source de rayons X, d'un monochromateur, de lentilles électromagnétiques pour ralentir les électrons, d'un sélecteur d'énergie et d'un détecteur. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X ont été effectuées à l'Université de Montpellier par Valérie Flaud. Le spectromètre utilisé est un ESCALAB 250 avec une source d'électrons monochromatiques en aluminium ($K\alpha = 1486,6$ eV). Les échantillons sont mis sous vide dans une chambre avant l'analyse. Premièrement, un spectre global est acquis, puis des analyses plus longues sont effectuées sur les gammes d'énergie d'intérêt. La zone analysée est de 400 μm de côté et la profondeur de pénétration est de 5-10 nm. La ligne de base est calculée

par la méthode de Shirley. La décomposition des pics se fait avec le logiciel de ThermoElectron en utilisant des courbes de Gauss-Lorentz.

III.5.c. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN du solide) est une technique qui donne des informations sur la structure d'un solide.

III.5.c.i. Principe^[16]

Le principe de la RMN, en phase liquide ou solide, repose toujours sur l'interaction entre un spin nucléaire et un champ magnétique. Lorsqu'ils sont au repos (i.e. en absence de champ magnétique), les moments de spin des noyaux sont distribués uniformément et le moment magnétique total est nul. En revanche, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, ils s'orienteront globalement dans la même direction que celui-ci. Dans une expérience RMN, le moment de spin est tout d'abord orienté dans un sens puis est subitement orienté dans un autre à l'aide d'une impulsion radiofréquence afin d'exciter les spins. L'aimantation initiale est ensuite instaurée à nouveau et le temps que les spins vont mettre pour revenir à cet état est mesuré, il s'agit du temps de relaxation. La fréquence de l'impulsion doit faire entrer le spin en résonance et est appelée fréquence de Larmor (équation (23)).

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (23)$$

avec ν_0 la fréquence de Larmor en MHz, γ le rapport gyromagnétique de l'isotope considéré en $\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ et B_0 le champ magnétique en T.

Puisque chaque isotope dispose de son propre rapport gyromagnétique, il est possible d'étudier différents éléments de manière individuelle en utilisant plusieurs fréquences de Larmor. Ainsi, il est possible de réaliser les RMN pour les noyaux d' ^1H , de ^{13}C ou encore de ^{29}Si .

III.5.c.ii. Appareillage

Les analyses effectuées par résonance magnétique nucléaire (NMR) du proton, du carbone et du silicium sur échantillons solides ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz équipé d'une sonde 2 canaux MAS 4 mm avec le logiciel Topspin 3.2. Les échantillons sont compactés dans un rotor de 4 mm en ZrO_2 et la fréquence de rotation est de 12 kHz. Les déplacements chimiques des différents atomes sont donnés par rapport au tétraméthylsilane et les fréquences de résonance sont les suivantes : $^1\text{H} = 400,13 \text{ MHz}$; $^{13}\text{C} = 100,61 \text{ MHz}$; $^{29}\text{Si} = 79,49 \text{ MHz}$.

Références bibliographiques du chapitre II

1. Rouquerol F, Rouquerol J, Beurroies I, Llewellyn P and Denoyel R, *Texture des matériaux divisés Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux*. Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles, base documentaire : TIB534DUO(ref. article : p1050) (2017).
2. Rouquerol F, Rouquerol J, Beurroies I, Llewellyn P and Denoyel R, *Texture des matériaux divisés Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote*. Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles, base documentaire : TIB534DUO(ref. article : p1051) (2017).
3. Jacques D, *Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X*. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO(ref. article : p2695) (2000).
4. Jérôme F, Jean-Michel M and Hugues P, *ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique*. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO(ref. article : p2719) (2012).
5. Hugues P and Martine P-G, *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse*. Techniques de l'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO(ref. article : p2720) (2010).
6. Jacky R, *Microscopie électronique à balayage Principe et équipement*. Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, base documentaire : TIB387DUO(ref. article : p865) (2013).
7. Faerber J, *Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique*. Memento IPCMS, (2004).
8. Louchet F, Verger-Gaugry J, Thibault-Desseaux J and Guyot P, *Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission*. Techniques de l'ingénieur,(ref. article : p875 v1) (1988).
9. Norbert B, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation, base documentaire : TIB386DUO(ref. article : p1080) (1996).
10. Glatter O and Kratky O (1982). Small angle x-ray scattering, Academic Press.
11. Cambedouzou J and Diat O, *Quantitative small-angle scattering on mesoporous silica powders: from morphological features to specific surface estimation*. J Journal of Applied Crystallography, 45(4) (2012), 662-673.
12. Lairez D and Pelta J (2005). Diffusion de neutrons aux petits angles: application à l'étude des macromolécules biologiques en solution. Journal de Physique IV (Proceedings), EDP sciences.
13. Minh Duc T, *Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation*. Techniques de l'ingénieur,(ref. article : p2625 V2) (1998).
14. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages."Ontario UoW. Retrieved 25/06/2020, from <http://www.xpsfitting.com/search/label/About%20This%20Site>.
15. "XPS Simplified."Thermoscientific. Retrieved 25/06/2020, from <https://xpssimplified.com/index.php>.
16. Danielle L and Christian B, *RMN large bande des noyaux quadripolaires en phase solide : exemple de strontium-87*. Techniques de l'ingénieur Innovations en analyses et mesures, base documentaire : TIB112DUO(ref. article : in166) (2014).

Chapitre III : Caractérisation
physicochimique des différents types
d'adsorbants obtenus à partir de la
balle de riz

Table des matières du chapitre III

Table des matières du chapitre III.....	89
Table des figures du chapitre III	90
Table des tableaux du chapitre III.....	93
I. Balle de riz	94
I.1. Balle de riz brute	94
I.1.a. Morphologie et composition.....	94
I.1.b. Texture poreuse	98
I.1.c. Structure locale	99
I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide.....	101
I.2.a. Morphologie et composition.....	101
I.2.b. Texture poreuse	105
I.2.c. Structure locale	105
II. Détermination des conditions de traitement thermique	108
II.1. Protocole	108
II.2. Température du palier isotherme	109
II.3. Durée du palier isotherme	111
II.4. Vitesse de montée en température	111
III. Cendres siliciques	113
III.1. Morphologie et composition.....	113
III.2. Texture poreuse	116
III.3. Structures locale et cristalline.....	118
III.4. Nanostructure.....	123
IV. Cendres carbonées	131
IV.1. Préparation.....	131
IV.2. Composition et morphologie	131
IV.3. Texture poreuse	134
IV.4. Structure	136
V. Cendres composites	144
V.1. Composition et morphologie	144
V.2. Texture poreuse	148
V.3. Structure.....	150
V.4. Nanostructure.....	153
V.5. Retrait du carbone.....	158
VI. Analyse comparative des différents matériaux et conclusion	159
Références bibliographiques du chapitre III	163

Table des figures du chapitre III

Figure 1 : Images MEB de la balle de riz : vue globale (a) et vue en coupe (b).....	95
Figure 2 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie	95
Figure 3 : Spectres de FX de la balle de riz sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).....	96
Figure 4 : Pertes de masse et production de composés volatils durant l'ATG (a) sous air ou (b) sous argon à 5 °C.min ⁻¹ de la balle de riz brute (H ₂ O (- - -) ; CO (---) ; CO ₂ (—) ; H ₂ (...)).	97
Figure 5 : Pertes de masse obtenues par ATG à 5 °C.min ⁻¹ pour des balles de riz sous air ou sous argon.....	98
Figure 6 : Diffractogramme de la balle de riz brute. Indexation des pics de la cellulose ^[3] .	99
Figure 7 : Spectres FTIR-ATR des faces intérieure et extérieure de la balle de riz brute.	99
Figure 8 : Images MEB de la balle de riz prétraitée à l'acide : vue globale (a) et vue en coupe (b).....	102
Figure 9 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de balle de riz prétraitée à l'acide, enrobée dans une résine.....	102
Figure 10 : Spectres de FX de 4 balles de riz prétraitées chimiquement (traits pleins) sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG comparés au spectre de la balle de riz brute (ligne en pointillés) (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).....	103
Figure 11 : Pertes de masse obtenues par ATG (a) sous air et (b) sous argon à 5 °C.min ⁻¹ pour 4 balles de riz prétraitées chimiquement.....	103
Figure 12 : Pertes de masse et production de composés volatils durant l'ATG (a) sous air à 5 °C.min ⁻¹	104
Figure 13 : Pic du Br en FX pour 4 balles de riz traitées chimiquement (traits pleins) et pour la balle de riz brute (trait en pointillés).	105
Figure 14 : Evolution du pourcentage massique de carbone résiduel dans les cendres en fonction de l'intensité absolue du pic du Br en FX pour 4 balles de riz traitées chimiquement et pour la balle de riz brute.....	105
Figure 15 : Spectres FTIR-ATR de la face intérieure d'une balle de riz prétraitée à l'acide (—) comparée à la même face d'une balle de riz brute (- - -).....	106
Figure 16 : Spectres FTIR-ATR de la face extérieure d'une balle de riz prétraitée à l'acide (—) comparée à la même face d'une balle de riz brute (- - -).....	106
Figure 17 : Schéma du montage utilisé pour le traitement thermique de la balle de riz en four tubulaire.	108
Figure 18 : Pertes de masse obtenues par ATG sous air à 5 °C.min ⁻¹ des cendres de balle de riz prétraitées à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 600, 700 et 800 °C.	110
Figure 19 : Pertes de masse obtenues par ATG sous argon à 5°C.min ⁻¹ de balle de riz prétraitée à l'acide sans et avec palier à 1000 °C pendant 1 h ou 5 h.	111
Figure 20 : Pertes de masse obtenues par ATG sous air à 5 °C.min ⁻¹ des cendres de balle de riz prétraitée à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 700 °C avec une montée en température de 5 et 20 °C.min ⁻¹	112

Figure 21 : Image MEB de RRHA-Air.	114
Figure 22 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Air enrobée dans une résine.	114
Figure 23 : Images MEB de TRHA-Air : vue globale (a) et vue en coupe (b).	115
Figure 24 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Air enrobée dans une résine.	115
Figure 25 : Spectres de FX de RRHA-Air et TRHA-Air sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).	116
Figure 26 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Air et TRHA-Air.	116
Figure 27 : Distributions de taille de pores pour RRHA-Air et TRHA-Air.	117
Figure 28 : Diffractogrammes de RRHA-Air et TRHA-Air.	118
Figure 29 : Spectres FTIR-ATR de RRHA-Air et TRHA-Air.	119
Figure 30 : RMN en phase solide du ²⁹ Si de RRHA-Air et TRHA-Air.	120
Figure 31 : Décompositions des pics de la silice et de l'oxygène de RRHA-Air en XPS.	121
Figure 32 : Décomposition des pics du potassium et du calcium de RRHA-Air en XPS.	122
Figure 33 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Air et TRHA-Air en suspension dans différents mélanges H ₂ O/D ₂ O présentés dans le Tableau 4.	123
Figure 34 : Comparaison des diffusions neutroniques obtenues pour RRHA-Air et TRHA-Air dans les conditions de solvant 2 et 4.	124
Figure 35 : Emplacement des lames minces réalisées par FIB sur TRHA-Air.	125
Figure 36 : Images MEB des zones 1 (a) et 2 (b) des lames réalisées à partir de TRHA-Air et images MET associées.	125
Figure 37 : Grossissement sur les « fibres » présentes dans la zone 1.	126
Figure 38 : Image MET et cartographies EDX associées d'une lame mince de TRHA-Air enrobée dans une résine.	126
Figure 39 : Image MET d'une nanoparticule de silice de TRHA-Air.	127
Figure 40 : Reconstruction 3D de la lame mince effectuée en zone 1 de TRHA-Air.	127
Figure 41 : Courbes de diffusion obtenues par USAXS et SWAXS de RRHA-Air et TRHA-Air.	128
Figure 42 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et distributions de tailles de pores (b) obtenues pour RRHA-Air à 500 et 700 °C et TRHA-Air à 700 et 1000 °C.	129
Figure 43 : Images MEB de RRHA-Ar-HF : vue globale (a) et vue en coupe (b).	132
Figure 44: Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Ar-HF, enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé). ...	132
Figure 45 : Images MEB de TRHA-Ar-HF : vue globale (a) et vue en coupe (b).	133
Figure 46: Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Ar-HF, enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé). ...	133
Figure 47 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min ⁻¹ de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.	134
Figure 48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.	135

Figure 49 : Distributions de tailles de pores pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.....	135
Figure 50 : Structure du graphite (a), structure du carbone turbostratique (b).....	137
Figure 51 : Charbon graphitisable (a), Charbon non-graphitisable (b) ^[47]	137
Figure 52 : Structure du carbone turbostratique lors de sa graphitisation (modèle de Marsh-Griffith) ^[48]	138
Figure 53 : Spectre RMN CP du ¹³ C en phase solide de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.	138
Figure 54 : Spectres FTIR-ATR de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF (—). Comparaison avec un spectre FTIR-ATR de charbon actif (- - -).	139
Figure 55 : Diffractogrammes de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.	139
Figure 56 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF en suspension dans différents mélanges H ₂ O/D ₂ O.	141
Figure 57 : Comparaison des diffusions obtenues pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF dans des mélanges H ₂ O/D ₂ O à 100/0 et 20/80.	142
Figure 58 : Courbes de diffusion obtenues par USAXS et SWAXS de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.	142
Figure 59 : Images MEB de RRHA-Ar : vue globale (a) et vue en tranche (b).....	145
Figure 60 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Ar enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Potassium : jaune).	145
Figure 61 : Images MEB de cendre de TRHA-Ar : vue globale (a) et vue en coupe (b).	146
Figure 62 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Ar à enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé)....	146
Figure 63 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min ⁻¹ de RRHA-Ar et de TRHA-Ar.	147
Figure 64 : Spectres de FX de RRHA-Ar et TRHA-Ar sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).	147
Figure 65 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Ar et TRHA-Ar.	148
Figure 66 : Distributions de tailles de pores pour RRHA-Ar et TRHA-Ar.	149
Figure 67 : Diffractogrammes de RRHA-Ar et TRHA-Ar	150
Figure 68 : Diffractogrammes d'un échantillon de silice amorphe (rouge), d'un échantillon de carbone (bleu) et d'un échantillon de cendre de balle de riz d'après Larichev <i>et al.</i> ^[31]	150
Figure 69 : Spectres RMN CP du ¹³ C en phase solide de RRHA-Ar et TRHA-Ar.	151
Figure 70 : Spectre FTIR-ATR de RRHA-Ar et TRHA-Ar.....	151
Figure 71 : Décomposition du pic de carbone du spectre XPS de RRHA-Ar.....	153
Figure 72 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Ar et TRHA-Ar en suspension dans différents mélanges H ₂ O/D ₂ O.	154
Figure 73 : Comparaisons des diffusions obtenues pour (a) RRHA-Ar et TRHA-Ar dans des mélanges H ₂ O/D ₂ O à 100/0, (b) tous les matériaux carbonés dans les conditions d'écrantage de la silice.....	155
Figure 74 : Emplacements des zones de réalisation des lames minces réalisées par FIB sur TRHA-Ar.	155

Figure 75 : Images MET de 2 emplacements dans la lame mince de la zone 1 de TRHA-Ar et cartographies EDX associées.	156
Figure 76 : Images MET d'un emplacement dans la lame mince de la zone 2 de TRHA-Ar et cartographies EDX associées.	157
Figure 77 : Reconstruction 3D de la lame mince effectuée dans la partie SiO ₂ de la zone 1 de TRHA-Ar.....	157
Figure 78 : Courbes de diffusion obtenues par SWAXS de RRHA-Ar et TRHA-Ar.....	158
Figure 79 : Représentation semi-schématique des arrangements structuraux des cendres RRHA-Air, RRHA-Ar, TRHA-Air et TRHA-Ar.....	161
Figure 80 : Récapitulatif des matériaux élaborés et de leurs différences.	162

Table des tableaux du chapitre III

Tableau 1 : Pourcentages massiques des différents composés non volatils de la balle de riz déterminés par FX.	96
Tableau 2 : Paramètres des textures poreuses de cendres de balle de riz prétraitée à l'acide et calcinée sous air et sous argon à différentes température.	110
Tableau 3 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Air et TRHA-Air.	117
Tableau 4 : Compositions et densités de longueur de diffusion des mélanges H ₂ O/D ₂ O utilisés.....	123
Tableau 5 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Air et d'une cendre obtenue à 500 °C.....	130
Tableau 6 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.....	136
Tableau 7 : Tailles des empilements L _c et distances entre les plans de graphène d calculés pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF en supposant un facteur de forme de 1,84.....	140
Tableau 8 : Grandeurs caractéristiques calculées à l'aide du SAXS et de la méthode développée par Ruland et al. ^[59] pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.....	143
Tableau 9 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Ar et TRHA-Ar.	149
Tableau 10 : Paramètres des textures poreuses de tous les matériaux composés de silice.	158

Ce chapitre aborde la caractérisation des matériaux élaborés et utilisés durant ces travaux de thèse. Pour rappel, les cendres préparées l'ont été à partir de balle de riz brute ou de balle de riz prétraitée à l'acide. Selon l'atmosphère utilisée lors du traitement thermique, les cendres obtenues sont soit carbonées (atmosphère inerte) soit décarbonées (atmosphère oxydante), mais minérales dans les deux cas.

Dans la première partie de ce chapitre, les caractérisations structurales de la balle de riz brute et prétraitée chimiquement par le biais d'un lavage acide sont présentées. La deuxième partie concerne la sélection des paramètres optimaux du traitement thermique. Les propriétés des cendres minérales décarbonées obtenues après un traitement thermique en milieu oxydant de la balle de riz sont présentées dans la troisième partie. La quatrième partie de ce chapitre concerne les cendres minérales exclusivement carbonées. Ces matériaux sont obtenus après un traitement thermique de la balle de riz en milieu inerte puis un traitement chimique qui permet le retrait de la silice des cendres. La cinquième partie a trait aux matériaux composites carbone/silice qui sont obtenus par traitement thermique sous atmosphère inerte. Enfin, la dernière partie est consacrée à une analyse synthétique et comparative des propriétés des différents matériaux présentés dans les parties précédentes.

I. Balle de riz

I.1. Balle de riz brute

I.1.a. Morphologie et composition

Comme précisé dans le chapitre précédent, la balle de riz utilisée dans cette étude a été récupérée directement sur le site de production des Silos de Tourtoulon à Arles en Camargue. Cette balle de riz est issue de riz rond cultivé en Camargue, et non étuvé. Sa morphologie, observée au MEB, est visible sur la Figure 1. Elle correspond en tous points à ce qui a été décrit dans la partie I.2 du chapitre I, avec une surface extérieure rugueuse composée d'écailles bombées et une surface intérieure lisse. La balle de riz présente une forme ovoïde et mesure en moyenne 9 mm de long, 3 mm pour la plus grande section et 1 mm pour la plus petite.

Les cartographies EDX effectuées sur des sections polies de balle de riz enrobée dans une résine sont reportées en Figure 2. Elles confirment les observations de la littérature par rapport à la répartition du carbone et de la silice dans le matériau, à savoir que la silice est surtout présente sur les parties externes de la balle.

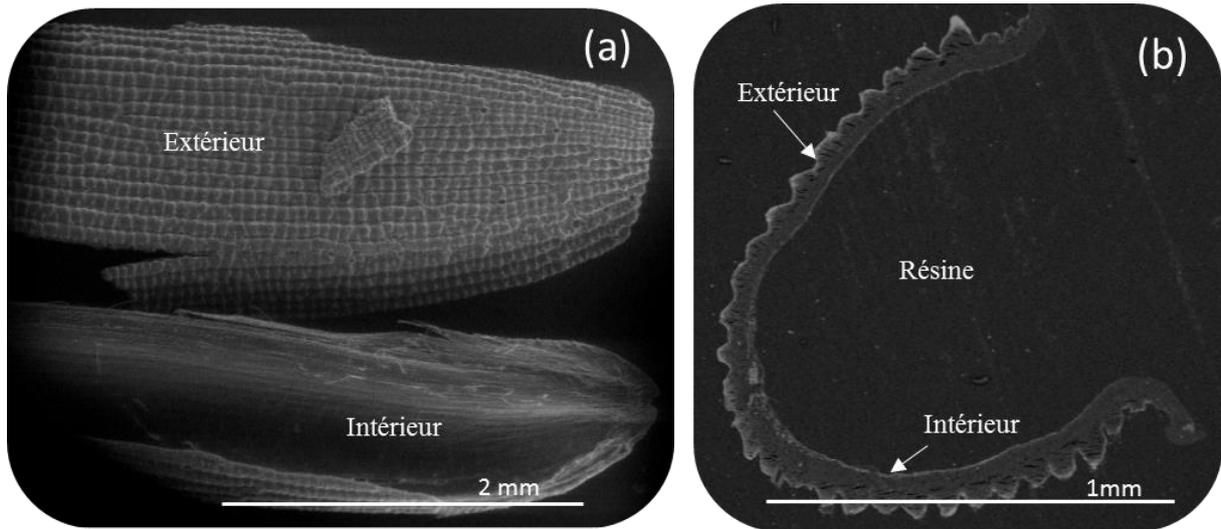


Figure 1 : Images MEB de la balle de riz : vue globale (a) et vue en coupe (b).

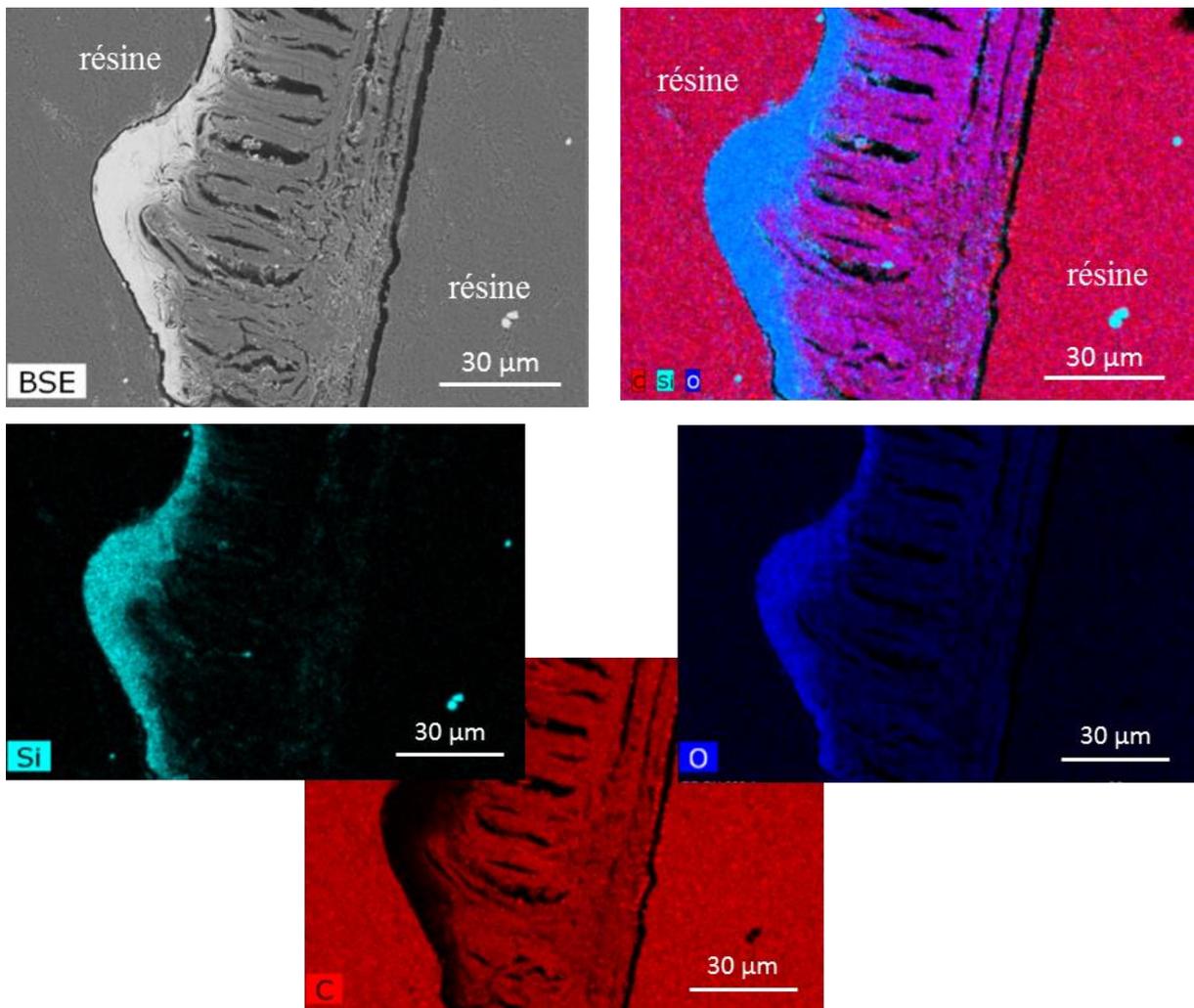


Figure 2 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de balle de riz, enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Carbone : rouge).

Afin d’obtenir de plus amples informations sur la composition de la balle de riz, des analyses par FX et des ATG ont été réalisées.

Les spectres de FX présentés en Figure 3.(a) et (b) ont permis de constater la présence de diverses impuretés métalliques telles que l’aluminium, le potassium et le calcium entre autres. Certains signaux, tels que ceux du chrome, du nickel ou encore du palladium, sont exclusivement liés à l’appareillage tandis que d’autres, tels que ceux du fer et du zinc notamment, correspondent à la superposition des signaux inhérents à l’appareil et au matériau.

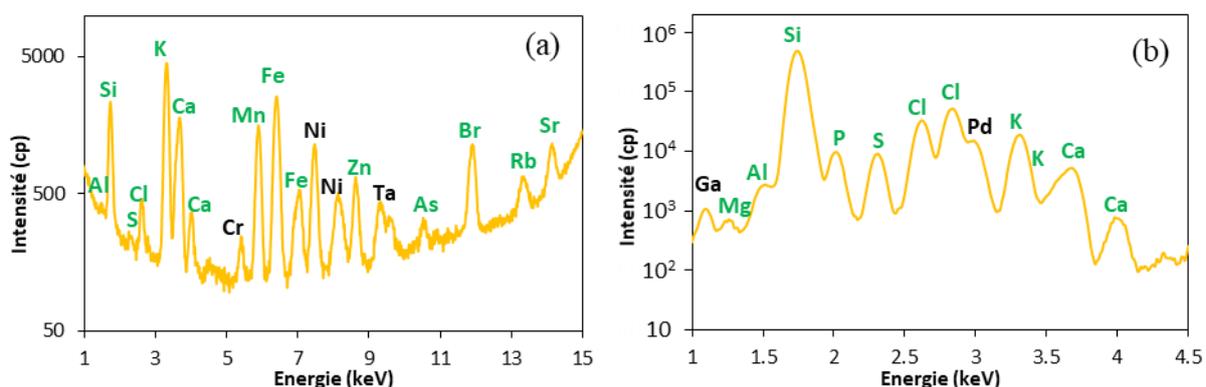


Figure 3 : Spectres de FX de la balle de riz sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).

Ces impuretés sont toutefois largement minoritaires par rapport à la silice qui représente environ 90 %_m des composés non carbonés. Le pourcentage massique des principaux éléments est rapporté dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Pourcentages massiques des différents composés non volatils de la balle de riz déterminés par FX.

Composés	% _m
SiO ₂	92,3
K ₂ O	4,1
Al ₂ O ₃	0,94
CaO	0,86
SO ₃	0,60
P ₂ O ₅	0,77
Cl	0,16
Fe ₂ O ₃	0,17
MnO	0,10

La composition de ces éléments est exprimée dans le Tableau 1 en équivalent oxyde (excepté pour le chlore). Cependant, ils sont présents dans la balle sous diverses formes et pas nécessairement sous forme d’oxydes simples. Par exemple, le calcium joue un rôle de

compensateur de charge et sert de « connecteur » entre les pectines sous la forme de R-C-OO-Ca-OO-C-R^[1]. Il peut également être présent sous la forme de carbonates, suite à la calcification de la balle. Le potassium quant à lui peut aussi être lié aux groupements carboxylates ou être sous la forme de sels solubles comme KCl^[2].

Les comportements de la balle de riz lors de sa calcination sous air et de sa pyrolyse sous argon ont été étudiés par ATG couplée à un spectromètre de masse. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.(a) pour la calcination sous air et sur la Figure 4.(b) pour la pyrolyse.

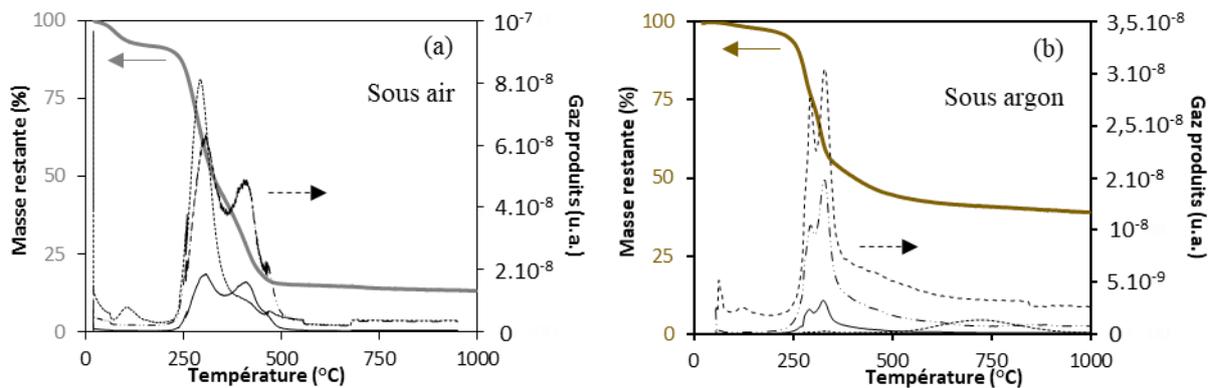


Figure 4 : Pertes de masse et production de composés volatils durant l'ATG (a) sous air ou (b) sous argon à 5 °C.min⁻¹ de la balle de riz brute (H₂O (- - -) ; CO (---) ; CO₂ (—) ; H₂ (...)).

Tout d'abord, l'eau libre contenue dans les balles est éliminée aux alentours de 100°C. Cette perte en eau est commune pour les 2 atmosphères d'analyse.

La décomposition de la balle de riz brute sous air est observée via la dégradation totale des composés organiques sous forme de fragments oxydés tels que H₂O, CO et CO₂, principalement. Cette dégradation s'effectue en 2 phases : une première phase qui débute vers 250 °C et une seconde qui débute vers 330 °C. La dégradation peut être considérée comme achevée après 500 °C, température à partir de laquelle plus aucun dégagement gazeux n'est observé. H₂O n'est produit quasiment que lors de la première phase de dégradation à partir de 250 °C. CO et CO₂ sont produits lors des 2 phases, CO étant produit près de 3 fois plus que CO₂. Ces deux composés sont par ailleurs produits en plus grande quantité lors de la première phase que lors de la deuxième.

Lors de la pyrolyse de la balle de riz brute sous argon, les composés organiques sont fragmentés sous la forme de molécules volatiles telles que H₂O, CO₂, CO, CH₄ ou encore H₂. Le dégagement se fait cette fois en 3 phases, schématisées par l'apparition de 2 pics et d'un épaulement de production de molécules volatiles. La première perte débute à 250 °C, la seconde

s'observe à 300 °C tandis que la dernière est visible à 350 °C. H₂O et CO sont plus produits que CO₂ et CH₄ et ils sont tous relâchés en un peu plus grande quantité lors de la deuxième phase. Les composés oxygénés sont produits à cause des atomes d'oxygène présents initialement dans les molécules organiques. Enfin, un faible pic de H₂ peut être observé aux alentours de 700 °C lors de la déshydrogénation du charbon résiduel.

La Figure 5 présente une compilation des ATG sous les deux atmosphères. En utilisant l'équation (1), il est possible d'obtenir le taux de composés non volatils présents dans la balle ainsi qu'une estimation du taux de carbone maximal conservé après pyrolyse. Ces ATG ont été réalisées 3 fois afin de contrôler la répétabilité des mesures.

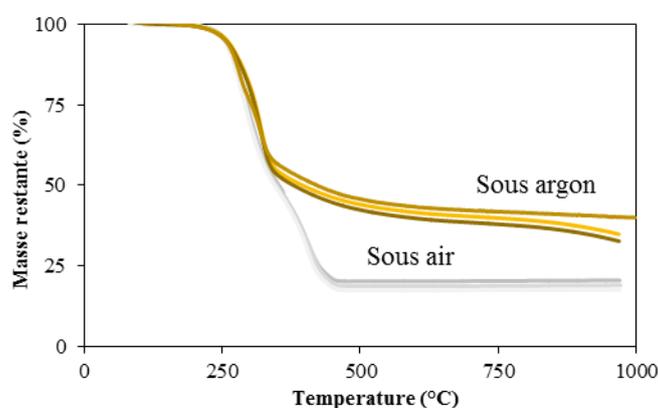


Figure 5 : Pertes de masse obtenues par ATG à 5 °C.min⁻¹ pour des balles de riz sous air ou sous argon.

$$\%_C = \frac{\%_{mperdueAr} - \%_{mperdueAir}}{\%_{mperdueAr}} \times 100 \quad (1)$$

Ainsi, ces ATG montrent que la balle de riz brute est composée à environ 18,9 ± 0,9 %_m de composés non volatils et qu'il est possible d'obtenir sous atmosphère inerte une cendre dont la composition peut au maximum être comprise entre 49 et 57 %_m de carbone pour entre 51 et 43 %_m d'autres minéraux.

I.1.b. Texture poreuse

L'aire spécifique de la balle de riz brute a été déterminée par adsorption-désorption d'azote à 77 K. Toutefois, cette aire spécifique BET est trop faible pour être quantifiée correctement.

I.1.c. Structure locale

Les informations relatives à la structure des différents constituants de la balle de riz ont été principalement obtenues par DRX et FTIR-ATR.

Le diffractogramme présenté sur la Figure 6 est caractéristique de la balle de riz et confirme la présence de cellulose^[3] et de silice amorphe par le pic très large centré à 22,6 °.

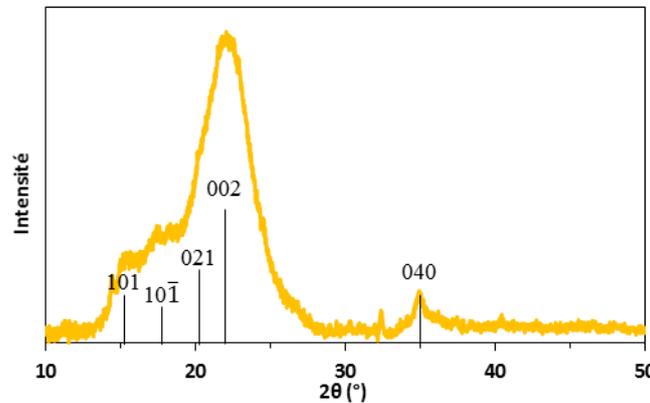


Figure 6 : Diffractogramme de la balle de riz brute. Indexation des pics de la cellulose^[3].

Les analyses de plusieurs échantillons de balles de riz par FTIR-ATR (Annexe III.1) ont permis de mettre en évidence deux types de spectres différents correspondant aux faces intérieure et extérieure de la balle. Un spectre caractéristique correspondant à l'analyse de chacune de ces faces est présenté sur la Figure 7.

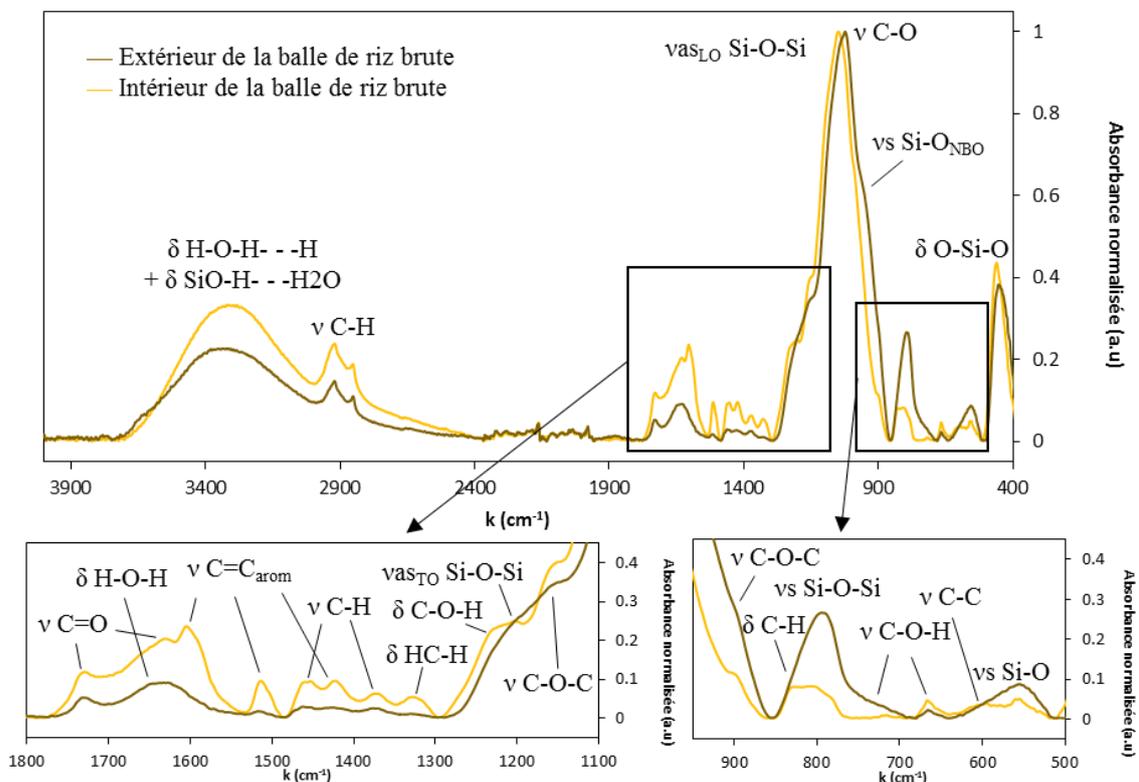


Figure 7 : Spectres FTIR-ATR des faces intérieure et extérieure de la balle de riz brute.

Quel que soit le spectre, la présence d'une bande très intense à 1040 cm^{-1} ainsi que son épaulement à 1190 cm^{-1} attribués respectivement aux modes optiques transversal (TO) et longitudinal (LO) des vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-O-Si attestent de la présence de silice amorphe^[4]. De plus, il est possible d'observer les bandes de vibration d'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si à 800 cm^{-1} ainsi que leur mode de flexion à 435 cm^{-1} . Une autre bande peut être distinguée à 560 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O des défauts du réseau SiO_2 . De plus, la bande à 960 cm^{-1} qui est provoquée par la vibration d'élongation de la liaison Si-O des groupements possédant des oxygènes non-pontants, tels que les silanols, est également présente^[5].

En ce qui concerne les composés organiques, l'existence de nombreuses bandes confirme la présence de cellulose^[6] et de lignine^[7,8]. En effet, les bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H de composés aromatiques. Dans la région des carbonyles/carboxyles, il est possible d'observer une bande à 1730 cm^{-1} et une autre à 1630 cm^{-1} qui peuvent être imputables aux vibrations d'élongation de ces groupements non conjugués. Les bandes visibles à 1600 , 1510 et 1430 cm^{-1} sont typiques de vibrations du squelette aromatique et courantes pour les matériaux composés en partie de lignine. La bande à 1460 cm^{-1} provient de la combinaison de la déformation des liaisons C-H et de la déformation du cycle aromatique. La bande à 1370 cm^{-1} peut être attribuée aux déformations dans le plan des liaisons C-H tandis que la bande à 1320 cm^{-1} peut, elle, correspondre aux vibrations de balancement des liaisons HC-H. Les bandes à 1235 et 1200 cm^{-1} sont relatives aux déformations dans le plan des liaisons C-OH et celles à 1155 et 900 cm^{-1} aux vibrations d'élongation des liaisons C-O-C. La bande à 1040 cm^{-1} peut également être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. La bande à 835 cm^{-1} correspond aux déformations des liaisons C-H des composés aromatiques. Les deux bandes à 710 et 670 cm^{-1} peuvent être attribuées aux déformations hors du plan des liaisons C-OH. Les bandes comprises entre 600 et 500 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons C-C qui se confondent avec celle des liaisons Si-O à 560 cm^{-1} .

Enfin, la large bande entre 3460 et 3740 cm^{-1} provient de la superposition des vibrations d'élongation des liaisons O-H formées dans les molécules d'eau et les silanols ou hydroxyles de surfaces. La bande à 1645 cm^{-1} est associée à la vibration de déformation des molécules d'eau.

La différence de signal entre l'intérieur et l'extérieur de la balle de riz est notamment visible au travers des changements d'intensité de certaines bandes. En comparant les deux spectres relativement à la bande à 1040 cm^{-1} , il apparaît que les bandes comprises entre 1600 et

1300 cm^{-1} , toutes attribuées aux composés organiques, sont plus intenses sur le spectre issu de l'intérieur de la balle que sur celui provenant de l'extérieur. De même, la bande à 800 cm^{-1} attribuée à la silice diminue sur le spectre issu de la face intérieure de la balle. Ces données sont en accord avec celles réalisées par MEB selon lesquelles la silice est principalement présente sur la partie extérieure de la balle de riz.

En conclusion, la balle de riz a été principalement caractérisée en termes de morphologie, de composition et de structure. Sa morphologie se distingue par la présence de renflements sur la partie extérieure de la coque et par la présence marquée de silice sur cette même partie. Si les composés non volatils représentent environ $18,9 \pm 0,9$ % de la masse de la balle, ils sont à 90 %_m imputables à de la silice, les autres éléments étant du potassium et du calcium. Le reste de la balle est constitué d'eau et de composés organiques, notamment de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Il est possible de décomposer entièrement la partie organique du matériau en le chauffant sous air à une température supérieure à 500 °C.

I.2. Balle de riz prétraitée à l'acide

Pour rappel, ce prétraitement chimique est réalisé afin d'extraire les impuretés métalliques contenues dans la balle de riz. Comme indiqué dans le chapitre précédent, il consiste principalement en un lavage à l'acide nitrique à 2 mol.L^{-1} porté à ébullition pendant 1 h.

I.2.a. Morphologie et composition

Pour cette étude, plusieurs lots de balle de riz identique ont été prétraités suivant le protocole présenté dans la partie I.2 du chapitre II. Ce procédé a été réalisé à des températures comprises entre 100 °C et 120 °C, pendant des durées allant de 1 h à 1 h 30.

Les analyses de la morphologie et de la composition ont été réalisées par MEB-EDX, FX et ATG. Les images MEB sont présentées en Figure 8 et les cartographies EDX effectuées sur des sections polies de balles enrobées dans de la résine le sont en Figure 9. Les balles sont visuellement très ressemblantes aux balles de riz brutes et la répartition silice/composés organiques est similaire, à savoir que la silice est plutôt concentrée sur les zones externes tandis que les organiques sont au cœur de la balle.

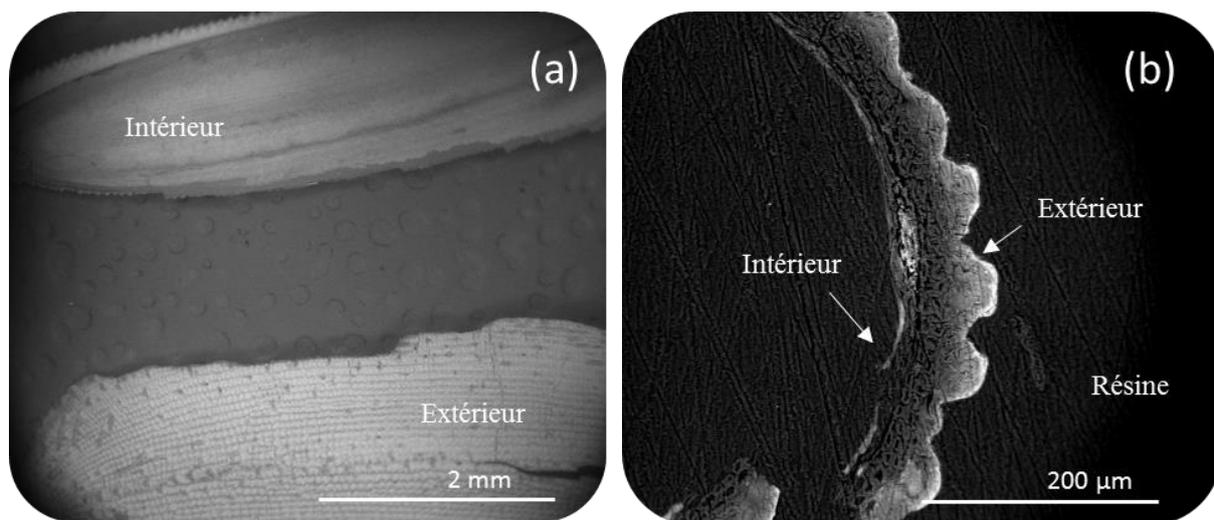


Figure 8 : Images MEB de la balle de riz prétraitée à l'acide : vue globale (a) et vue en coupe (b).

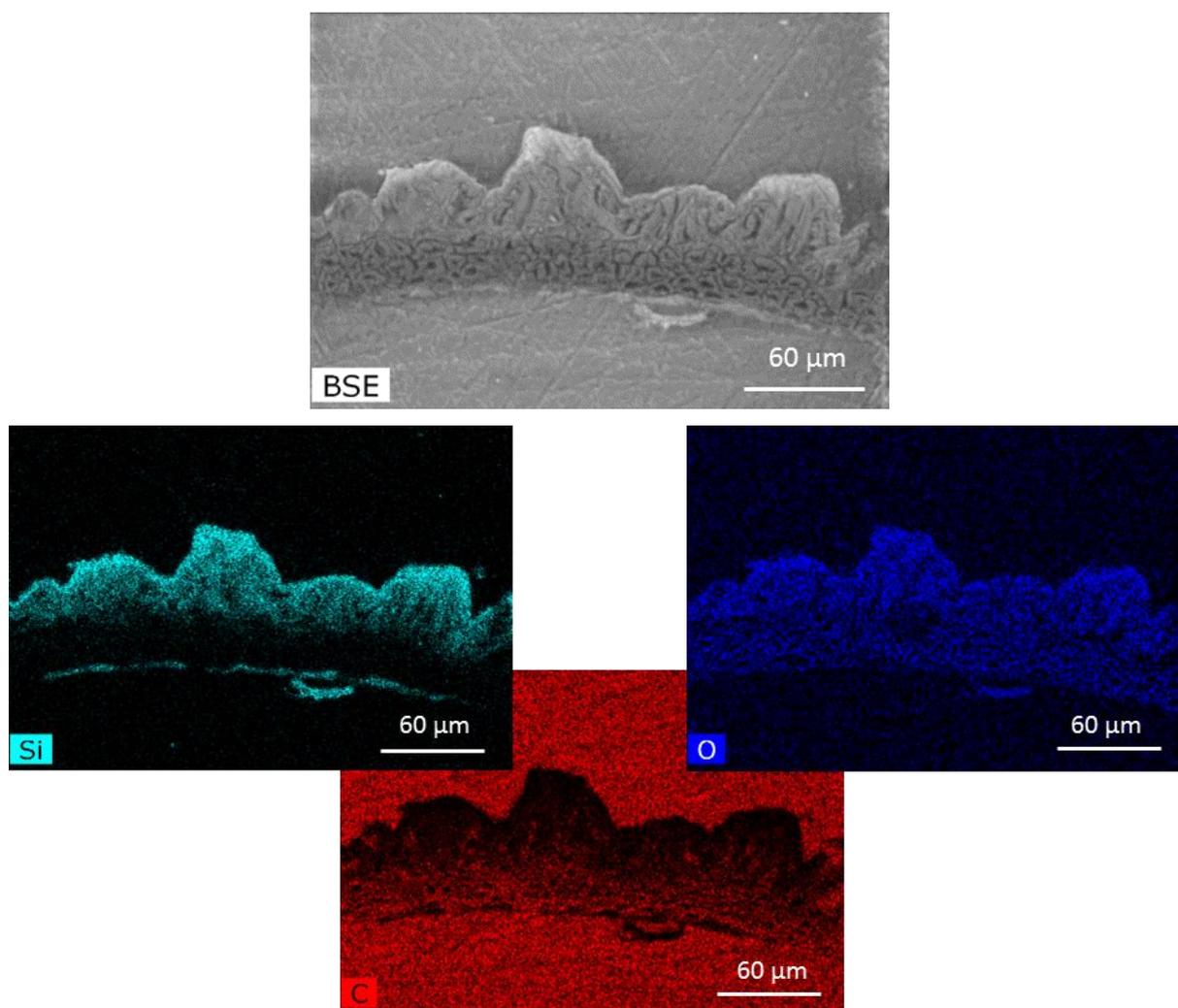


Figure 9 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de balle de riz prétraitée à l'acide, enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Carbone : rouge).

Les spectres de FX présentés en Figure 10.(a) et (b) permettent de constater que le prétraitement à l'acide provoque la disparition de certaines impuretés présentes initialement dans la balle de riz.

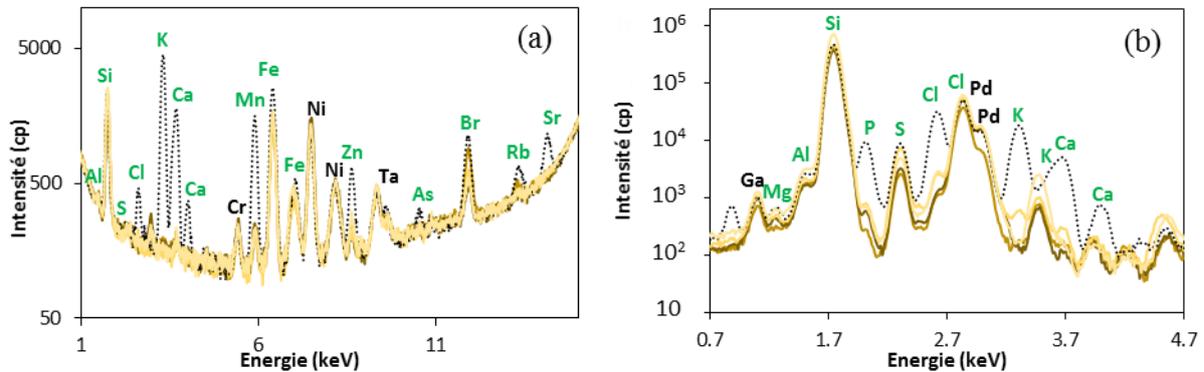


Figure 10 : Spectres de FX de 4 balles de riz prétraitées chimiquement (traits pleins) sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG comparés au spectre de la balle de riz brute (ligne en pointillés) (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).

Ainsi, le lavage à l'acide permet de retirer la totalité du P, du K, du Ca, du Fe, du Zn, de l'As et du Sr ainsi qu'une grande partie du Cl, du Mn et du Rb. Le retrait de ces éléments est dû à la dissolution des sels initiaux et/ou à l'hydrolyse des polysaccharides, principalement l'hémicellulose, qui formeront ensuite des chélates entre les groupements $-COOH$ issus des monosaccharides ainsi formés et les impuretés métalliques^[9]. Ces complexes chélates sont dissous par l'acide puis éliminés du milieu lors du lavage à l'eau^[10]. La quantité de silice quant à elle est modifiée de manière négligeable puisqu'un signal très faible est observé lors de l'analyse de la solution de traitement en FX (Annexe III.2). De plus, il est probable qu'une partie de la silice soit hydroxylée durant le traitement, augmentant ainsi la quantité de groupements OH de surface.

L'évolution des pertes de masse en fonction de la température des différents lots est présentée sur la Figure 11.(a) pour les analyses sous air, et sur la Figure 11.(b) pour les analyses sous argon.

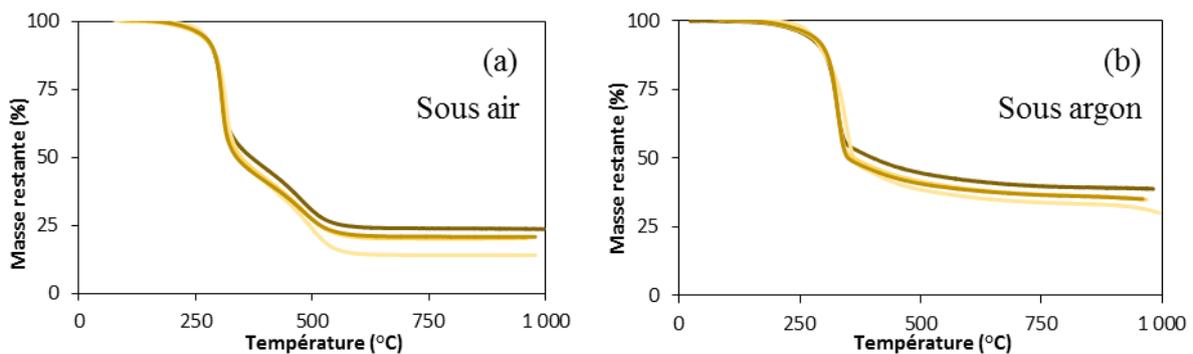


Figure 11 : Pertes de masse obtenues par ATG (a) sous air et (b) sous argon à $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 4 balles de riz prétraitées chimiquement.

Ces résultats mettent en évidence une variation du taux de silice entre 14 et 21 %_m. Puisqu'une faible quantité de silice est solubilisée, ces variations peuvent être dues à la fois à cette perte en plus d'être liées à la quantité de composés organiques dégradés au cours du prétraitement qui varie en fonction de la température et de la durée de celui-ci, ainsi qu'à celle des composés non volatils qui se dissolvent en milieu acide. En utilisant à nouveau l'équation (1), il est également possible d'estimer une composition de cendre comprise entre 40 et 60 %_m de carbone pour entre 60 et 40 %_m de silice selon les matériaux obtenus après le prétraitement acide.

Afin d'étudier le comportement de la balle de riz lors de sa calcination sous air et de sa pyrolyse sous argon, des études par ATG couplées à des mesures par spectromètre de masse ont été réalisées. Les résultats présentés sur la Figure 12.(a) et (b), montrent respectivement les profils de dégradation sous air et sous argon.

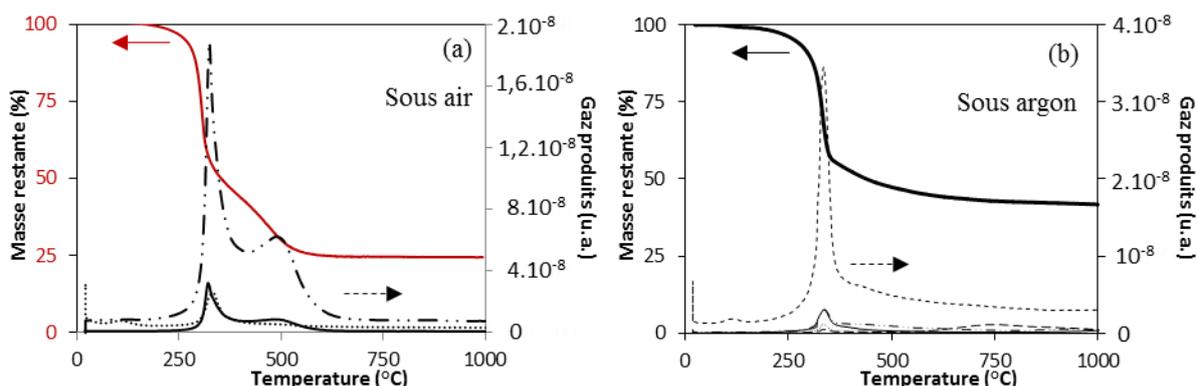


Figure 12 : Pertes de masse et production de composés volatils durant l'ATG (a) sous air à 5 °C.min⁻¹ et (b) sous argon à 5 °C.min⁻¹ de la balle de riz prétraitée à l'acide (H₂O (- - -) ; CO (---) ; CO₂ (—)).

Le comportement de la balle de riz prétraitée à l'acide lors de sa calcination sous air est relativement similaire à celui de la balle de riz brute (Figure 5.(a)). Toutefois, dans ce cas-ci, la dégradation peut être considérée comme achevée à partir de 600 °C, soit une température de 100 °C plus élevée que celle nécessaire à la dégradation de la balle de riz brute.

Le comportement lors de la pyrolyse de la balle de riz prétraitée à l'acide est en revanche très différent de celui de la balle de riz brute (Figure 5.(b)). En effet, une première perte de masse, très rapide, est observée à environ 300 °C et entraîne une perte de masse de 45 %. Elle est suivie d'une seconde perte de masse, plus progressive, qui débute à 350 °C et se poursuit jusqu'aux alentours de 700 °C, pour une perte de masse d'environ 15 % seulement. Mais surtout, le dégagement gazeux, centré à 340 °C, est composé presque exclusivement de H₂O. Enfin, un léger pic de H₂ peut être observé aux alentours de 700 °C lors de la déshydrogénation du charbon résiduel.

Il est à noter que le brome présente un comportement particulier. En effet, il est l'un des seuls éléments à présenter une intensité du pic variable d'un traitement chimique à l'autre comme il est possible de le voir sur la Figure 13. La Figure 14 montre l'évolution quasi-linéaire du taux de carbone résiduel présent à 1000 °C, en fonction de cette intensité.

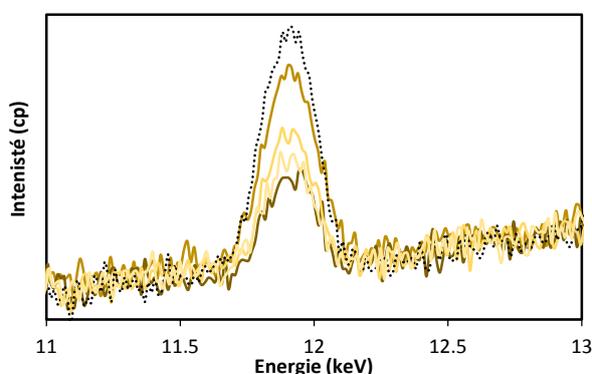


Figure 13 : Pic du Br en FX pour 4 balles de riz traitées chimiquement (traits pleins) et pour la balle de riz brute (trait en pointillés).

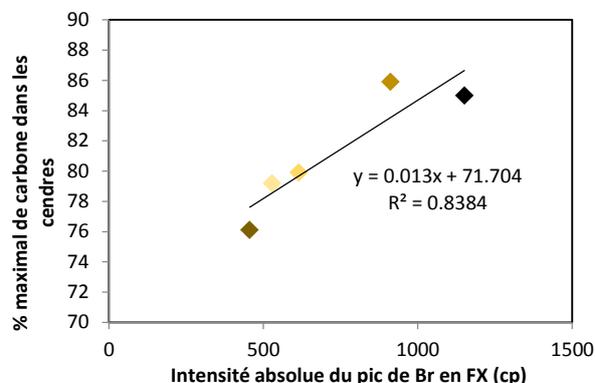


Figure 14 : Evolution du pourcentage massique de carbone résiduel dans les cendres en fonction de l'intensité absolue du pic du Br en FX pour 4 balles de riz traitées chimiquement et pour la balle de riz brute.

Le Br pourrait donc être associé à la partie carbonée de la balle. En effet, bien que le brome ne soit pas naturellement présent dans la balle de riz, il est possible qu'il ait été apporté par bromation des composés organiques^[11]. De cette manière, il est possible d'estimer le taux de carbone résiduel maximal dans les cendres après pyrolyse sous argon par simple mesure de FX.

I.2.b. Texture poreuse

Des mesures par adsorption-désorption d'azote ont été réalisées afin de déterminer les aires spécifiques des différents lots. Les valeurs obtenues sont très faibles ($< 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

I.2.c. Structure locale

La structure des éléments constitutifs de la balle de riz prétraitée à l'acide a été étudiée par FTIR-ATR.

Les analyses par FTIR-ATR présentées sur la Figure 15 et la Figure 16 montrent la présence des mêmes bandes pour la balle de riz brute et la balle de riz prétraitée. De plus, comme dans le cas de la balle de riz brute, le signal n'est pas le même selon la face mise au contact du support en diamant.

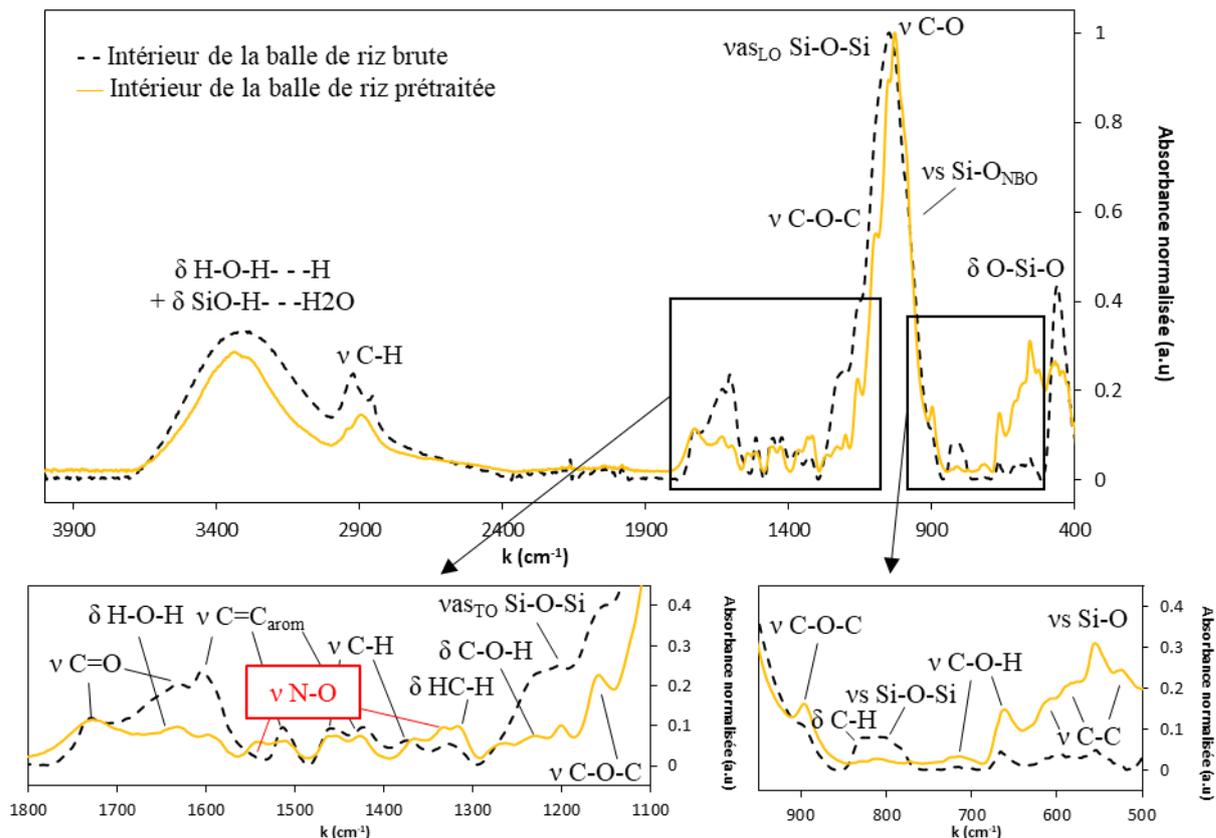


Figure 15 : Spectres FTIR-ATR de la face intérieure d'une balle de riz prétraitée à l'acide (—) comparée à la même face d'une balle de riz brute (- - -).

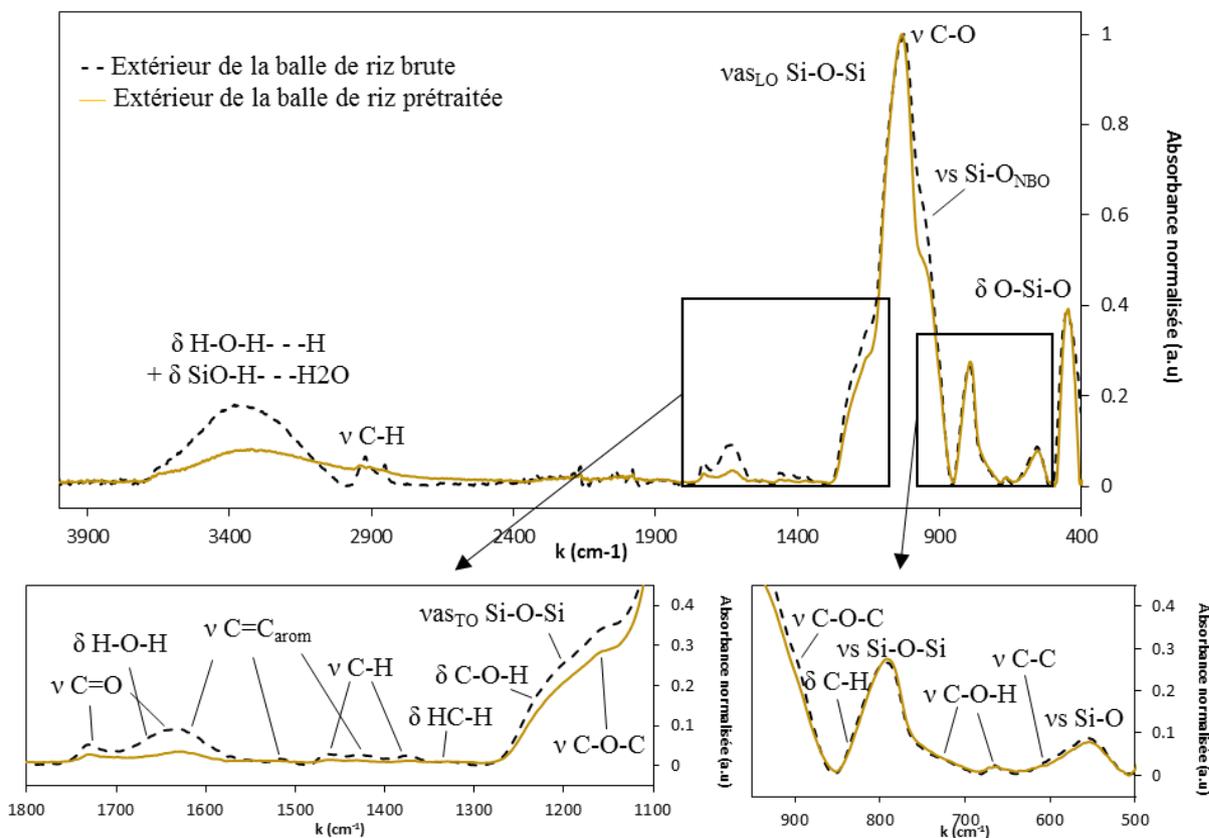


Figure 16 : Spectres FTIR-ATR de la face extérieure d'une balle de riz prétraitée à l'acide (—) comparée à la même face d'une balle de riz brute (- - -).

De la même manière que dans le cas de la balle de riz brute, des bandes caractéristiques de la silice sont observées, notamment la bande très intense à 1040 cm^{-1} ainsi que son épaulement à 1190 cm^{-1} , celles à 800 cm^{-1} ainsi qu'à 435 cm^{-1} et les deux dernières à 560 cm^{-1} et 960 cm^{-1} [4].

En ce qui concerne les composés organiques, l'existence de nombreuses bandes soutient la présence de cellulose^[6] et de lignine^[7,8], notamment les bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} , une bande à 1730 cm^{-1} , celles à 1600 , 1510 et 1430 cm^{-1} , les bandes à 1460 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} , les deux bandes à 1235 et 1200 cm^{-1} , celles à 1155 , 900 et 835 cm^{-1} , les deux bandes à 710 et 670 cm^{-1} et enfin les bandes entre 600 et 500 cm^{-1} . Il est à noter que la bande à 1040 cm^{-1} peut être attribuée soit aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons Si-O-Si, soit aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, voire aux deux, tout comme la bande entre 600 et 500 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons Si-O ou aux liaisons C-C. Enfin, la présence d'eau sorbée est confirmée par la large bande aux alentours de 3460 cm^{-1} et celle à 1645 cm^{-1} .

La différence de signal entre l'intérieur et l'extérieur de la balle est notamment visible au travers des changements d'intensité de certaines bandes. Ainsi, les intensités des bandes comprises entre 1600 et 1300 cm^{-1} , toutes attribuées aux composés organiques, augmentent pour l'intérieur de la balle par rapport à l'extérieur et l'intensité de la bande à 800 cm^{-1} , qui est attribuée à la silice, diminue. Ces observations sont effectuées relativement à la bande à 1040 cm^{-1} .

Même si les spectres FTIR-ATR de la balle de riz brute et prétraitée sont globalement comparables, quelques différences significatives sont observables au niveau des bandes caractéristiques. La première correspond à l'apparition de deux bandes à 1540 et 1330 cm^{-1} pouvant provenir de la présence de groupes nitro^[12] issus de réactions des composés organiques constitutifs de la balle de riz avec l'acide nitrique. La deuxième provient de la diminution d'intensité du signal à 1600 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation des liaisons C=C aromatiques qui indique que la structure aromatique des composés organiques a été détériorée. De plus, une légère diminution du pic à 960 cm^{-1} est observée après le lavage acide sur le spectre de la face extérieure. Cette diminution, n'est pas tant due à la modification de la silice qu'à celle des composés organiques. En effet, pour la balle de riz brute, le signal est noyé dans celui de la liaison C-O, après lavage acide, cette bande perd en intensité et laisse ainsi apparaître de manière plus visible celle de la silice.

Pour conclure, la balle de riz prétraitée à l'acide présente globalement les mêmes caractéristiques que la balle de riz brute. La morphologie globale est conservée et présente toujours les renflements sur la partie extérieure. La silice est également principalement concentrée sur cette partie externe et représente la quasi-totalité des composés non volatils du matériau bien qu'une partie infime soit solubilisée. Les autres constituants du matériau sont la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et l'eau, mais la structure aromatique semble être dégradée. Cette balle peut être entièrement dégradée en la chauffant sous air à une température supérieure à 600 °C. Les lots obtenus dans des conditions quelque peu différentes se distinguent légèrement selon leur rapport silice sur composés organiques. Cependant, seul compte le taux de carbone obtenu après traitement thermique. Ainsi, tant que le taux de carbone est du même ordre de grandeur après traitement thermique, les différents lots peuvent être étudiés sans distinction.

II. Détermination des conditions de traitement thermique

II.1. Protocole

Le protocole de traitement thermique a été en grande partie inspiré de publications trouvées dans la littérature^[13,14]. L'utilisation d'un four tubulaire a, dans un premier temps, été nécessaire afin de garantir la pureté de l'atmosphère d'étude dans l'enceinte de chauffe. Le premier creuset utilisé était une nacelle « bateau » en alumine, mais cette configuration ne permettait pas la dégradation homogène de la balle de riz. Un tube d'alumine de 4 cm de diamètre interne et de 10 cm de long a donc été finalement mis en œuvre afin de s'assurer que le flux de gaz était en contact avec toutes les balles présentes. Pour un traitement thermique optimal, ce tube doit être entouré de deux tubes tampons remplis de laine de quartz afin d'obtenir un flux de gaz homogène en amont et d'éviter la perte du matériau dans le four en aval. Un schéma du montage est disponible en Figure 17.

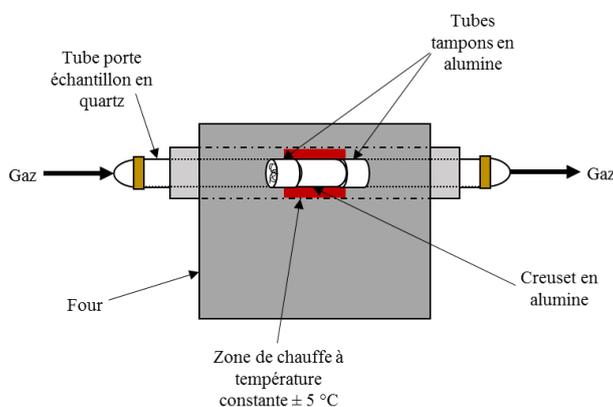


Figure 17 : Schéma du montage utilisé pour le traitement thermique de la balle de riz en four tubulaire.

Toutefois, ce montage ne permet de préparer que très peu de cendre en même temps (1 g sous argon et 500 mg sous air) alors que des quantités élevées sont nécessaires, notamment pour les tests d'extraction. Ainsi, un second protocole a été mis en place afin d'augmenter les capacités de production de cendres. Ce second protocole fait appel cette fois-ci à un four à moufle et un creuset plateau carré de 20 cm de côté. Afin d'assurer au maximum la pureté de l'atmosphère dans l'enceinte de chauffe, le flux de gaz est initié 1 h avant le début de la montée en température.

II.2. Température du palier isotherme

Des tests préliminaires ont été effectués avec des balles de riz prétraitées à l'acide en utilisant le système « four tubulaire-nacelle bateau » à 400 et 500 °C avec un palier de 1 h et un gradient de montée en température à cette température, de 5 °C.min⁻¹. Cependant, ces tests se sont avérés non concluants à cause d'un gradient de dégradation visible à l'œil par des colorations différentes des cendres en sortie de four. Un test a alors été réalisé avec le creuset en tube et toujours avec de la balle de riz prétraitée. Le test réalisé à 500 °C a confirmé l'efficacité du creuset en tube par l'absence de gradient de couleur. Cependant, la température était insuffisante pour dégrader la totalité des composés carbonés, comme l'a prouvée la coloration brune de la cendre résiduelle. Dans cette configuration, une température minimale de 600 °C est donc nécessaire pour assurer la dégradation complète du carbone et garantir l'obtention d'une cendre parfaitement blanche. Des calcinations et pyrolyses de balle de riz prétraitée à l'acide ont ensuite été effectuées à 600, 700 et 800 °C afin de statuer sur la température à utiliser pour la suite des expériences. Le gradient de montée en température était toujours de 5 °C.min⁻¹ et la durée de palier à la température maximale était de 1 h.

Pour les cendres obtenues par calcination et pyrolyse, aucune différence significative n'a été observée au niveau des diffractogrammes (Annexe III.3). La texture poreuse varie peu comme le montrent les résultats issus des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (Annexe III.4) obtenues sur les deux types de cendres. Un récapitulatif de ces résultats est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Paramètres des textures poreuses de cendres de balle de riz prétraitée à l'acide et calcinée sous air et sous argon à différentes températures.

Température d'obtention	Sous air		Sous argon	
	ABET (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	ABET _{éq} (m ² .g ⁻¹) Dont microporeux	V _p (cm ³ .g ⁻¹) Dont microporeux
600 °C	300 ± 12	0,40 ± 0,02	322 ± 13 261 ± 10	0,19 ± 0,01 0,11 ± 0,01
700 °C	315 ± 13	0,40 ± 0,02	322 ± 13 284 ± 11	0,19 ± 0,01 0,10 ± 0,01
800 °C	265 ± 11	0,35 ± 0,01	281 ± 11 231 ± 9	0,17 ± 0,01 0,10 ± 0,01

Seul l'impact de la température sur la structure des cendres obtenues sous argon est visible sur les spectres obtenus par FTIR-ATR (Annexe III.5), principalement au niveau des bandes à 1150 cm⁻¹ et 560 cm⁻¹ qui sont respectivement attribuées aux vibrations des liaisons C-O-C et C-C.

Des ATG ont alors été effectuées sous air avec les cendres carbonées pour mesurer le taux de carbone. Les courbes sont reportées en Figure 18.

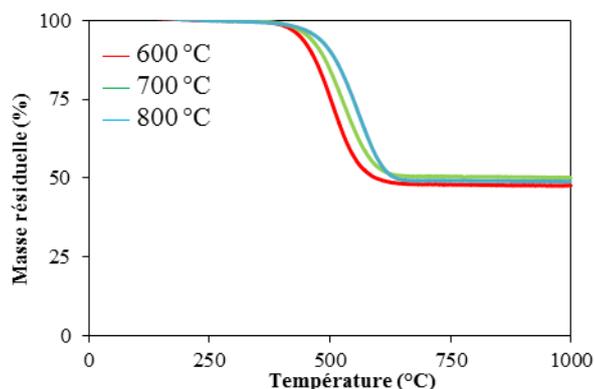


Figure 18 : Pertes de masse obtenues par ATG sous air à 5 °C.min⁻¹ des cendres de balle de riz prétraitées à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 600, 700 et 800 °C.

Ces courbes montrent que le taux de carbone résiduel dans les cendres est identique à 2,5 % près mais que la dégradation du carbone s'effectue à des températures d'autant plus élevées que la cendre a été elle-même initialement obtenue à une température plus élevée. Ainsi, la cendre obtenue à 600 °C commence à se dégrader sous air à partir de 380 °C tandis que celle obtenue à 800°C commence à se dégrader sous air à partir de 410 °C. Cette différence de 30 °C pourrait s'expliquer par une stabilité accrue du carbone lorsqu'il est obtenu à plus haute température.

Ainsi, le meilleur compromis entre stabilité du carbone et aire spécifique élevée est obtenu lors du traitement sous argon à 700 °C. Par souci de constance et pour garantir la cohérence des comparaisons de matériaux, **tous les traitements thermiques, qu'ils soient sous air ou sous argon ont été effectués à 700 °C.**

II.3. Durée du palier isotherme

Des études ont été réalisées par ATG sous argon jusqu'à 1000 °C sur des balles de riz prétraitées à l'acide avec différentes durées de palier dont les courbes sont visibles en Figure 19.

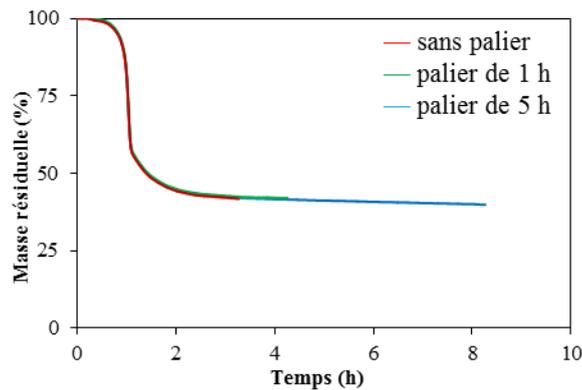


Figure 19 : Pertes de masse obtenues par ATG sous argon à 5°C.min⁻¹ de balle de riz prétraitée à l'acide sans et avec palier à 1000 °C pendant 1 h ou 5 h.

Ces résultats montrent que la durée du palier n'a que très peu d'influence sur la dégradation de la cendre puisque la perte de masse après un palier de 5 h à 1000 °C n'est supérieure que de 2 % à celle observée sans palier.

Ainsi, afin de s'assurer de la dégradation des composés organiques et d'optimiser l'utilisation des fours, le palier de 1 h a été sélectionné. Par souci de constance et pour garantir la cohérence des comparaisons de matériaux, **tous les traitements thermiques, qu'ils soient sous air ou sous argon, ont été effectués avec un palier de 1 h.**

II.4. Vitesse de montée en température

Le dernier paramètre du traitement thermique à optimiser est la vitesse de montée en température. Pour conclure sur la vitesse optimale, des balles de riz prétraitées à l'acide ont été pyrolysées sous argon à 700 °C avec différentes vitesses de montée puis les cendres obtenues ont ensuite été analysées par ATG sous air dont les courbes sont présentées en Figure 20.

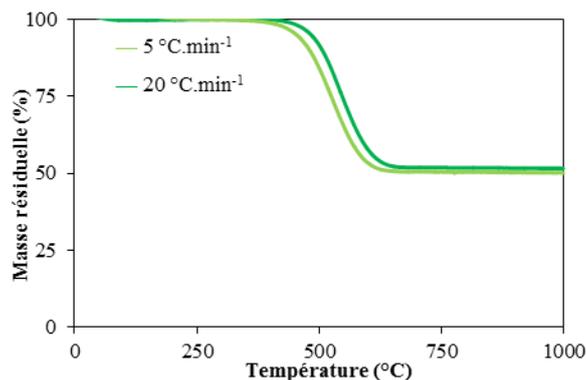


Figure 20 : Pertes de masse obtenues par ATG sous air à 5 °C.min⁻¹ des cendres de balle de riz prétraitée à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 700 °C avec une montée en température de 5 et 20 °C.min⁻¹.

Ces résultats montrent que le taux de carbone est identique lors de l'utilisation d'une vitesse de montée en température de 5 ou 20 °C.min⁻¹. En revanche, la dégradation du carbone intervient à une température 20 °C supérieure à celle de la cendre formée à l'aide de la vitesse de montée de 20 °C.min⁻¹.

Ainsi, afin de ne pas provoquer d'éclatement des structures par une montée en température trop brusque, la vitesse de 5 °C.min⁻¹ a été sélectionnée. Par souci de constance et pour garantir la cohérence des comparaisons de matériaux, **tous les traitements thermiques, qu'ils soient sous air ou sous argon, ont été effectués avec une vitesse de montée en température de 5 °C.min⁻¹.**

Pour conclure, les paramètres sélectionnés pour les traitements thermiques sont une vitesse de montée en température de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à un palier à 700 °C, maintenu pendant 1 h. Les balles de riz prétraitées à l'acide ont été calcinées et pyrolysées dans un four tubulaire tandis que les balles de riz brutes l'ont été dans un four à moufle.

III. Cendres siliciques

Pour rappel, ces cendres ont été obtenues par calcination sous air à 700 °C. Les cendres obtenues par calcination sous air de la balle de riz brute seront par la suite identifiées sous le nom **RRHA-Air** (pour Raw Rice Husk Ashes) et celles obtenues par calcination sous air de la balle de riz prétraitée à l'acide seront identifiées par **TRHA-Air** (pour Treated Rice Husk Ashes).

III.1. Morphologie et composition

Les morphologies des cendres **RRHA-Air** et **TRHA-Air** ont été étudiées par MEB. Si des informations sur leur composition générale ont été obtenues par MEB-EDX, des ATG et des analyses de FX ont toutefois été nécessaires afin de contrôler la pureté des produits.

Les images MEB et les cartographies EDX de RRHA-Air sont présentées respectivement en Figure 21 et en Figure 22, tandis que les images MEB et les cartographies EDX de TRHA-Air sont données en Figure 23 et en Figure 24

Les images MEB montrent que la morphologie générale ne varie que modérément par rapport à celle de leur balle initiale. Seul un phénomène de contraction du grain qui conduit à son enroulement sur lui-même peut être observé. La taille des grains est fortement réduite et leur résistance mécanique plus faible.

Les cartographies EDX de sections polies des balles montrent que la silice est toujours présente de manière concentrée à l'extérieur de la coque, mais également au cœur de la balle dans des « piliers » qui lient les parties externes et permettent le maintien de la structure. Le potassium, présent exclusivement dans RRHA-Air, est réparti de manière homogène dans le matériau (Figure 22). Le carbone issu de la balle est totalement absent des deux cendres et son signal est exclusivement dû à la résine utilisée pour l'enrobage. Ceci est confirmé par ATG ainsi que par l'analyse du carbone (Annexe III.6).

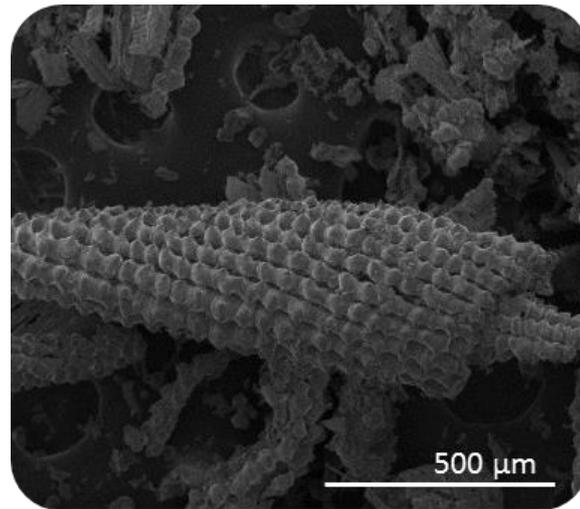


Figure 21 : Image MEB de RRHA-Air.

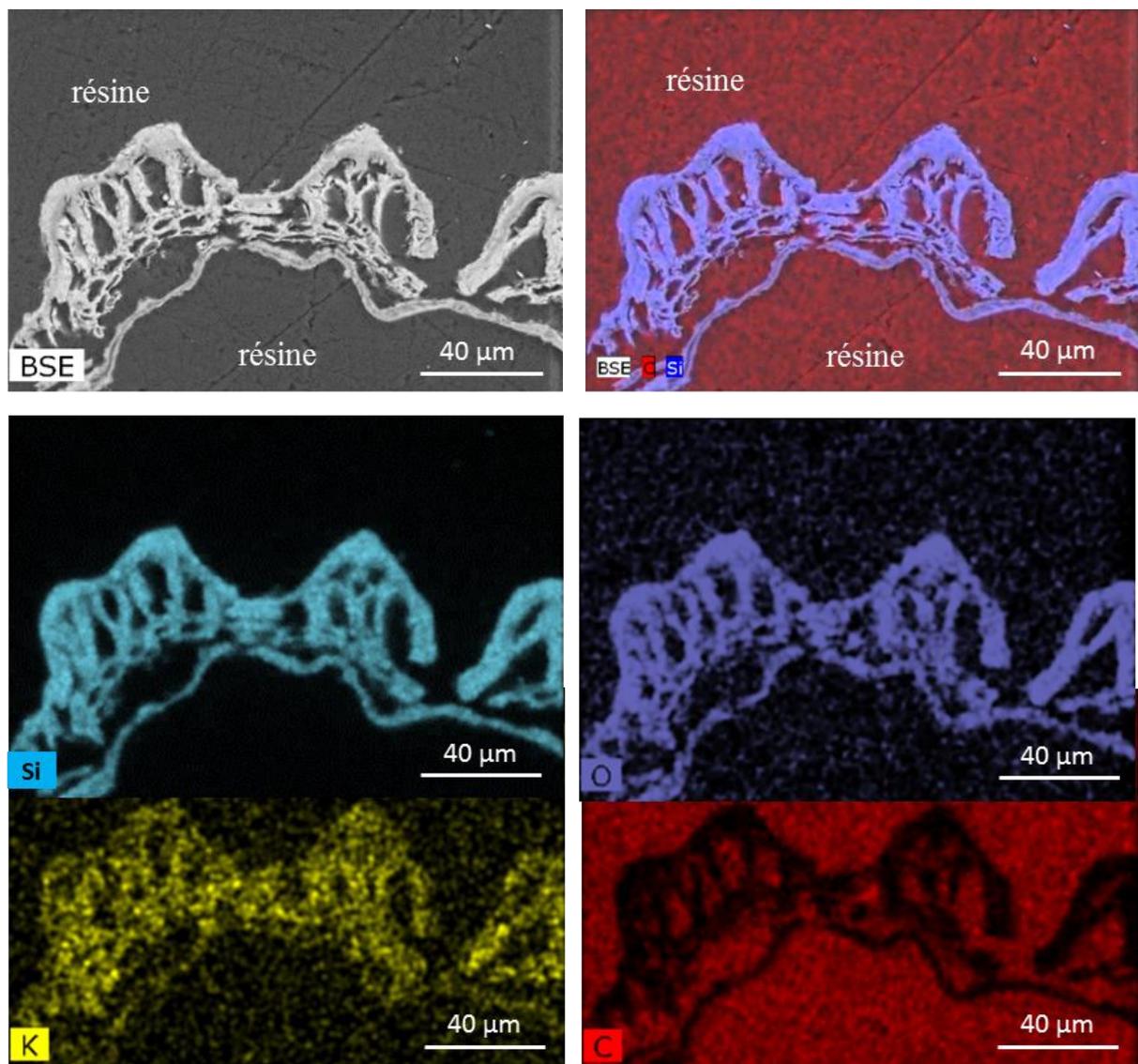


Figure 22 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Air enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Potassium : jaune ; Carbone : rouge).

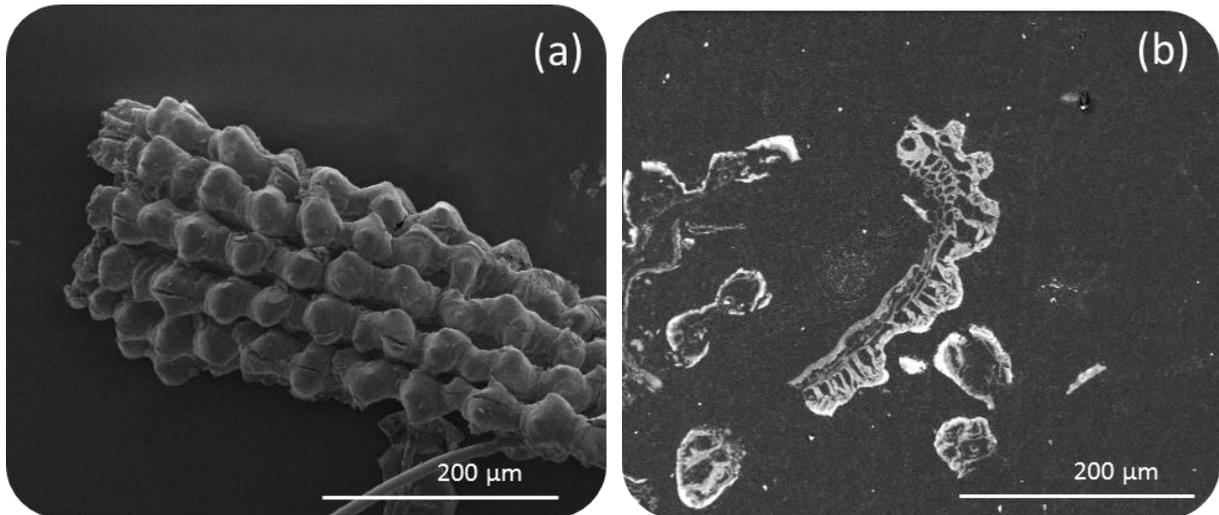


Figure 23 : Images MEB de TRHA-Air : vue globale (a) et vue en coupe (b).

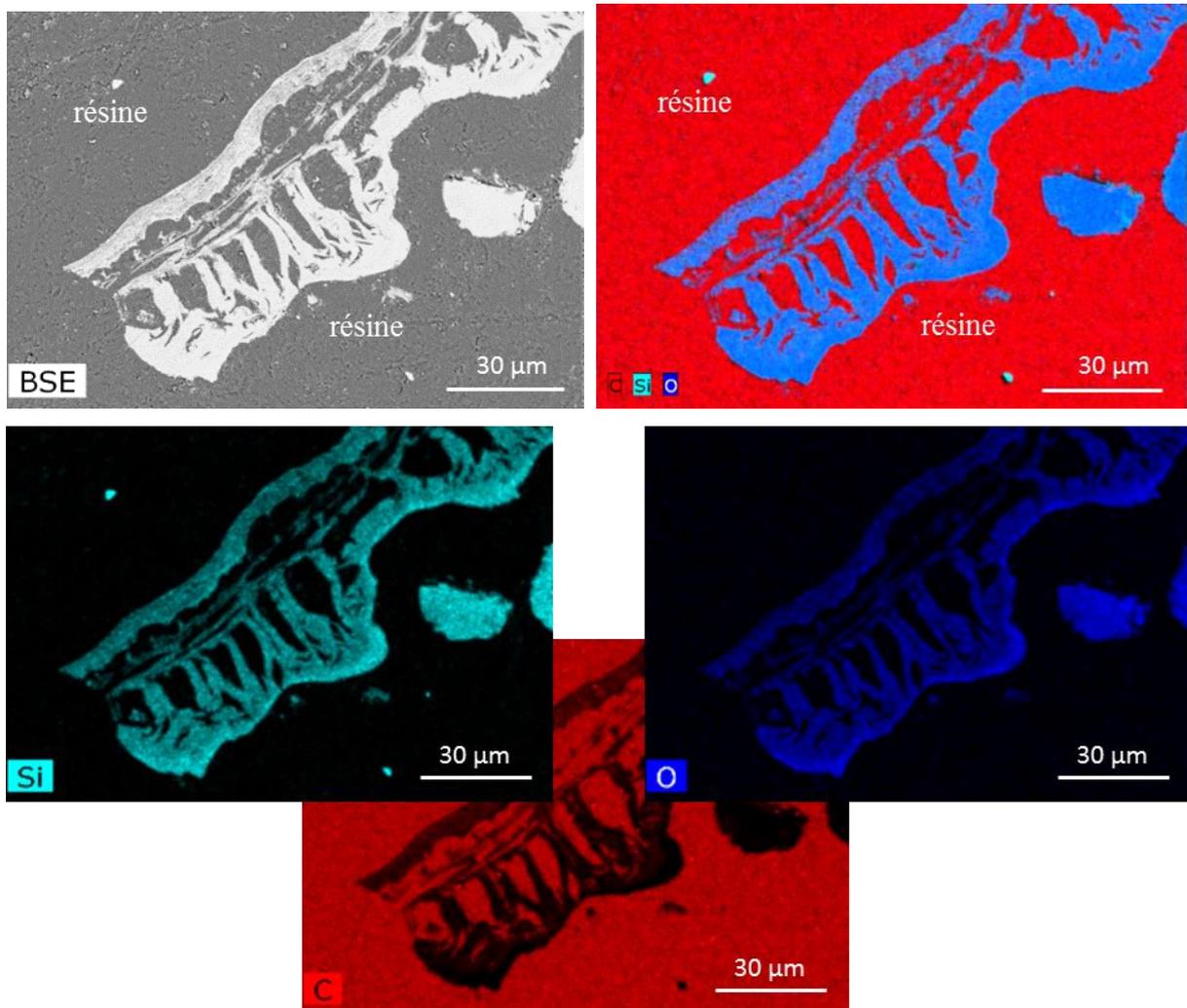


Figure 24 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Air enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Carbone : rouge).

Les impuretés minérales ont été mesurées en FX et les spectres sont reportés en Figure 25.(a) et (b).

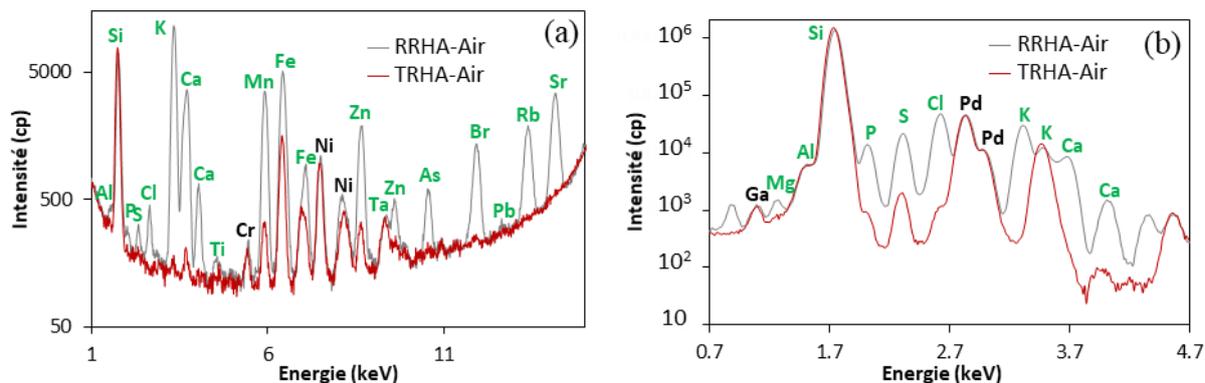


Figure 25 : Spectres de FX de RRHA-Air et TRHA-Air sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).

Les impuretés initialement présentes dans la balle de riz le sont toujours dans RRHA-Air tandis que les seuls éléments présents dans TRHA-Air sont surtout des traces de K et de Ca.

III.2. Texture poreuse

Afin de déterminer la texture poreuse, RRHA et TRHA ont été analysés par adsorption-désorption d'azote à 77 K. Les isothermes sont présentées sur la Figure 26.

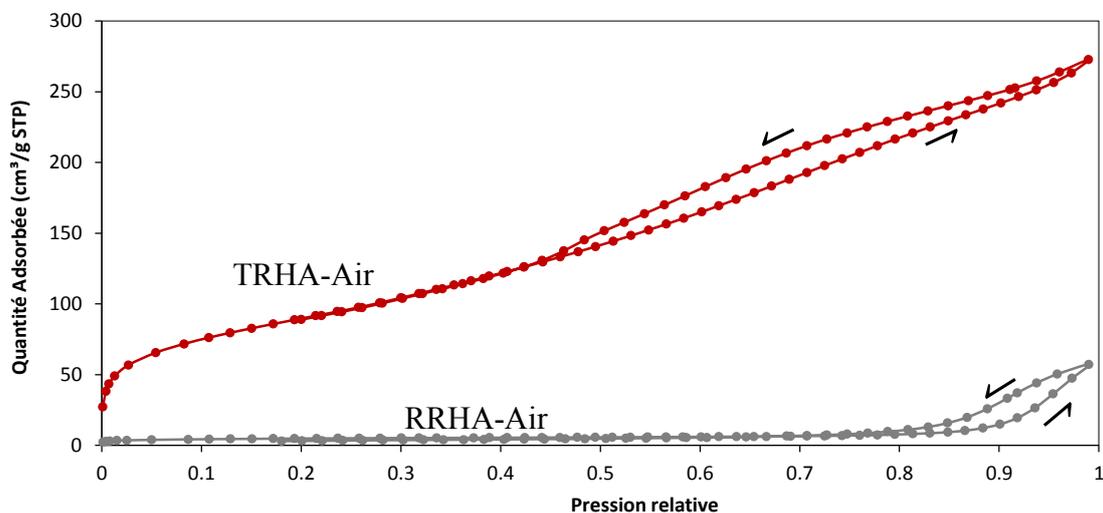


Figure 26 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Air et TRHA-Air.

Bien que ces isothermes puissent être assimilées à des types II selon la classification IUPAC, la structure non rigide que suggèrent de tels types d'isothermes est incompatible avec la nature siliciée du matériau. C'est pour cette raison que ces isothermes doivent être assimilées plutôt à des types IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux dans lesquels une condensation capillaire se produit. Les boucles d'hystérésis sont difficilement assimilables à

l'une des boucles modèles de l'IUPAC mais pourraient correspondre à des boucles H₁ sans palier de saturation. Il est à souligner que ces matériaux, comme les suivants, sont élaborés à partir de matériaux naturels rendant donc délicate l'utilisation de modèles standard pour les représenter. Toutefois, leur nature mésoporeuse rend l'application du modèle BJH possible et permet d'estimer leur taille de pores, via l'utilisation d'hypothèses notamment sur la forme des pores et la manière dont l'adsorption de diazote et sa condensation capillaire se produisent.

Les résultats issus de l'application du modèle BET pour obtenir l'aire spécifique BET, A_{BET}, et du modèle BJH, permettant d'obtenir la distribution de tailles de pores pour les deux cendres (Figure 27), sont résumés dans le Tableau 3.

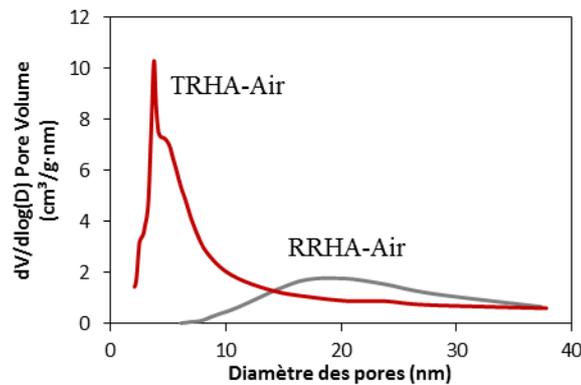


Figure 27 : Distributions de taille de pores pour RRHA-Air et TRHA-Air.

Tableau 3 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Air et TRHA-Air.

Matériau	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre moyen équivalent des pores (nm)
RRHA-Air	15 ± 1	0,09 ± 0,01	20
TRHA-Air	330 ± 13	0,43 ± 0,02	3,8 et 4,6

Ces résultats montrent que la A_{BET} et le V_p obtenus pour TRHA-Air sont respectivement environ 20 et 4 fois supérieurs aux valeurs obtenues pour la cendre RRHA-Air. De plus, alors que pour RRHA-Air, la distribution des mésopores est large et leur diamètre est compris entre 10 et 30 nm, la cendre TRHA-Air présente des diamètres de pores principalement compris entre 2 et 9 nm avec une population importante de pores centrée autour de 3,8 nm.

III.3. Structures locale et cristalline

Les analyses structurales de ces cendres ont été réalisées par DRX, spectroscopie de RMN du ^{29}Si en phase solide, FTIR-ATR et XPS.

La Figure 28 présente les diffractogrammes de RRHA-Air et TRHA-Air.

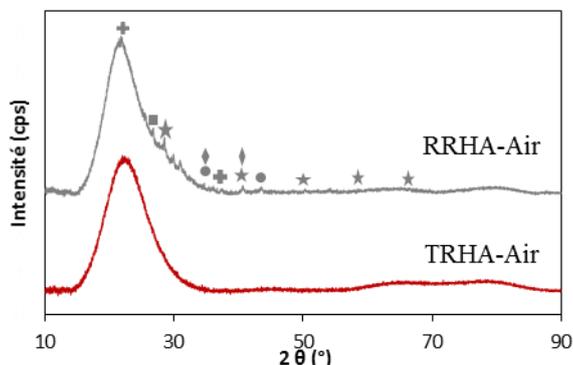


Figure 28 : Diffractogrammes de RRHA-Air et TRHA-Air (★ : KCl ; ◆ : MnO ; ⊕ : Cristobalite ; ● : Al_2O_3 ; ■ : Quartz).

Les analyses DRX montrent que si TRHA-Air ne présente que le signal caractéristique de la silice amorphe à 22° , RRHA-Air présente un pic fin à 22° au sommet de ce signal ainsi qu'un pic à $36,8^\circ$, pics caractéristiques de la cristobalite^[15]. Généralement, la cristallisation de la silice pure se produit à partir de 1300°C et commence par la formation de cristobalite puis de tridymite et enfin de quartz^[16,17]. Cependant, selon le taux d'impuretés présent dans la silice, les températures de cristallisation peuvent fortement diminuer. Ainsi, avec une teneur de 870 ppm en Na dans le solide, la cristallisation de la silice amorphe en β -cristobalite est observée à partir de seulement 700°C ^[18]. D'autres éléments tels que K, Ca, Pb et Zn ont également des effets prononcés sur la cristallisation de la silice^[18]. En effet, la présence d'éléments comme K et Ca entraîne la formation de mélanges eutectiques de types K-Si-O ou Ca-Si-O qui ont des températures de fusion plus faibles que celle de la silice SiO_2 ^[9]. Lorsque ces oxydes ternaires refroidissent et se solidifient, une cristallisation de la structure a alors lieu, conduisant ainsi à l'obtention de silicates comme la cristobalite qui intègre ces éléments comme compensateurs de charge des oxygènes non pontants au sein du réseau^[19].

Dans le cas de la cendre RRHA-Air, la formation de cristobalite à 700°C provient probablement de la présence des différentes impuretés identifiées dans la balle de riz, principalement K et Ca. Par ailleurs, l'obtention de cristobalite lors de la calcination de la balle de riz à des températures comprises entre 700 et 800°C a déjà été observée dans la littérature^[20,21,22,23]. Ces résultats expliquent aussi la faible porosité obtenue avec RRHA-Air par abaissement de la température de frittage. En effet, les phases vitreuses frittent généralement

par écoulement visqueux et la présence d'impuretés abaisse la température de transition vitreuse de la silice. De plus, la présence de quartz, révélée par le pic à $26,6^\circ$, peut également être due à la présence d'impuretés qui en abaissent la température de formation^[24]. La présence de ce quartz peut aussi provenir de sable issu de la récolte de la balle de riz sur son lieu de production qui, pour TRHA-Air, aurait été évacué lors des différentes phases de lavage. Les autres impuretés présentes dans RRHA-Air et caractérisées par DRX sont soit sous la forme d'oxydes tels que MnO ^[25] ou Al_2O_3 ^[26], soit sous la forme de sel tel que la sylvite (KCl)^[27,28]. Les oxydes peuvent être intégrés dans une structure type silicate ou, comme les sels, être présents de manière isolée de la silice.

En revanche, aucun signe de cristallisation n'est observé pour TRHA-Air lors de l'augmentation de la température et ce jusqu'à $1200^\circ C$ (Annexe III.7). Ceci atteste de la grande pureté de la silice obtenue^[16].

Ces résultats sont confirmés par les spectres FTIR-ATR des deux cendres reportés Figure 29 dans lesquels les bandes caractéristiques de SiO_2 amorphe sont observables^[4]. En effet, les deux spectres présentent la bande très intense à 1040 cm^{-1} ainsi que son épaulement à 1190 cm^{-1} , les bandes à 800 cm^{-1} , à 435 cm^{-1} et à 560 cm^{-1} .

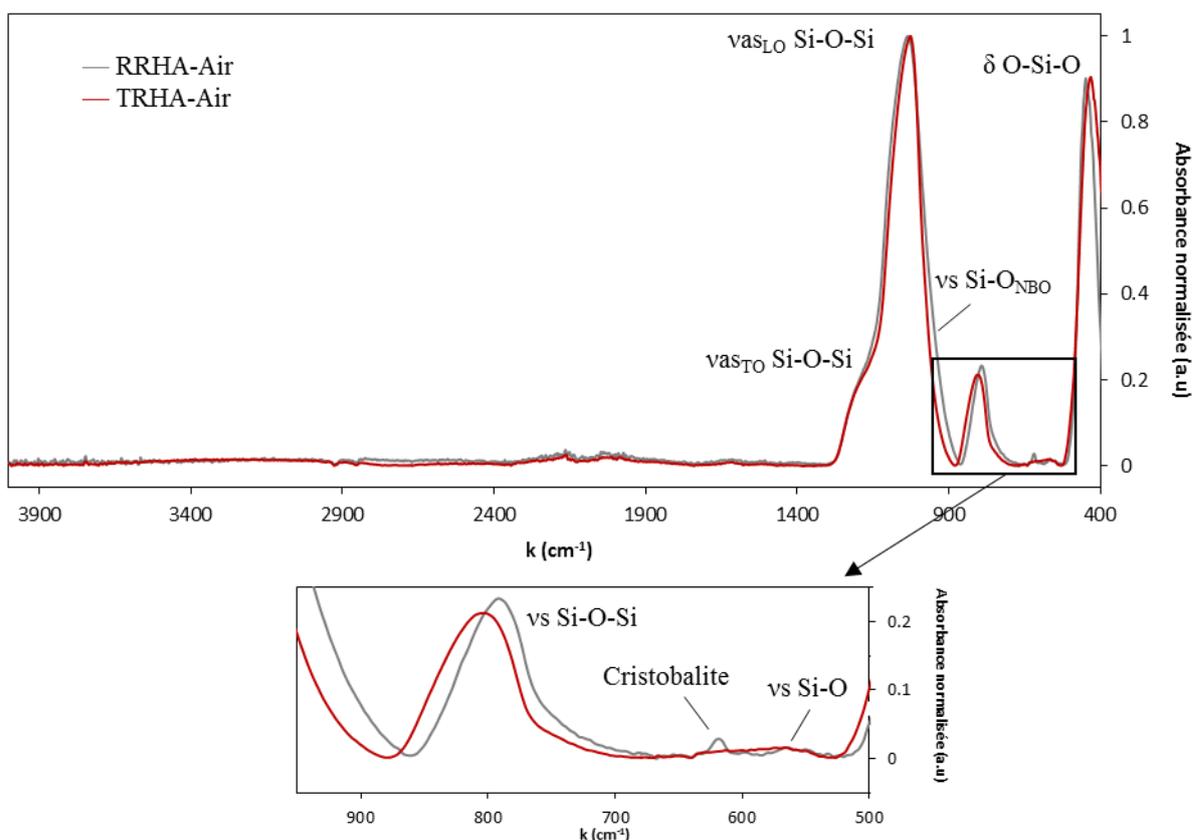


Figure 29 : Spectres FTIR-ATR de RRHA-Air et TRHA-Air.

Une des différences notables entre RRHA-Air et TRHA-Air est la présence d'une bande de faible intensité à 610 cm^{-1} sur le spectre RRHA-Air. Elle est caractéristique de la présence de cristobalite^[29] et confirme donc sa présence. De plus, l'absence de bandes aux environs de 3600 cm^{-1} montre aussi la faible quantité voire l'absence de groupements O-H de surface. Il est intéressant de constater qu'il existe une légère différence au niveau de la bande à 960 cm^{-1} entre RRHA-Air et TRHA-Air. En effet, RRHA-Air semble présenter une intensité plus élevée que TRHA-Air à ce niveau-là. Cette bande est caractéristique des liaisons Si-O de groupements dont l'oxygène est non-pontant (NBO de l'anglais *non-bridging oxygen*). Un oxygène est dit pontant lorsqu'il est situé entre 2 atomes de silicium, il est non-pontant lorsqu'il est situé entre un atome de silicium et un atome d'hydrogène ou de potassium par exemple. Il peut s'agir alors de silanols (Si-O-H) ou, dans le cas présent, d'inclusion d'éléments modificateurs de réseau du type Si-O-K ou Ca par exemple^[5]. Cela est en accord avec l'hypothèse selon laquelle des éléments autres que Si sont inclus dans le réseau de silice.

Par ailleurs, les analyses RMN en phase solide du ^{29}Si , qui sont présentées en Figure 30 vont également dans le sens de l'inclusion d'éléments dans le réseau de la silice. Pour rappel, la désignation Q^n est utilisée pour préciser la nature des tétraèdres de silice SiO_4 , avec n ($0 \leq n \leq 4$) le nombre de SiO_4 qui partagent un sommet avec le tétraèdre considéré^[30]. Ainsi, un atome de Si en Q^3 dispose de 3 liaisons Si-O-Si et d'une liaison Si-O-H ou Si-O-K par exemple.

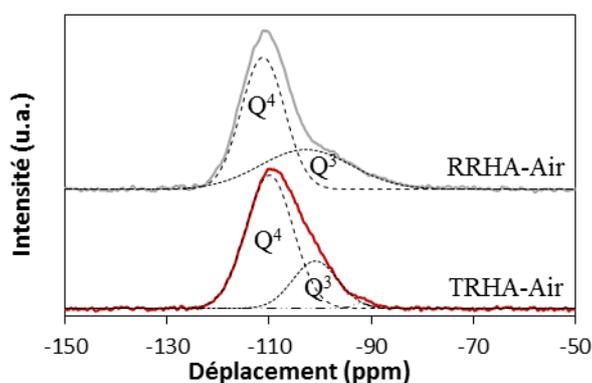


Figure 30 : RMN en phase solide du ^{29}Si de RRHA-Air et TRHA-Air.

En effet, les résultats montrent que le taux de silicium en Q^4 à -110 ppm dans le solide est plus élevé pour TRHA-Air ($\approx 75\%$) que pour RRHA-Air ($\approx 60\%$) ce qui est cohérent avec une dépolymérisation de la silice de RRHA-Air et donc la présence de liaisons Si-O avec des oxygènes non-pontants.

Enfin, les analyses XPS de RRHA-Air ont permis d'apporter quelques compléments d'information sur la structure du matériau et celle des impuretés^[31,32].

Les résultats concernant le silicium confortent les résultats obtenus par RMN. Le pic du silicium peut être décomposé en 4 pics, soit 2 doublets spin-orbite $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ correspondant respectivement au Si en Q^4 à 102,90 eV^[33] et au Si en Q^3 ^[33] ou aux siliciums présents dans des structures types SiO_x ($x < 2$) à 101,85 eV^[34]. Les contraintes imposées pour la décomposition du pic sont celles classiquement utilisées pour ce type de matériaux et stipulent que les largeurs à mi-hauteur sont toutes égales, les aires des $2p_{1/2}$ sont égales à la moitié des aires de $2p_{3/2}$ et leur énergie de liaison est supérieure à celle des $2p_{3/2}$ de 0,617 eV^[33]. Ainsi, les pics $2p_{1/2}$ sont totalement dépendants des $2p_{3/2}$, donc seuls ces derniers seront décrits. Le pic de l'oxygène quant à lui a été décomposé sans aucune contrainte. Les décompositions des pics du silicium et de l'oxygène sont présentées en Figure 31.

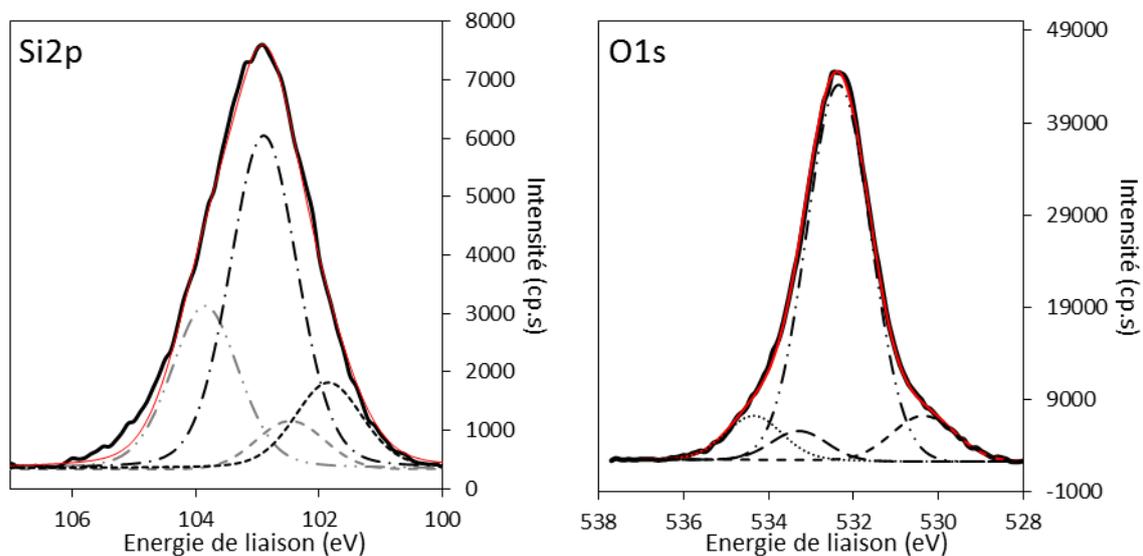


Figure 31 : Décompositions des pics de la silice et de l'oxygène de RRHA-Air en XPS.

Les résultats montrent que la meilleure décomposition du pic Si2p par 4 fonctions de Voigt, ne permet pas un bon recouvrement aux énergies de liaisons les plus hautes (vers 105 eV). Le silicium ne présentant pas de pic référencé dans cette région, ceci est probablement un artefact de mesure dû à un effet de charge de l'échantillon.

Les pics du silicium sont liés à ceux de l'oxygène présents à 532,35 et 530,35 eV qui correspondent respectivement aux oxygènes pontants et non-pontants^[33]. Enfin, le pic de l'oxygène à 534,35 eV peut être attribué à la présence cumulée d'eau sorbée dans les pores du matériau^[35] et de carbonates^[36]. Le pic à 533,30 eV est induit par le carbone adventice (c'est-à-dire du carbone apporté par l'exposition à l'air du matériau). Plus précisément, l'oxygène apporté par le carbone adventice et les carbonates est responsable de 12 % de l'aire du pic total d'oxygène^[37] (Annexe III.8).

De manière similaire au pic de silicium, les pics du potassium et du calcium ont été décomposés en considérant pour chaque pic $2p_{3/2}$, un pic $2p_{1/2}$ dont les propriétés sont directement liées au pic $2p_{3/2}$. Pour ces éléments, les largeurs à mi-hauteur des doublets spin-orbite doivent être égales et l'aire sous un pic $2p_{1/2}$ doit être 2 fois plus faible que celle du pic $2p_{3/2}$ associé. Pour le potassium, l'écart d'énergie de liaison entre le $2p_{1/2}$ et le $2p_{3/2}$ doit être de 2,77 eV mais il doit être de 3,5 eV dans le cas du calcium. La décomposition de ces pics est présentée en Figure 32.

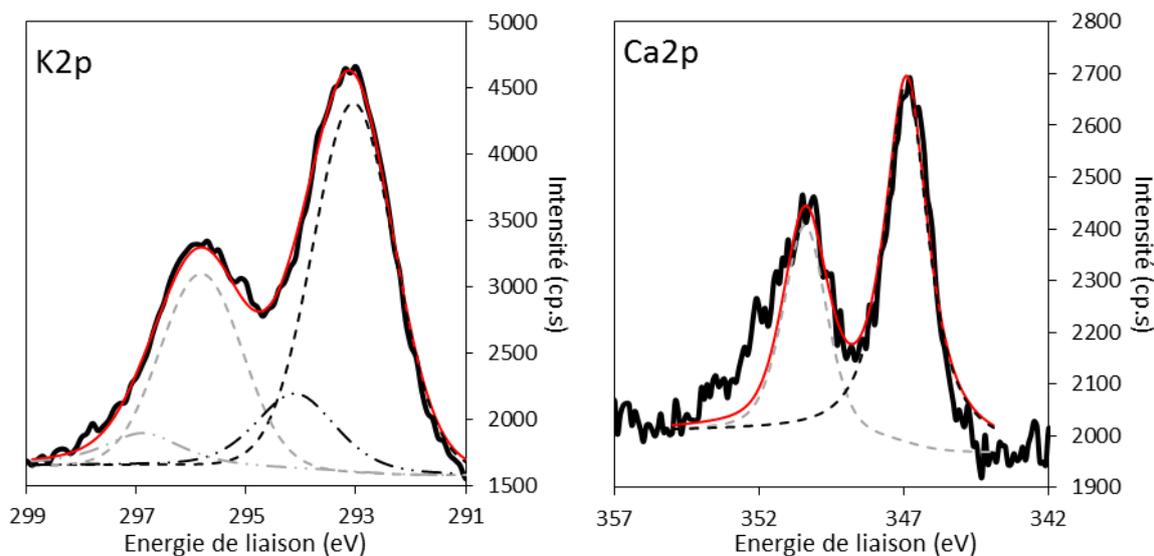


Figure 32 : Décomposition des pics du potassium et du calcium de RRHA-Air en XPS.

Pour le potassium, deux contributions sont suffisantes pour permettre une bonne simulation du pic : une contribution à 293,05 eV dont l'énergie est similaire à celle du pic de K_2O ^[33] et une autre contribution à 294,10 eV ayant une énergie similaire à celle du pic rattaché au KCl ^[38]. Ce résultat confirme la présence du KCl observé par DRX. Pour le calcium une contribution à 346,8 eV similaire à celle des carbonates^[36] permet de simuler de manière satisfaisante le spectre. De la même manière que dans le cas du silicium, le décalage entre le modèle et l'expérience aux énergies de liaisons élevées (vers 353 eV) peut être attribué à un effet de charge.

Les analyses précédentes ont montré que les silices obtenues dans ces cendres étaient faiblement hydroxylées. Afin de les utiliser comme matériaux sorbants, il est nécessaire de former des groupements O-H en surface. Ainsi, des tests d'activation de la silice ont été réalisés avec succès sur TRHA-Air (Annexe III.9).

III.4. Nanostructure

Afin de comparer la nature des deux types de silice, les cendres ont été analysées par SANS en suspension dans différents mélanges de solvant H₂O/D₂O qui, selon leur composition, permettent d'écranter la diffusion de la partie silice et donc de déterminer leur densité et d'obtenir des informations sur leur structure. Avec cette technique il est possible de sonder des domaines de taille allant du nanomètre à quelques centaines de nanomètres. La composition des mélanges H₂O/D₂O utilisés pour chaque mesure ainsi que leur densité de longueur de diffusion associée sont données dans le Tableau 4. La diffusion apportée par la silice, qui possède classiquement une masse volumique $\rho_m = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui correspond à une densité de longueur de diffusion de $3,48.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, sera donc théoriquement écranée dans les conditions de solvant 2, en considérant que les échantillons sont totalement imprégnés par les mélanges.

Tableau 4 : Compositions et densités de longueur de diffusion des mélanges H₂O/D₂O utilisés.

X	0	1	2	3	4
H ₂ O	100 %	75 %	41 %	20 %	0 %
D ₂ O	0 %	25 %	59 %	80 %	100 %
$\rho \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$-5,62.10^{09}$	$1,17.10^{10}$	$3,53.10^{10}$	$4,98.10^{10}$	$6,37.10^{10}$

Ecranter SiO₂

Les courbes présentées en Figure 33 montrent la diffusion de neutrons de RRHA-Air et TRHA-Air dans les 5 mélanges H₂O/D₂O décrits dans le Tableau 4.

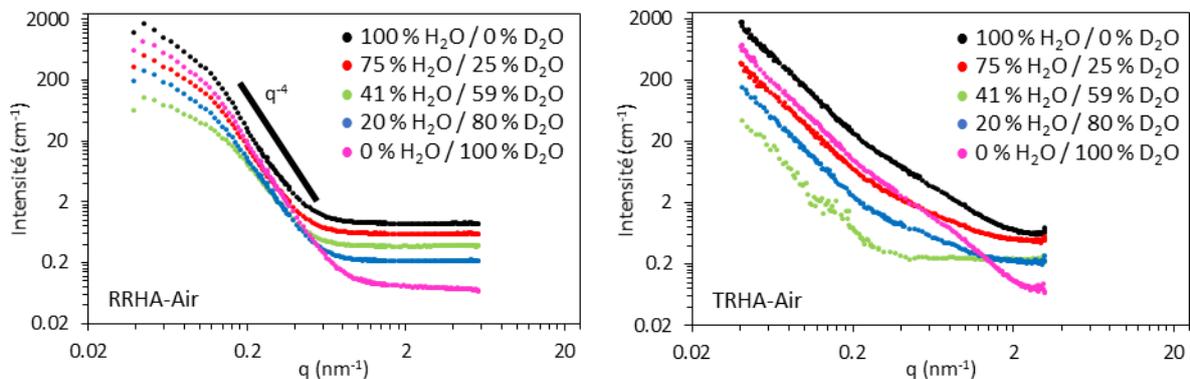


Figure 33 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Air et TRHA-Air en suspension dans différents mélanges H₂O/D₂O présentés dans le Tableau 4.

Ces courbes apportent plusieurs informations. Tout d'abord, ce sont bien les conditions de solvant 2 (courbes vertes, 41 %_H, 59 %_D) qui présentent le niveau de diffusion le plus faible à petit q . Aux grands angles, le niveau est donné par la diffusion incohérente, relative à la concentration en H. Cependant, il est toutefois difficile de parler d'extinction de diffusion car le niveau de diffusion est toujours relativement élevé. Ce résultat était attendu car la diffusion

des silices agrégées et poreuses est quasiment impossible à écranter totalement du fait de leur facteur de structure très marqué et des variations de densité de la solution au sein des pores.

De plus, il apparaît que les deux cendres n'ont pas du tout le même arrangement à l'échelle nanométrique, tout particulièrement en ce qui concerne leur surface comme le montre la Figure 34.

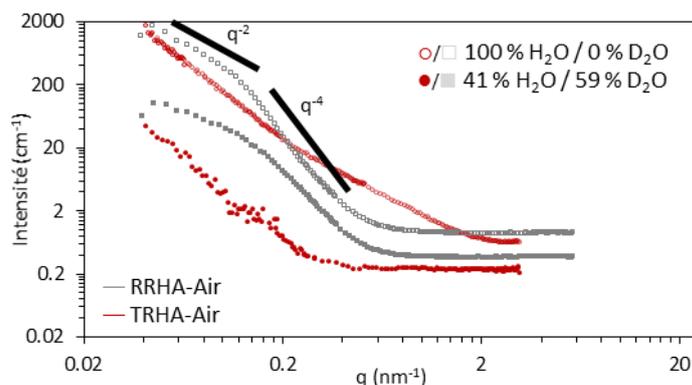


Figure 34 : Comparaison des diffusions neutroniques obtenues pour RRHA-Air et TRHA-Air dans les conditions de solvant 2 et 4.

En effet, la diffusion relative à RRHA-Air présente un régime intermédiaire en q^{-4} . Cela signifie que l'interface entre le solide et le solvant peut être décrite comme abrupte ou franche^[39]. Ceci est compatible avec un matériau relativement dense présentant peu d'anfractuosités à sa surface et donc une aire spécifique faible, calculée comme étant de l'ordre de 2-3 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Annexe III.10). En allant vers des gammes de vecteurs d'onde plus petits, une rupture de pente brutale est visible qui évolue de q^{-4} à q^{-2} . Le régime en q^{-2} est spécifique d'un arrangement 2D sous la forme de plans^[40]. La gamme de q à laquelle se produit cette rupture de pente semble indiquer que la taille de ces plans est voisine de 60 nm ($\frac{2\pi}{q} = d$ avec $q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$).

La courbe relative à TRHA-Air présente quant à elle un régime intermédiaire moins marqué, en $q^{-1,6}$. Cette valeur, de dimension fractale, indique que l'interface entre le solvant et le matériau est moins franche et que la surface présente probablement des interstices et des anfractuosités à l'échelle du nanomètre. Cette description est compatible avec un matériau présentant une porosité de surface, développant ainsi une aire spécifique élevée. Le régime de pente semble augmenter aux petits angles pour TRHA-Air ($q^{-2,3}$), ce qui est compatible avec une densité apparente qui augmente, et donc une porosité qui diminue, à mesure qu'on s'éloigne de la surface du matériau.

Afin de statuer sur cette observation, des images de lames minces réalisées par FIB à différents endroits dans TRHA-Air ont été réalisées par MEB et sont présentées en Figure 35.

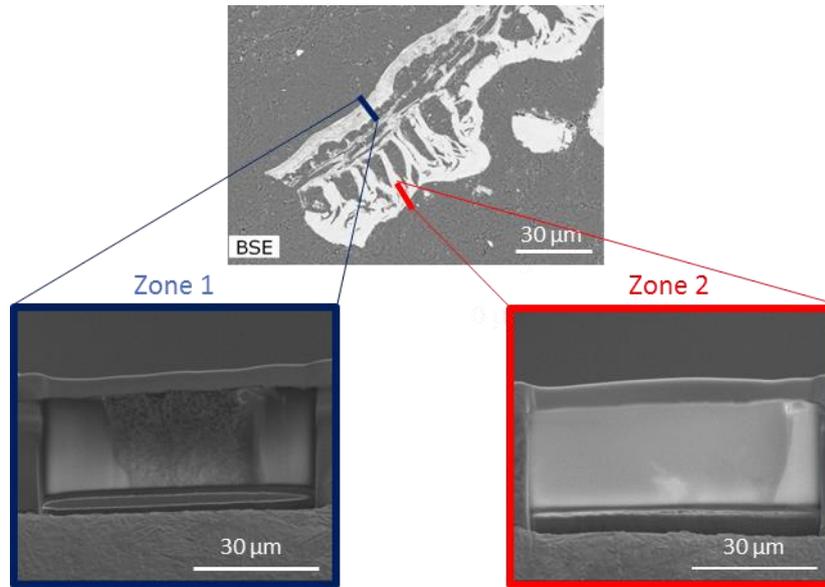


Figure 35 : Emplacement des lames minces réalisées par FIB sur TRHA-Air.

Il apparaît sur ces prises de vue que, selon l'emplacement de la lame, la silice ne présente pas la même morphologie. En effet, la lame réalisée dans la zone 1 (encart bleu) présente des particules de silice de taille nanométrique tandis que la lame de la zone 2 (encart rouge) présente une silice dense. Ces observations se confirment à plus fort grossissement et en MET comme le montre la Figure 36.

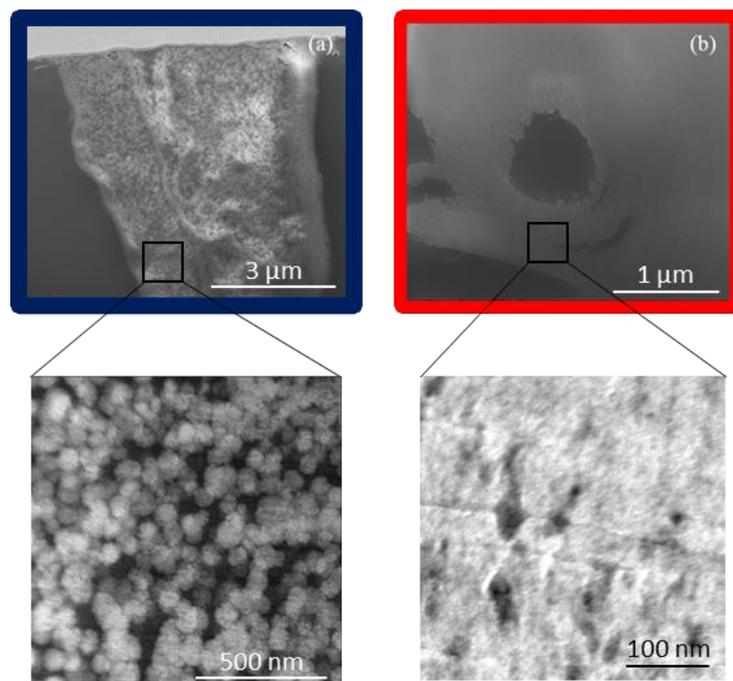


Figure 36 : Images MEB des zones 1 (a) et 2 (b) des lames réalisées à partir de TRHA-Air et images MET associées.

Un motif particulier se démarque dans la zone 1 (encart bleu, Figure 35), il s'agit de sortes de « fibres » dont un grossissement est disponible en Figure 37.

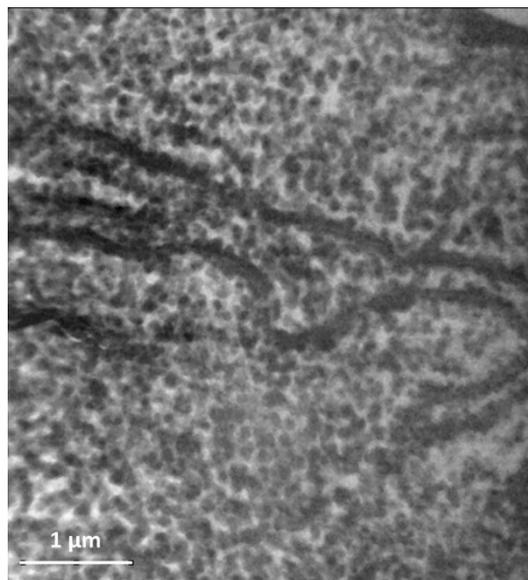


Figure 37 : Grossissement sur les « fibres » présentes dans la zone 1.

Ces fibres semblent correspondre à une agglomération de particules et pourraient être responsables de la pente en q^{-2} observée au SANS en Figure 34. En effet, si une pente en q^{-2} peut être compatible avec une structure plane en 2 dimensions, elle peut aussi être relative à un agrégat de dimension fractale 2. Dans cette étude, aucune structure plane n'a été révélée au microscope.

Des analyses EDX effectuées en MET sur la zone 1, et notamment sur ces fibres, et présentées en Figure 38, permettent de révéler que les particules observées sont effectivement constituées de silice et que les fibres observées sont constituées de ces particules de silice.

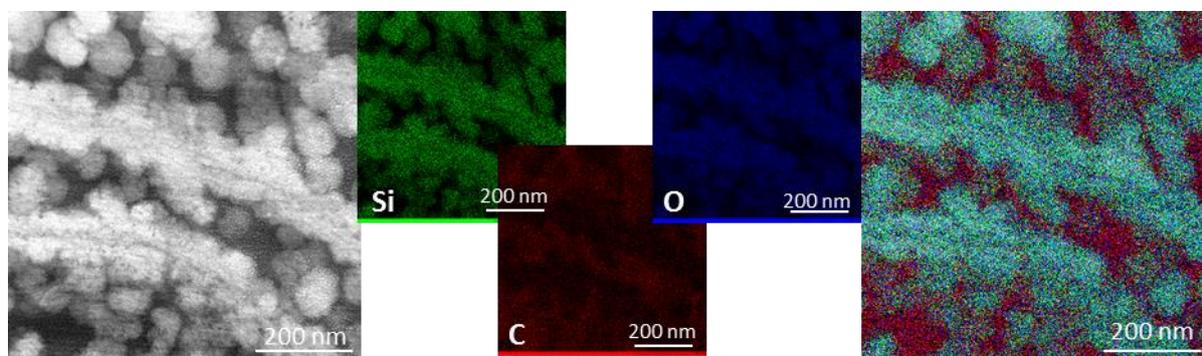


Figure 38 : Image MET et cartographies EDX associées d'une lame mince de TRHA-Air enrobée dans une résine.

En se focalisant à présent sur une des nanoparticules de cette zone (Figure 39), il est possible d'en préciser leur taille et d'autres propriétés.

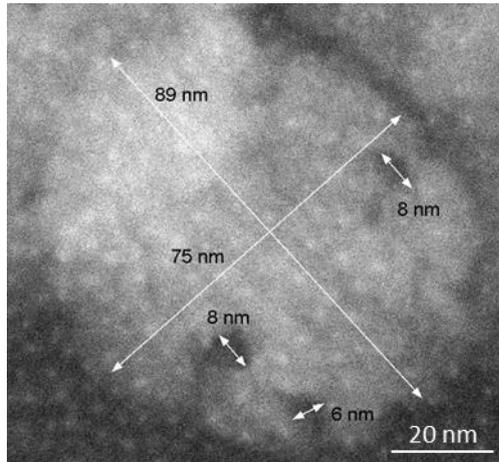


Figure 39 : Image MET d'une nanoparticule de silice de TRHA-Air.

En considérant ces particules comme sphériques, car leur déformation est inférieure à 10 %, une analyse de comptage, effectuée sur 90 particules et 6 images MET à différents grossissements, montre que ces nanobilles de silice présentent un diamètre moyen de 83 ± 12 nm et des pores de diamètres compris entre 5 et 8 nm (Annexe III.11). Il est à noter que les « points » blancs observés sur l'image (< 2 nm) proviennent de la préparation de l'échantillon par FIB.

Une reconstruction 3D de la zone 1 de TRHA-Air a été effectuée à l'aide d'images obtenues par STEM en changeant l'orientation de l'échantillon de manière incrémentale entre chaque cliché. Cette reconstruction compile 70 images obtenues sur une gamme d'inclinaison de 140° , elle est présentée en Figure 40.

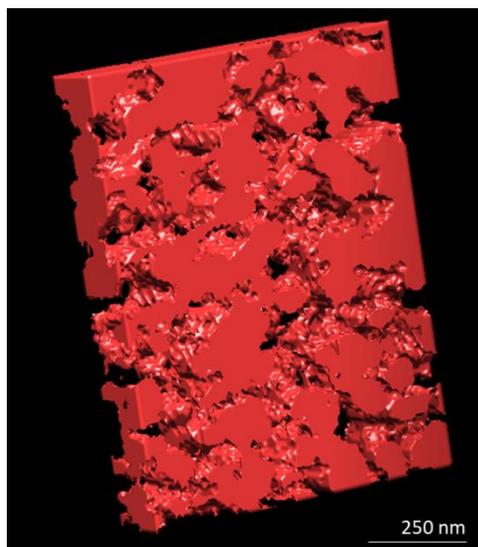


Figure 40 : Reconstruction 3D de la lame mince effectuée en zone 1 de TRHA-Air et observée en MET à balayage.

Sur cette reconstruction, il est visible que de nombreuses irrégularités sont présentes dans l'échantillon, représentatives de la morphologie en nanobilles.

A partir des différents clichés réalisés, il est possible d'estimer la part de silice sous forme de nanobilles par rapport à la totalité de la silice présente dans la cendre (Annexe III.12). Cette part a été calculée comme représentant 20 %_v de la silice conduisant ainsi à une aire spécifique de 1640 m².g⁻¹. Cette approche purement visuelle nécessite de nombreuses approximations et hypothèses quant à la répartition des nanobilles dans le matériau et le pourcentage volumique obtenu est probablement très sous-estimé, conduisant à l'obtention d'une aire spécifique trop élevée pour être cohérente.

Ainsi, comme le SANS l'a également montré, il semblerait que ces objets nanométriques soient responsables de l'aire spécifique élevée de ce matériau mais que la surface qu'ils apportent soit ensuite « diluée » par la silice dense à une échelle plus grande.

Afin d'étudier les propriétés nanostructurales des matériaux sur des distances caractéristiques allant de 0,24 à 125 nm, des analyses USAXS et SWAXS ont été réalisées. La Figure 41 présente les courbes de diffusion obtenues pour RRHA-Air et TRHA-Air.

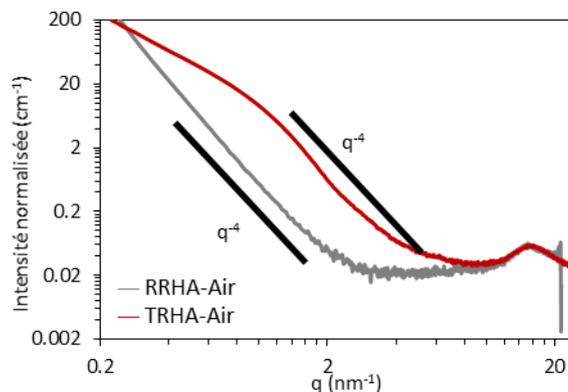


Figure 41 : Courbes de diffusion obtenues par USAXS et SWAXS de RRHA-Air et TRHA-Air.

La contribution en q^{-4} est bien définie sur l'ensemble du domaine étudié par SAXS pour RRHA-Air, ce qui confirme que la silice de ce matériau présente une interface lisse et donc peu d'aire spécifique. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par SANS dans cette gamme de q .

En revanche, la courbe de diffusion de la cendre TRHA-Air présente un pic large autour de 1 nm⁻¹ caractéristique d'une diffusion d'objets de l'ordre de quelques nanomètres qui peut être attribué à la diffusion des pores de la cendre. Afin de déterminer l'aire spécifique de ces pores, la courbe a été simulée (Annexe III.13) en tenant compte de 3 contributions relatives aux

observations déjà réalisées sur cette cendre : une contribution de la silice dense intégrée dans le bruit de fond par une fonction en $Iq^{4[41]}$, une distribution gaussienne de sphères semblable à la distribution de tailles de pores obtenue par adsorption-désorption d'azote centrée sur 3,8 nm de diamètre avec un contraste de densité entre l'air et la silice ($\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et une distribution gaussienne de sphères centrée sur 83 nm, taille obtenue par l'analyse des images MET, et dont la densité correspond à la densité de la silice mésoporeuse ($\rho_{SiO_2\text{nanobilles}} = V_p \times \rho_{SiO_2} = 0,95 \text{ g.cm}^{-3}$). Il apparaît que l'ajout de sphères d'interface lisse ne permet pas d'obtenir une simulation correcte de la courbe à petit q qui présente une pente en $q^{-2.6}$ caractéristique d'une interface probablement très rugueuse. En tenant compte d'une masse volumique de la silice de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, l'aire spécifique développée par les pores est de $780 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce résultat met une nouvelle fois en évidence que l'essentiel de l'aire développée par TRHA-Air, soit $330 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, provient des plus petits mésopores présents dans les nanobilles de silice. En considérant que ces valeurs sont représentatives des aires réelles, il en résulte un pourcentage de nanobille de 38,5 %, soit près de deux fois plus élevé que par le biais de l'estimation visuelle précédemment présentée.

Une des hypothèses formulées pour justifier l'écart d'aire spécifique entre RRHA-Air et TRHA-Air provient du phénomène de frittage entre ces nanobilles de silice. Afin de vérifier la véracité de cette hypothèse, les balles de riz brutes et prétraitées à l'acide ont été calcinées à différentes températures puis analysées par adsorption-désorption d'azote. Ainsi, une cendre RRHA a été obtenue à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ et une cendre TRHA à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Leurs isothermes et distributions de tailles de pores sont présentées respectivement en Figure 42.(a) et (b). Le Tableau 5 regroupe les paramètres issus de ces analyses.

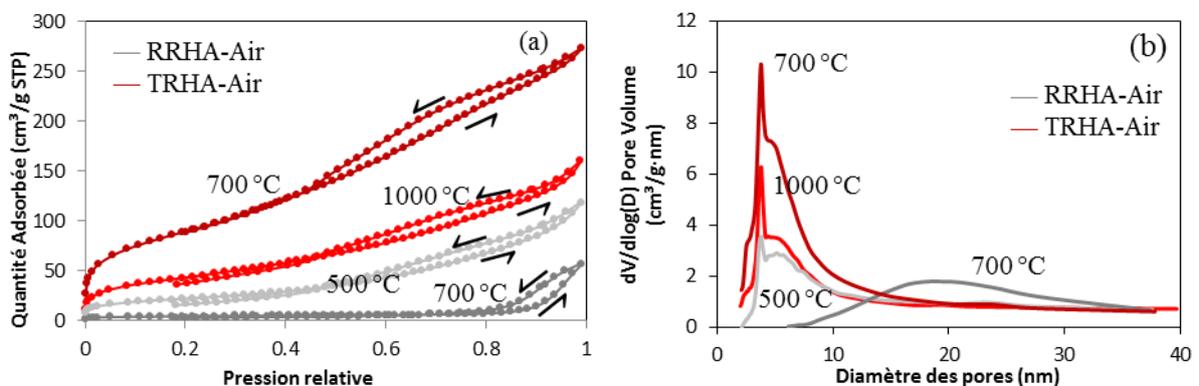


Figure 42 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et distributions de tailles de pores (b) obtenues pour RRHA-Air à 500 et 700 °C et TRHA-Air à 700 et 1000 °C.

Tableau 5 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Air et d'une cendre obtenue à 500 °C.

Matériau	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre de pores principal (nm)
RRHA-Air 500 °C	85 ± 3	0,18 ± 0,01	3,8 et 4,6
RRHA-Air 700 °C	15 ± 1	0,09 ± 0,01	20
TRHA-Air 700 °C	330 ± 13	0,43 ± 0,02	3,8 et 4,6
TRHA-Air 1000 °C	160 ± 6	0,18 ± 0,01	3,8 et 4,6

Dans les 2 cas, une diminution progressive de l'aire spécifique et de la mésoporosité est observée lorsque la température de calcination augmente. De plus, pour RRHA-Air, une variation de la distribution de tailles de pores qui conduit à la perte des plus petits mésopores au profit de mésopores plus larges est observée. Ces résultats pourraient effectivement être induits par un phénomène de frittage se produisant entre les nanobilles de silice.

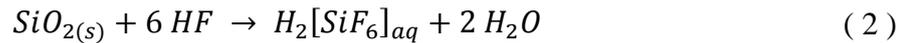
Il est à noter que les températures de frittage sont très différentes entre RRHA-Air et TRHA-Air, le premier matériau frittant à des températures bien plus faibles.

En conclusion, le matériau issu de la calcination sous air à 700 °C de balle de riz brute (RRHA-Air) présente une aire spécifique BET faible et est constitué de silice dense principalement amorphe mais avec une partie cristalline. La formation d'une phase cristalline de type cristobalite lors du traitement thermique est due à la présence d'impuretés alcalines et métalliques dans la balle de riz brute initiale. Ces dernières sont présentes sous la forme de modificateurs de charge dans le réseau de silice et également sous la forme de sels isolés.

Le matériau issu de la calcination sous air à 700 °C de balle de riz prétraitée à l'acide (TRHA-Air) présente une aire spécifique BET élevée de quelques centaines de m².g⁻¹ et est presque exclusivement composé de silice amorphe. Cette silice amorphe est constituée de silice dense et de silice sous forme de nanoparticules de 80 nm de diamètre contenant des pores de quelques nm responsables de la grande aire spécifique du matériau. Ces cendres étant dédiées à la rétention de contaminants en phase aqueuse et n'étant pas hydrophiles, il est nécessaire de former des hydroxyles de surface par un traitement d'activation à l'eau.

IV. Cendres carbonées

Ces cendres ont été **préparées pour caractériser la partie carbonée des matériaux mixtes carbone/silice**. Ces cendres carbonées ont d'abord été obtenues par pyrolyse sous argon à 700 °C puis ont été traitées à l'acide fluorhydrique (HF) afin de dissoudre la silice selon la réaction chimique (2) :



Les cendres obtenues de cette manière à partir de la balle de riz brute seront par la suite identifiées sous le nom **RRHA-Ar-HF** (pour Raw Rice Husk Ashes) tandis que celles obtenues à partir de la balle de riz prétraitée à l'acide seront identifiées par **TRHA-Ar-HF** (pour Treated Rice Husk Ashes).

IV.1. Préparation

L'élimination de la partie silice des cendres mixtes, pures ou non, a été effectuée par dissolution de la silice dans de l'acide fluorhydrique concentré à 10 %. Pour cela, 10 g de cendres ont été introduits dans 100 mL d'HF et le mélange a été laissé au repos durant 24 h avant d'être filtré et rincé abondamment à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH des eaux de rinçage soit revenu au pH de l'eau distillée (\approx 5-6). Le solide résiduel a ensuite été placé à l'étuve à 60 °C pour le sécher pendant 48 h.

IV.2. Composition et morphologie

La morphologie de ces matériaux issus de traitements à l'HF de cendres obtenues par pyrolyse sous argon à 700 °C de balle de riz brute ou prétraitée à l'acide a été observée au MEB. Leur taux de silice a quant à lui été déterminé par ATG.

Les images MEB et les cartographies EDX de RRHA-Ar-HF sont présentées respectivement en Figure 43 et Figure 44, tandis que les images MEB et les cartographies EDX de TRHA-Ar-HF le sont en Figure 45 et Figure 46.

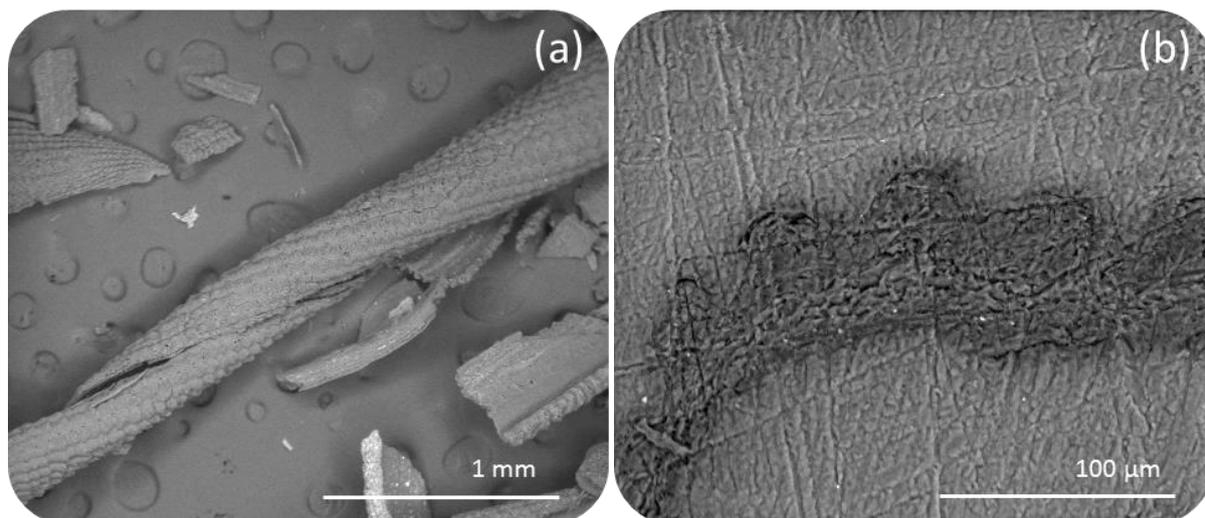


Figure 43 : Images MEB de RRHA-Ar-HF : vue globale (a) et vue en coupe (b).

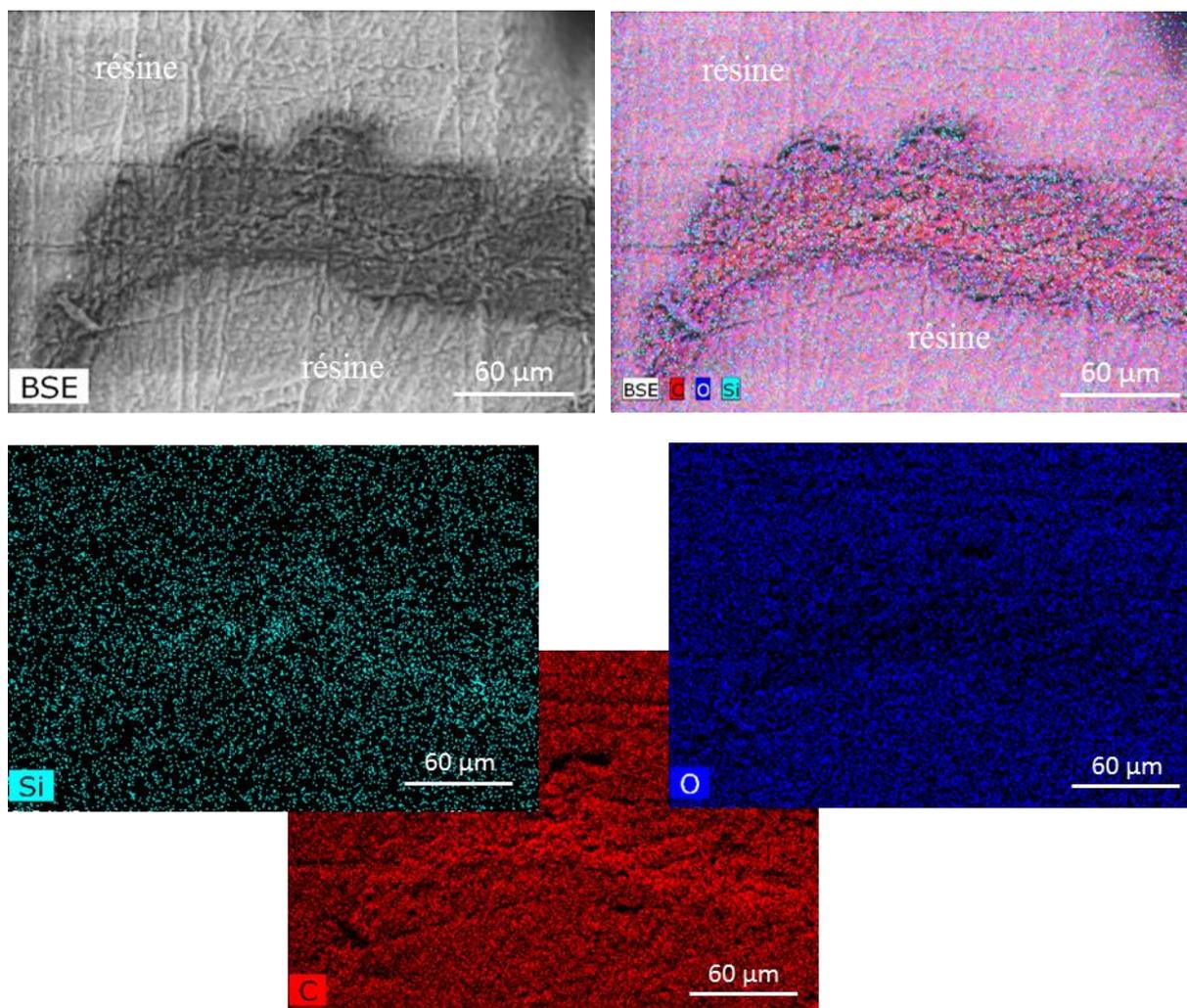


Figure 44 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Ar-HF, enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé).

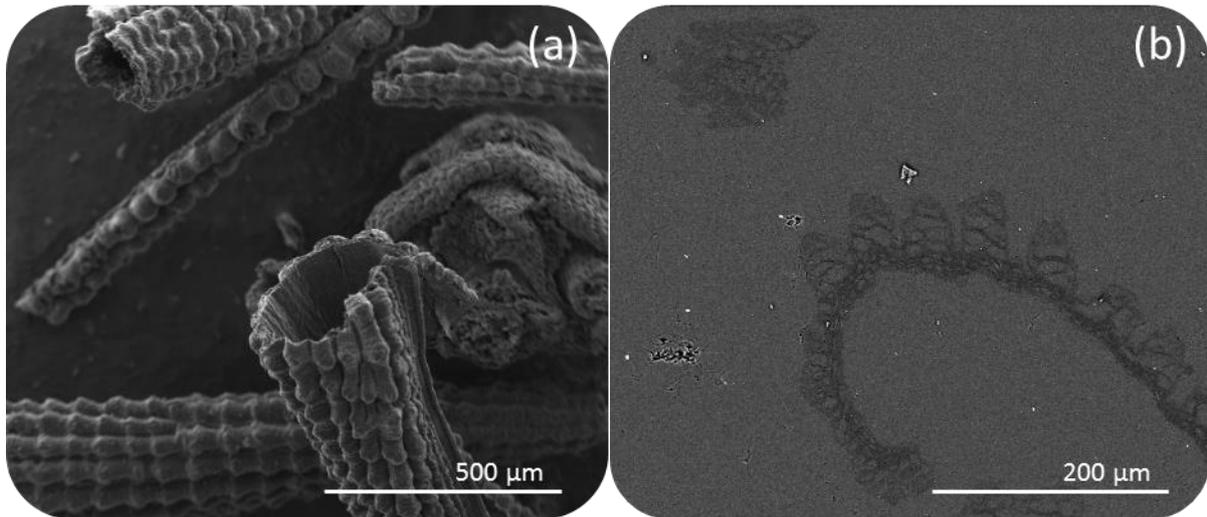


Figure 45 : Images MEB de TRHA-Ar-HF : vue globale (a) et vue en coupe (b).

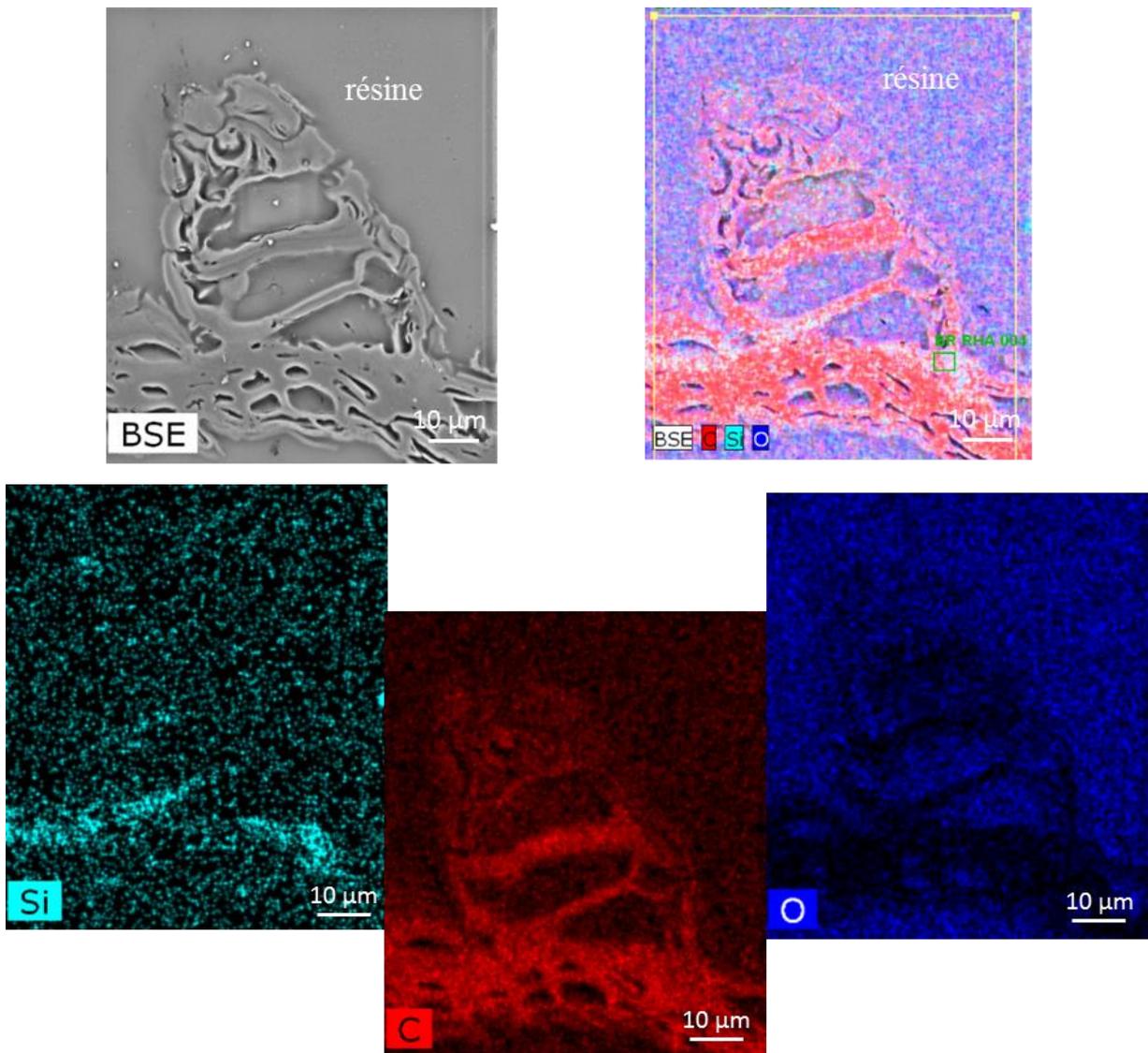


Figure 46 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Ar-HF, enrobée dans une résine (Carbone : rouge ; Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé).

Ces images montrent que malgré la disparition de la partie silice, la morphologie macroscopique globale des cendres est conservée, avec les aspérités à la surface extérieure et la partie lisse à la surface intérieure. Le traitement au HF a bien eu l'effet escompté, à savoir retirer la silice sans significativement affecter le carbone. Cependant, l'aspect de RRHA-Ar-HF semble indiquer que ce matériau est plus compact que TRHA-Ar-HF.

En effectuant une ATG sous air de cette cendre, il est possible de déterminer le taux de carbone en émettant l'hypothèse selon laquelle la totalité de la perte de masse est due à la perte de carbone. Les courbes sont regroupées en Figure 47.

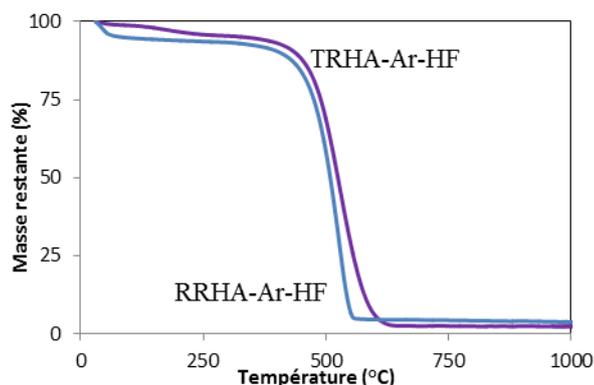


Figure 47 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min⁻¹ de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Ainsi, le taux de silice résiduelle est inférieur à 5 %_m pour RRHA-Ar-HF et à 3 %_m pour TRHA-Ar-HF alors qu'il était respectivement de 70 et 50 %_m avant le traitement à l'HF. La dégradation du carbone s'amorce à partir de 430 °C pour les deux matériaux mais s'achève aux alentours de 560 °C pour RRHA-Ar-HF alors qu'il s'achève à environ 600 °C pour TRHA-Ar-HF. Cela confirme l'efficacité du traitement à l'HF pour éliminer la silice du matériau et montre une nouvelle fois que le lavage acide avant traitement thermique produit un carbone plus stable thermiquement que la balle de riz non traitée.

IV.3. Texture poreuse

L'adsorption-désorption d'azote à 77 K a permis de déterminer la texture poreuse de ces cendres carbonées. Les isothermes obtenues sont présentées au travers de la Figure 48.

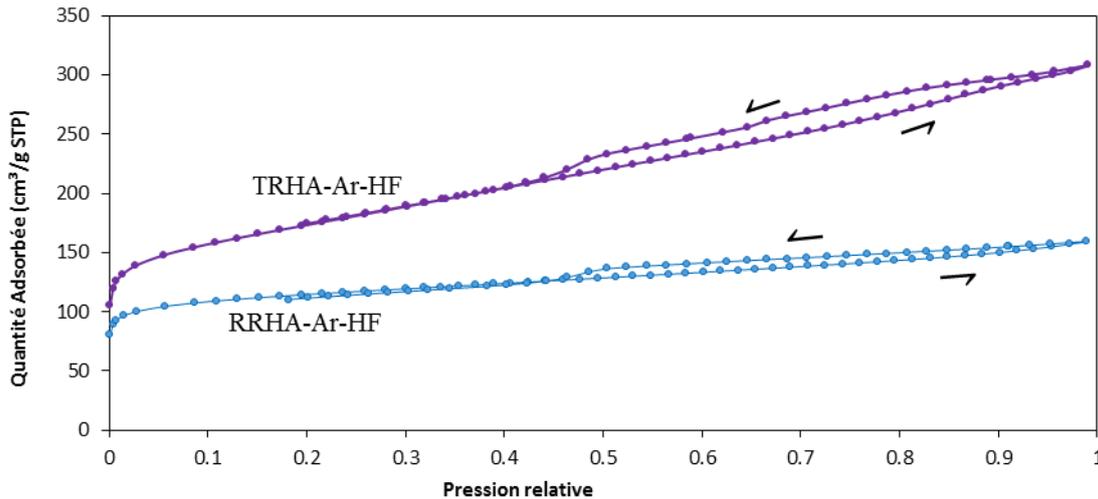


Figure 48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Selon la classification IUPAC, les isothermes de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF sont de type composites I et IV, caractéristiques des matériaux présentant à la fois de la microporosité et de la condensation capillaire. La boucle de l'hystérésis est de type H₄ et est typique des matériaux dans lesquels un phénomène de condensation capillaire est observé dans une structure non rigide et/ou mésoporeuse. Les boucles de ce genre ont notamment déjà été observées pour des charbons présentant à la fois de la microporosité et de la mésoporosité. La marche observée sur la fin de la branche de désorption aux alentours de 0,45 pourrait résulter d'un phénomène de cavitation^[42]. Le caractère mésoporeux suggéré de ces deux matériaux, ainsi que la condensation capillaire associée, autorisent la mise en application de la méthode BJH qui, par formulation de quelques hypothèses, permet d'estimer la taille des pores et d'obtenir une distribution de ces tailles. Les distributions obtenues à l'aide du modèle BJH sont reportées en Figure 49.

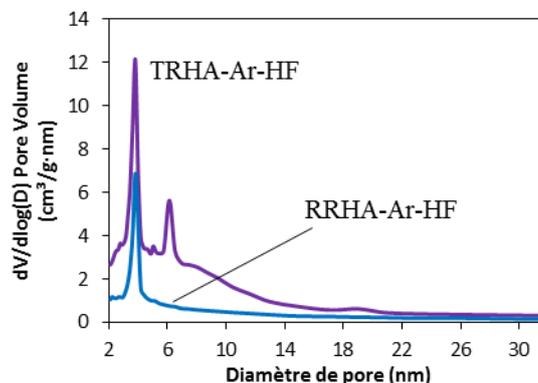


Figure 49 : Distributions de tailles de pores pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Tableau 6 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Matériau	$A_{BET\acute{e}q}$ ($m^2.g^{-1}$) dont microporeux	V_p ($cm^3.g^{-1}$) dont microporeux	Diamètre moyen équivalent des pores (nm)
RRHA-Ar-HF	430 ± 17	$0,25 \pm 0,01$	3,8
	340 ± 14	$0,14 \pm 0,01$	
TRHA-Ar-HF	600 ± 24	$0,75 \pm 0,03$	3,8 et 6,1
	330 ± 13	$0,16 \pm 0,01$	

La distribution de taille de pores de RRHA-Ar-HF est réduite à quasiment une seule taille, centrée sur 3,8 nm. La microporosité contribue pour 79 % de l' $A_{BET\acute{e}q}$ calculée.

Ainsi, dans le cas de TRHA-Ar-HF, une portion majoritaire des pores présente une taille de 3,8 nm et une portion plus réduite présente une taille d'environ 6,1 nm. La distribution est, malgré ces maxima, assez large et s'étale jusqu'à 14 nm. La partie microporeuse n'est pas visible avec cette méthode standard. La microporosité contribue à 55 % à l' $A_{BET\acute{e}q}$ calculée.

Ces observations sont cohérentes avec la structure plus compacte de RRHA-Ar-HF observée au MEB. Par ailleurs, il est à noter que le caractère mésoporeux peut être apporté de deux façons différentes, soit par le carbone directement, soit par l'empreinte laissée par la silice.

IV.4. Structure

Une structure typique du carbone qui se retrouve dans des matériaux biosourcés est le carbone turbostratique. Cette structure du carbone est notamment présente dans le cas des charbons actifs^[43] et des biochars^[44]. Ces types de matériaux sont composés de plans de graphène, qui sont en réalité des feuillets de carbones aromatiques, arrangés de manière aléatoire et irrégulière. Ce désordre est responsable de la présence d'interstices et donc de la grande porosité mais aussi de l'importante aire spécifique BET équivalente développée par ce type de matériau. Afin de former le charbon actif, il est nécessaire de dégrader dans un premier temps la matière organique par carbonisation sous atmosphère inerte à une température inférieure à 800°C, puis d'activer le biochar obtenu en l'oxydant sous une atmosphère d'air, de CO₂ ou d'eau à des températures comprises entre 800 et 900°C^[45]. Il est également possible de l'activer à l'aide de procédés chimiques faisant appel à l'acide phosphorique ou de l'hydroxyde de potassium par exemple. Les principales différences entre les biochars et les charbons actifs sont l'aire développée, qui est bien plus élevée pour les charbons actifs, et la réactivité de surface qui est également plus grande pour les charbons actifs, du fait de l'oxydation des groupements de surface en groupements carboxyles.

Le carbone turbostratique possède une structure cristalline qui se distingue du graphite par un espace inter-couches plus élevé. En effet, cet espace est de 0,335 nm pour le graphite tandis qu'il est compris entre 0,34 et 0,35 nm pour le biochar et le charbon actif. De plus, la disposition des feuillets de graphène est bien moins organisée pour le carbone turbostratique puisque dans le cas du graphite, les feuillets sont parfaitement alignés (Figure 50).

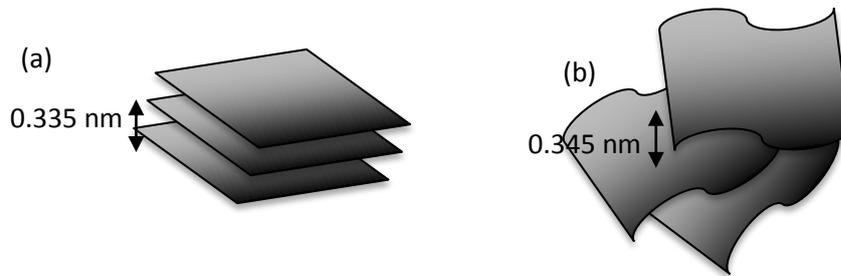


Figure 50 : Structure du graphite (a), structure du carbone turbostratique (b).

Il est possible de distinguer deux types de charbon, un type dit graphitisable, parfois appelé carbone graphitique, et un type non-graphitisable. La distinction entre ces deux types de charbon provient de leur degré de désorganisation (Figure 51). Plus les feuillets sont désorganisés, plus il sera difficile, voire impossible, de les organiser en graphite et donc plus le charbon sera non-graphitisable. De plus, les carbones graphitisables sont plutôt souples et denses tandis que les non-graphitisables sont durs et très microporeux^[46].

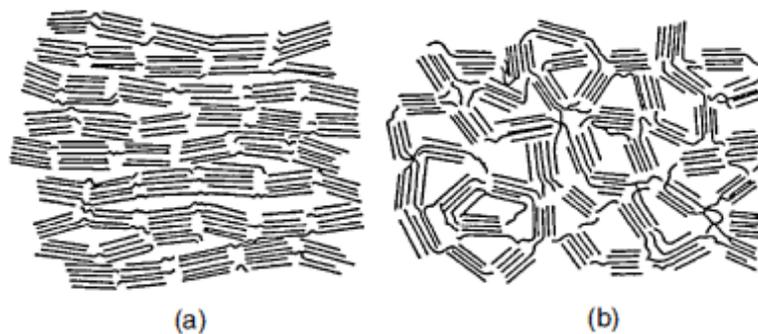


Figure 51 : Charbon graphitisable (a), Charbon non-graphitisable (b)^[47].

La graphitisation, si elle est possible, intervient durant la montée en température du carbone turbostratique dont la structure deviendra de plus en plus organisée (Figure 52) et donc de plus en plus réfractaire. Ainsi, une méthode possible pour déterminer si le carbone est graphitisable est de le chauffer à des températures très élevées afin de vérifier la formation ou non de graphite.

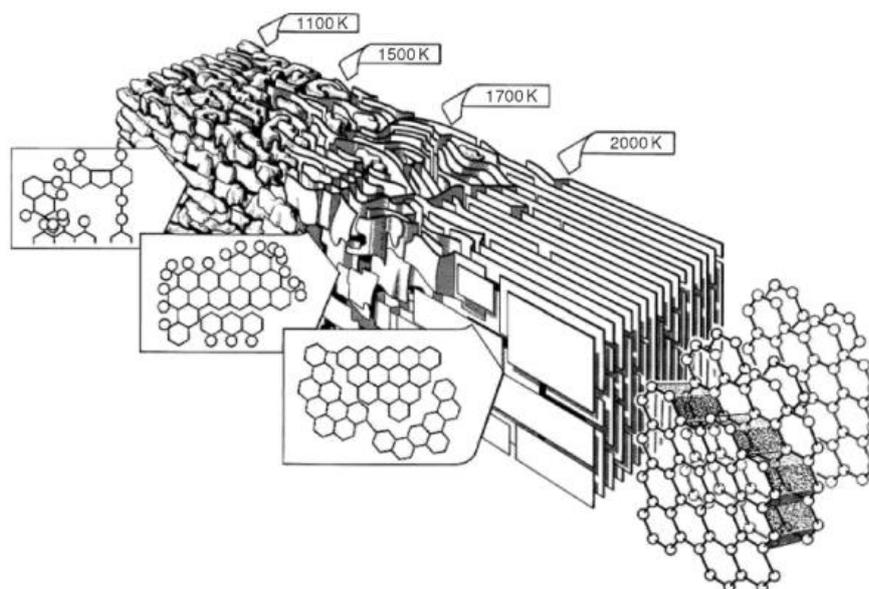


Figure 52 : Structure du carbone turbostratique lors de sa graphitisation (modèle de Marsh-Griffith)^[48].

Afin de vérifier que la structure du carbone dans les cendres de balle de riz est similaire à celle du carbone turbostratique, des analyses structurales des cendres ont été réalisées par RMN du ^{13}C en phase solide, IR-ATR et DRX.

La structure turbostratique semble se confirmer dans un premier temps à l'aide des analyses de RMN et de FTIR-ATR. En effet, pour TRHA-Ar-HF, le pic caractéristique du carbone aromatique est visible en RMN CP du ^{13}C en phase solide à 125 ppm^[49] sur la Figure 53. En revanche, aucun signal n'est visible dans le cas de RRHA-Ar-HF, probablement du fait d'un temps de comptage trop court.

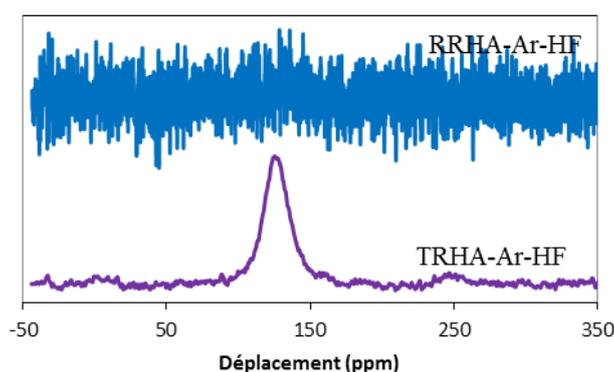


Figure 53 : Spectre RMN CP du ^{13}C en phase solide de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

De plus, en comparant, en Figure 54, le spectre FTIR-ATR obtenu pour du charbon actif et les cendres carbonées, de nombreux signaux caractéristiques^[50] se retrouvent dans ces trois matériaux.

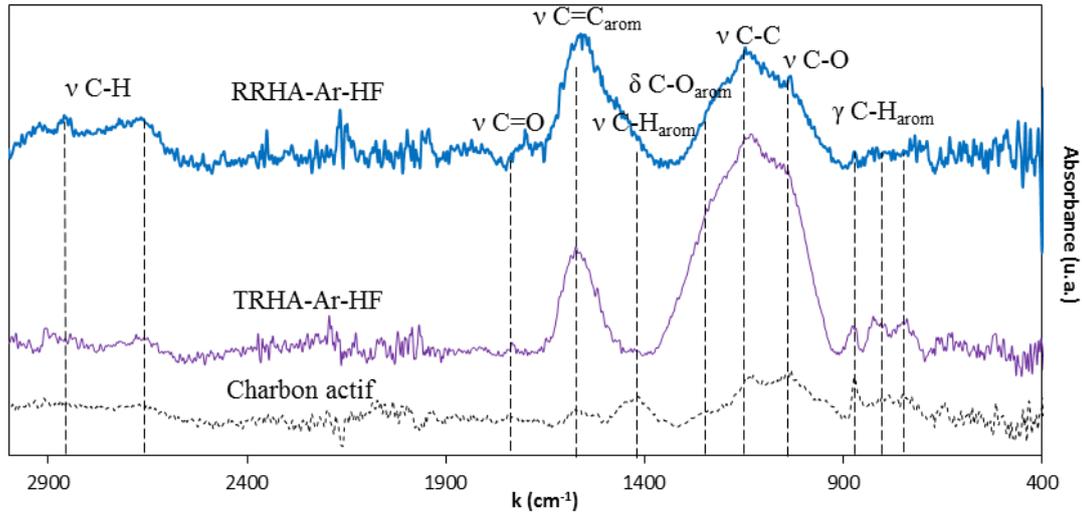


Figure 54 : Spectres FTIR-ATR de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF (—). Comparaison avec un spectre FTIR-ATR de charbon actif (- - -).

En effet, les bandes à 2900 et 2665 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des carbones aliphatiques résistant à la chaleur, et les bandes à 1730 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C=O et C=C de composés aromatiques, sont présentes dans les 2 cendres carbonées et dans le charbon actif. Par ailleurs, l'existence de cycles aromatiques est également confirmée par la présence des bandes à 1410 et 1230 cm^{-1} qui témoignent de la présence respective de liaisons C-H aromatiques et de liaisons C-O issues de composés aromatiques dérivés de la cellulose. La bande intense à 1140 cm^{-1} , induite par la présence de liaisons C-C, corrobore une nouvelle fois la nature carbonée des matériaux. La bande à 1040 cm^{-1} est, elle, caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C-O des composés organiques qui ne sont pas tout à fait détruits lors de la pyrolyse. Enfin, les trois bandes à 875 , 820 et 745 cm^{-1} montrent également la présence de liaisons C-H aromatiques.

Les diffractogrammes de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF sont présentés en Figure 55.

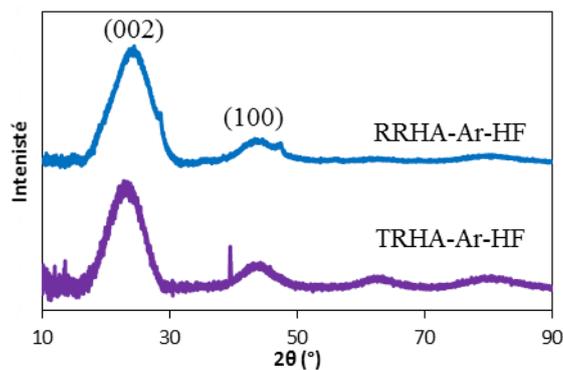


Figure 55 : Diffractogrammes de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Ces analyses DRX montrent de larges pics de diffraction à environ 23,5 et 43,7 ° qui peuvent être attribués aux réflexions (002) et (100) du carbone turbostratique^[51,52,53,54,55]. Les légères différences de position et morphologie du pic principal (002) semblent indiquer que le carbone n'a pas tout à fait la même structure. En effet, le pic de TRHA-Ar-HF est plus fin et centré à 23,7 ° tandis que celui de RRHA-Ar-HF est centré à 24,9 °. En faisant appel aux équations bien connues de Scherrer (équation (3)) et de Bragg (équation (4)), il est possible d'obtenir des informations sur la taille des empilements de graphène et sur l'espacement qu'il y a entre deux plans successifs.

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3)$$

avec L_c la taille d'un empilement de graphène (en nm), k le facteur de forme, λ la longueur d'onde du rayon X (en nm), β la largeur à mi-hauteur du pic d'intérêt (en rad) et θ l'angle de Bragg (en °).

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (4)$$

avec d l'espace inter-feuillets (en nm), θ l'angle de Bragg (en °), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du rayon X (en nm),

Il est à noter que pour la taille L_c , la formule de Scherrer nécessite un facteur de forme k généralement égal à 0,89. Toutefois, dans le cas du carbone turbostratique, k prend la valeur de 1,84^[56].

A partir des valeurs de L_c et d , il devient alors possible de calculer le nombre de feuillets de graphène N dans un empilement à l'aide de l'équation (5)^[57] :

$$N = \frac{L_c + d}{d} \quad (5)$$

avec N le nombre de plans de graphène dans un empilement, L_c la taille d'un empilement (en nm) et d l'espace inter-feuillets (en nm).

Les valeurs ainsi calculées pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-Hf sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Tailles des empilements L_c et distances entre les plans de graphène d calculés pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF en supposant un facteur de forme de 1,84.

Matériau	L_c (nm)	d (nm)	N
RRHA-Ar-HF	2,5	0,371	7
TRHA-Ar-HF	4,9	0,375	14

Ces résultats montrent que la distance entre 2 plans de graphène est similaire quel que soit l'échantillon et est supérieure aux valeurs classiquement obtenues pour les biochars et le charbon actif (entre 0,34 et 0,35 nm). Ces valeurs sont toutefois en accord avec des valeurs trouvées dans la littérature pour des carbones turbostratiques dérivés de films d'amylose notamment^[53]. De plus, TRHA-Ar-HF présente des empilements de feuillets de graphène plus grands que RRHA-Ar-HF. Cela pourrait indiquer que la structure turbostratique serait plus organisée pour TRHA-Ar-HF que pour RRHA-Ar-HF.

Afin d'étudier la microstructure des matériaux, des mesures par SANS ont été réalisées. Les courbes de la Figure 56 présentent les résultats de SANS des matériaux RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF en suspension dans les 5 différents mélanges H₂O/D₂O reportés dans le Tableau 4. La diffusion apportée par le carbone, dont la masse volumique est supposée similaire à celle d'autres biochars, soit $\rho_m = 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[44] ce qui correspond à une densité de longueur de diffusion de $6,00.10^{10} \text{ cm}^{-2}$, doit donc théoriquement être écrantée dans les conditions de solvant 4, en considérant que les échantillons sont totalement imprégnés par les mélanges.

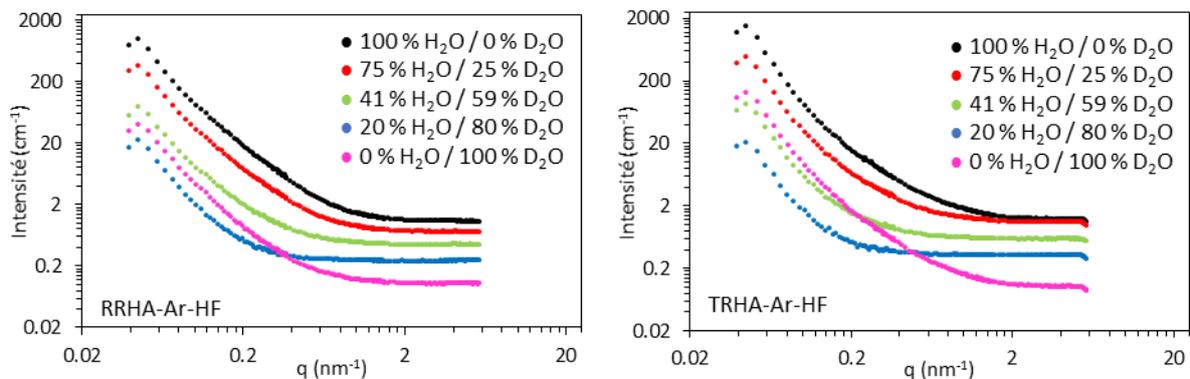


Figure 56 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF en suspension dans différents mélanges H₂O/D₂O.

Le niveau de diffusion aux petits angles donne des indications sur le solvant écrant le mieux la diffusion du carbone. Or, il s'avère qu'il s'agit du mélange de solvant 3 (courbes bleues) qui écrante le mieux les deux cendres carbonées, indiquant que la densité de longueur de diffusion neutronique du carbone est vraisemblablement similaire à celle du mélange 3. Cela implique que la masse volumique du carbone des deux matériaux est plutôt voisine de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ et non pas de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$ comme supposé en première approximation. Cette valeur est cohérente par rapport aux valeurs de densité observées pour les biochars dans la littérature^[58].

L'analyse comparative des deux échantillons de carbone montre que leurs structures sont comparables mais non identiques à l'échelle nanométrique. Cette conclusion est par conséquent très différente de celle donnée pour la silice. Comme indiqué sur les courbes comparées en Figure 57, les courbes sont très proches quelles que soient les conditions de solvant.

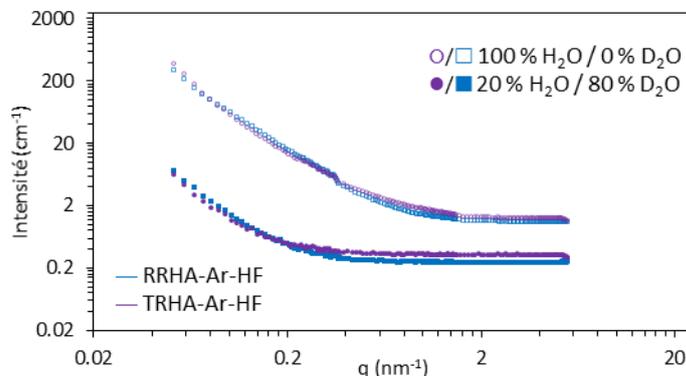


Figure 57 : Comparaison des diffusions obtenues pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF dans des mélanges H₂O/D₂O à 100/0 et 20/80.

Pour compléter ces analyses, des mesures par SAXS ont été réalisées sur ces échantillons et les courbes sont présentées en Figure 58.

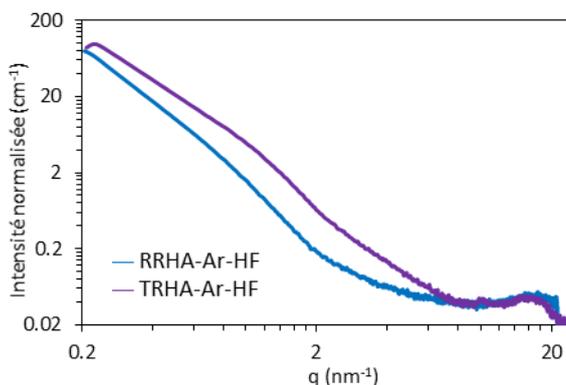


Figure 58 : Courbes de diffusion obtenues par USAXS et SWAXS de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Afin de déterminer certaines caractéristiques de la partie carbonée de ces cendres, la méthode développée par Ruland *et al.* a été utilisée^[59] (Annexe III.14). Ainsi les aires spécifiques développées par RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF et déterminées par cette méthode sont respectivement de 223 m².g⁻¹ et de 619 m².g⁻¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par adsorption-désorption d'azote (Tableau 6), respectivement 430 et 600 m².g⁻¹. De plus, à l'aide de diverses méthodes^[59,60,61], il est possible d'obtenir des informations structurales relatives à l'agencement des feuillets de graphène (Annexe III.15). Ces grandeurs sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Grandeurs caractéristiques calculées à l'aide du SAXS et de la méthode développée par Ruland et al.^[59] pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF. Avec l_r la dimension latérale des feuillets de carbone et ε la porosité.

	l_r (nm)	ε	Degré de désordre
RRHA-Ar-HF	> 5	0,04	0,04
TRHA-Ar-HF	> 5	0,17	0,11

Ces résultats montrent tout d'abord l'existence d'une porosité plus importante pour l'échantillon TRHA-Ar-HF confirmant les résultats d'adsorption-désorption d'azote présentés dans le Tableau 6. Ensuite, la dimension latérale des feuillets obtenue est supérieure à 5 nm pour les 2 cendres carbonées. Les valeurs de désordre structural (imperfections latérales incluses) au sein même de l'empilement obtenues dans le cadre de l'utilisation de cette méthode sont relativement faibles comparées aux valeurs de la littérature obtenues sur des fibres carbonées ou des matériaux composites^[59,60,61]. Le faible désordre latéral est dû à la dimension latérale élevée des empilements expliquant probablement ce résultat.

En conclusion, le matériau issu de la pyrolyse sous argon à 700 °C de balle de riz brute et d'un traitement à l'HF (RRHA-Ar-HF) présente une aire spécifique BET équivalente relativement élevée (430 m².g⁻¹). Cette cendre est composée exclusivement de carbone turbostratique constitué d'empilements d'une demi-douzaine de feuillets de graphène espacés de 0,37 nm et de dimension latérale supérieure à 5 nm.

Le matériau issu de la pyrolyse sous argon à 700 °C de balle de riz préalablement prétraitée à l'acide puis traitée à l'HF pour retirer la silice (TRHA-Ar-HF) présente une aire spécifique BET équivalente très élevée (600 m².g⁻¹) et un caractère à la fois microporeux et mésoporeux. Cette cendre est exclusivement composée de carbone turbostratique constitué d'empilement d'une quinzaine de feuillets de graphène espacés de 0,37 nm et de dimension latérale supérieure à 5 nm.

Pour les deux cendres, il est possible que le carbone soit responsable à la fois de la microporosité et de la mésoporosité, et/ou qu'il ne soit responsable que de la microporosité et que la mésoporosité soit issue de la destruction de la silice qui, en se retirant, laisse derrière elle son empreinte dans le carbone. La structure turbostratique de TRHA-Ar-HF semble être plus organisée que celle de RRHA-Ar-HF.

V. Cendres composites

Pour rappel, ces cendres ont été obtenues par pyrolyse sous argon à 700°C. Les cendres obtenues par pyrolyse sous argon de la balle de riz brute seront par la suite identifiées sous le nom **RRHA-Ar** (pour Raw Rice Husk Ashes) tandis que celles obtenues par pyrolyse sous argon de la balle de riz prétraitée à l'acide seront identifiées par **TRHA-Ar** (pour Treated Rice Husk Ashes).

V.1. Composition et morphologie

Les morphologies de ces cendres ont été étudiées au MEB. Leur composition a été déterminée par ATG, FX, et MEB-EDX.

Les images MEB et les cartographies EDX de RRHA-Air sont présentées respectivement en Figure 59 et en Figure 60, tandis que les images MEB et les cartographies EDX de TRHA-Air le sont en Figure 61 et en Figure 62.

Ces images montrent que la morphologie générale, présentant des rugosités sur la surface externe, est conservée. Comme pour les autres cendres, les grains sont enroulés sur eux-mêmes suite à la dégradation d'une partie de la matière organique. La répartition générale du carbone et de la silice est conservée par rapport à la balle de riz brute, c'est-à-dire que la silice est concentrée sur les parties externes tandis que le carbone est surtout présent à l'intérieur du matériau. Dans le cas de RRHA-Ar, le potassium semble être réparti de manière homogène dans l'ensemble de la structure (Figure 60).

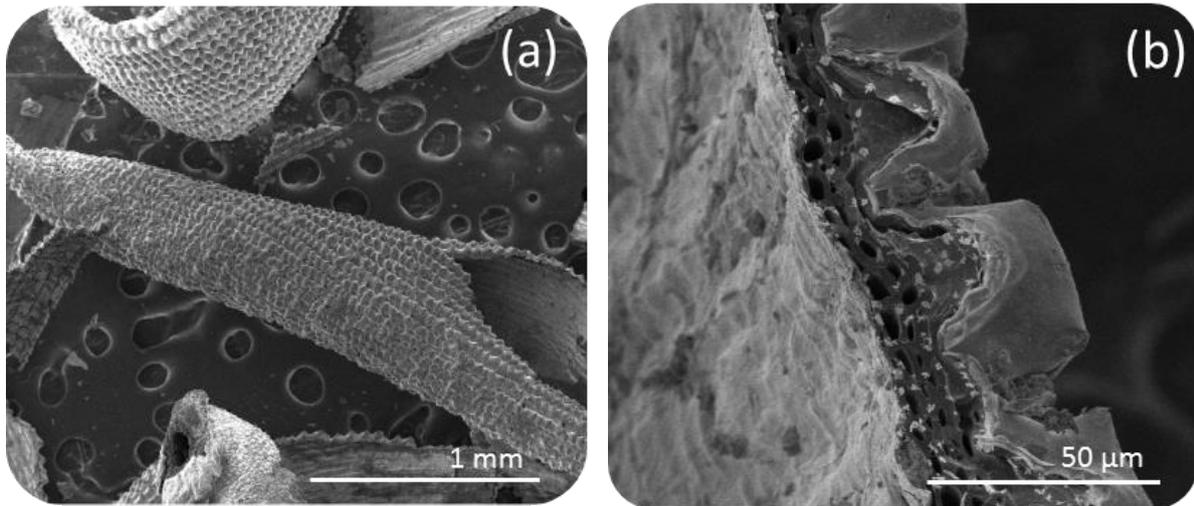


Figure 59 : Images MEB de RRHA-Ar : vue globale (a) et vue en tranche (b).

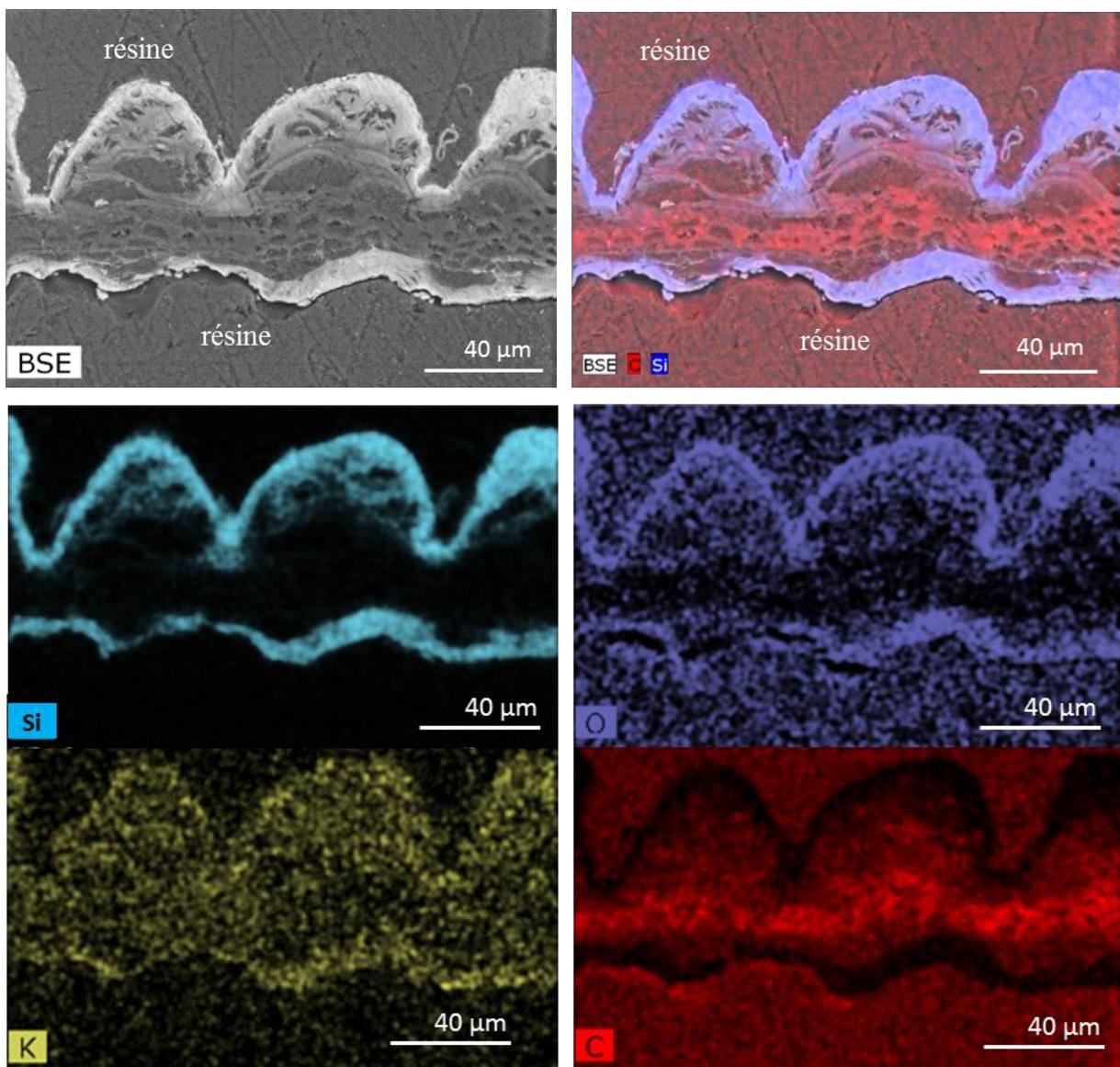


Figure 60 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de RRHA-Ar enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Potassium : jaune ; Carbone : rouge).

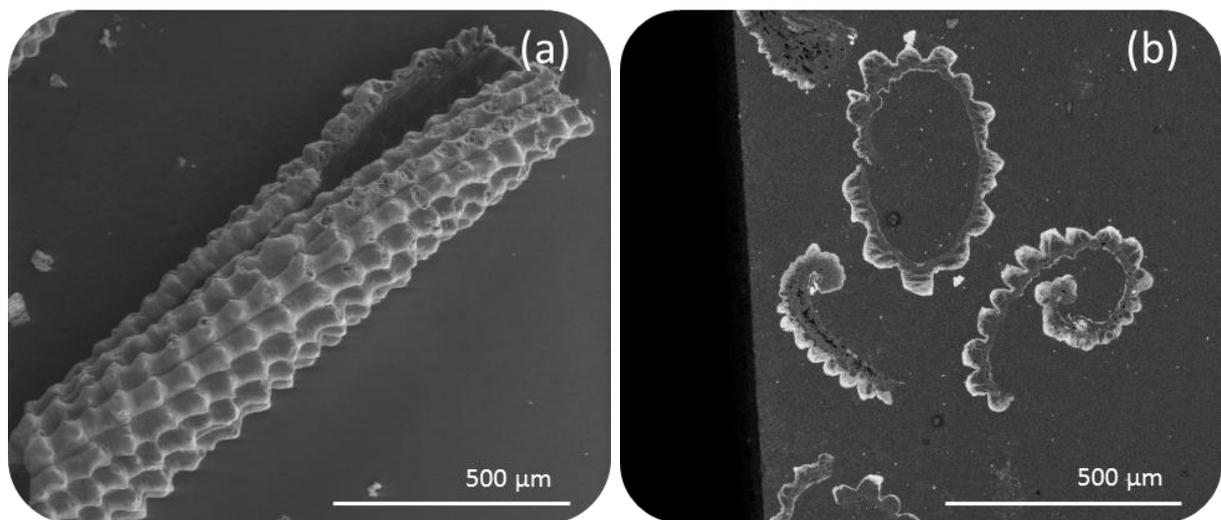


Figure 61 : Images MEB de cendre de TRHA-Ar : vue globale (a) et vue en coupe (b).

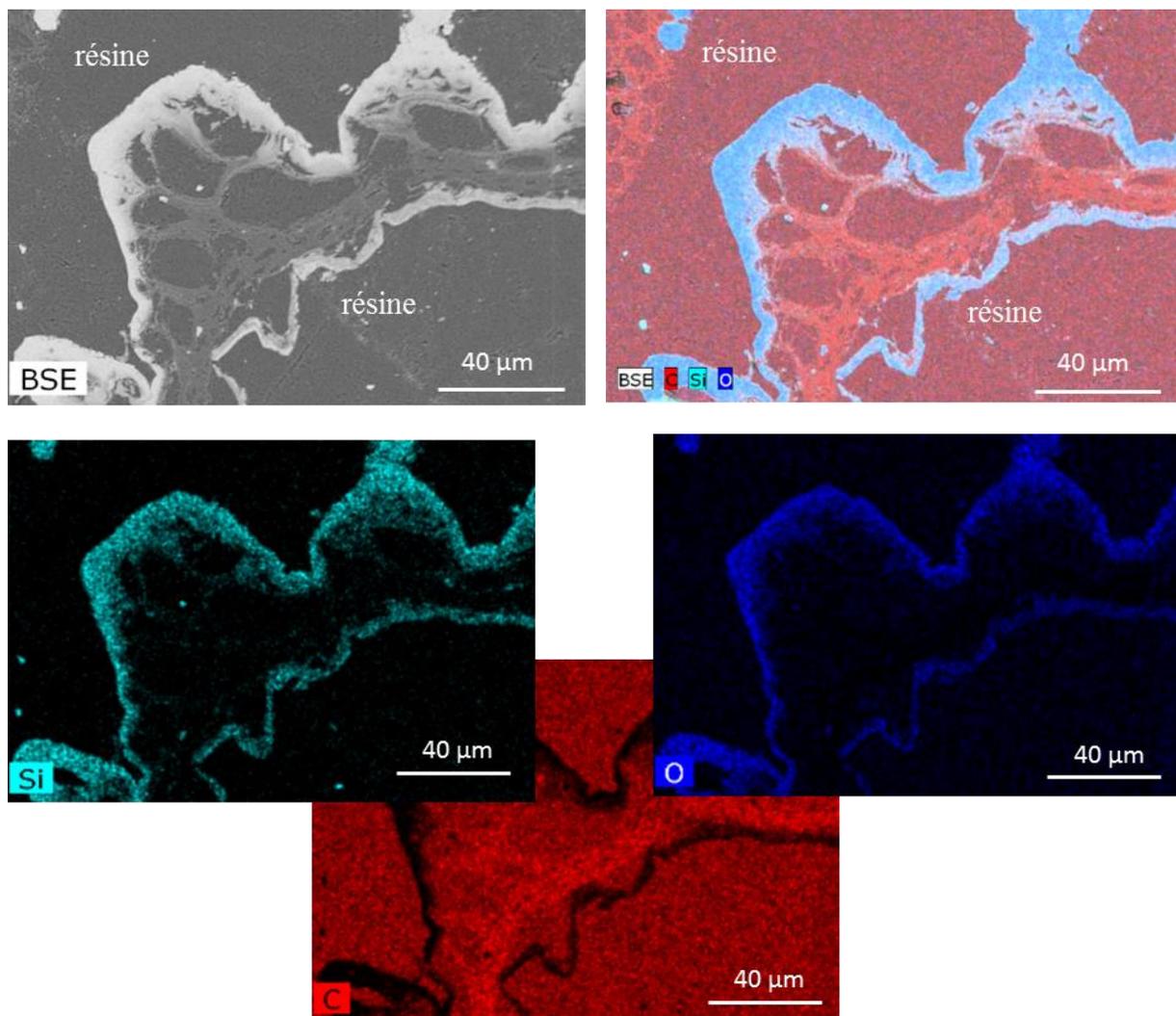


Figure 62 : Image et cartographies EDX associées d'une section polie de TRHA-Ar à enrobée dans une résine (Silicium : bleu clair ; Oxygène : bleu foncé ; Carbone : rouge).

Le taux de carbone présent dans les cendres peut être déterminé par ATG en considérant que la totalité de la masse perdue est exclusivement due à la perte du carbone. Les courbes obtenues lors de l'analyse sous air de RRHA-Ar et TRHA-Ar sont reportées en Figure 63.

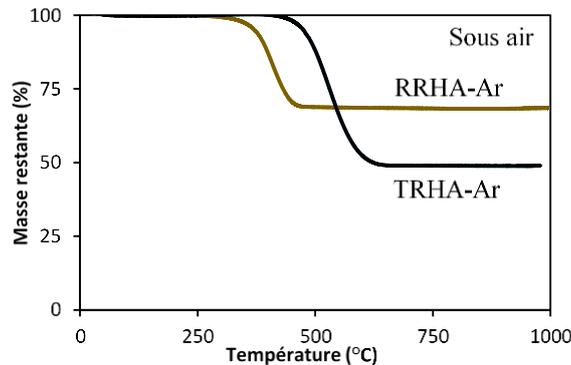


Figure 63 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min⁻¹ de RRHA-Ar et de TRHA-Ar.

Selon les paramètres du traitement thermique tels que le débit de gaz, la géométrie du four ou encore son étanchéité, le taux de carbone de la cendre peut varier du simple au double. Dans cette étude, par exemple, deux cendres RRHA-Ar différentes ont été obtenues avec des taux de carbone allant de 31,6 %_m (Figure 63) à 56,3 %_m (Annexe III.16) grâce à l'utilisation de deux débits d'argon différents. Dans la suite de l'étude, seule la cendre présentant un taux de carbone de 31,6 %_m sera considérée. La dégradation de RRHA-Ar, quelle que soit sa teneur en carbone, débute à environ 350 °C pour s'achever à 470 °C. La composition de TRHA-Ar est d'environ 50 %_m de carbone pour 50 %_m de silice et la dégradation du carbone prend place à partir de 450 °C et s'achève à environ 650 °C. Cette différence de stabilité thermique pourrait être associée à une structure du carbone turbostratique différente selon les cendres ; TRHA-Ar disposant d'une structure légèrement plus organisée que RRHA-Ar.

La composition des cendres a également été étudiée à l'aide de la FX. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 64.

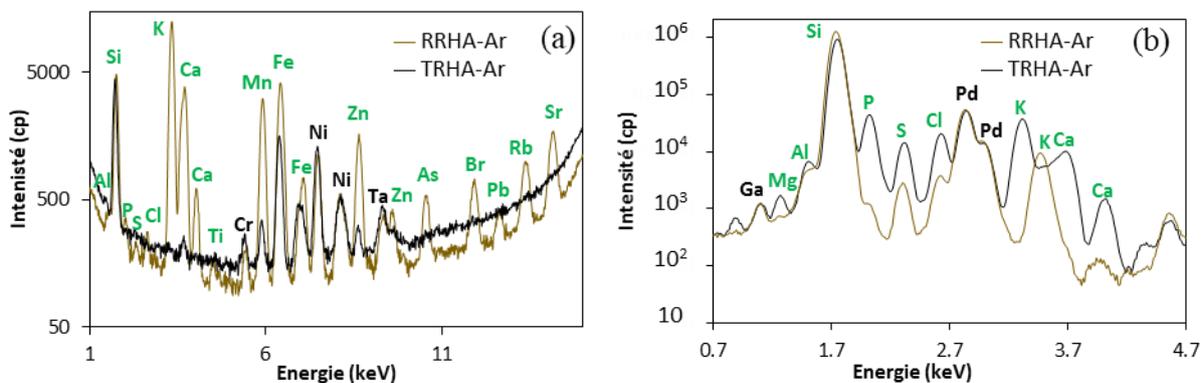


Figure 64 : Spectres de FX de RRHA-Ar et TRHA-Ar sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la balle, en noir les éléments inhérents à la machine).

Les impuretés observées initialement dans la balle de riz sont toujours présentes dans RRHA-Ar, notamment le potassium, le calcium et l'aluminium, tandis que les seuls éléments présents dans TRHA-Ar sont le potassium et le calcium à l'état de trace.

V.2. Texture poreuse

Afin d'obtenir des informations relatives à l'aire spécifique et à la porosité développées par ces matériaux, des mesures par adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées. Les isothermes sont regroupées sur la Figure 65.

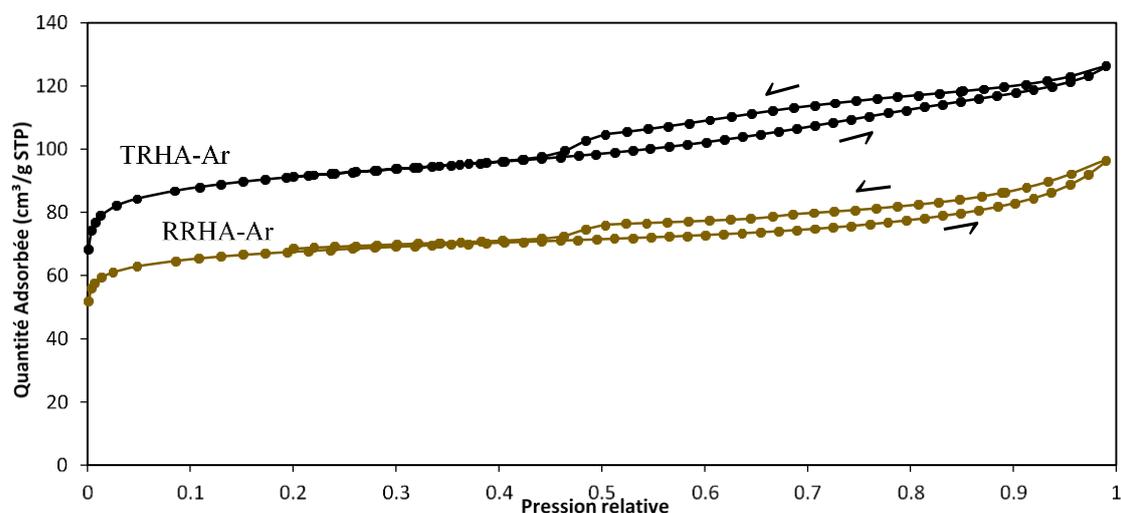


Figure 65 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour RRHA-Ar et TRHA-Ar.

Les isothermes obtenues sont toutes deux de type composite I et IV et présentent une boucle d'hystéresis de type H₄ selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux présentant à la fois de la microporosité et de la condensation capillaire dans une structure mésoporeuse et/ou non rigide. Si, comme précisé précédemment, la nature rigide de la silice est incompatible avec ce type d'isotherme, il est en revanche possible que ce soit le carbone qui apporte cette structure non rigide. La marche observée sur la fin de la branche de désorption aux alentours de 0,45 pourrait résulter d'un phénomène de cavitation^[42]. La mésoporosité, et la condensation capillaire qui en résulte, rendent l'application du modèle BJH possible en considérant les hypothèses associées à ce modèle.

Les résultats issus de l'application du modèle BET pour obtenir l'aire spécifique BET équivalente, $A_{BET\acute{e}q}$, et du modèle BJH, permettant d'obtenir les distributions de taille de pores présentées en Figure 66, pour les deux cendres sont reportés dans le Tableau 9.

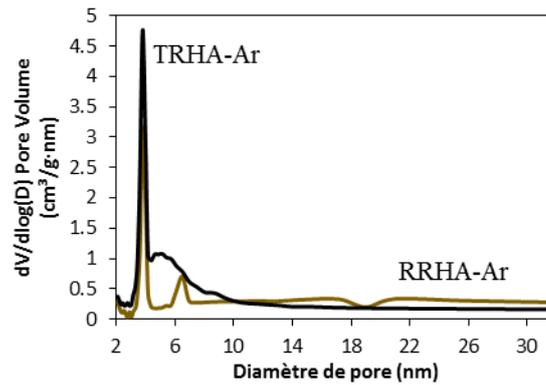


Figure 66 : Distributions de tailles de pores pour RRHA-Ar et TRHA-Ar.

Tableau 9 : Paramètres des textures poreuses de RRHA-Ar et TRHA-Ar.

Matériaux	$A_{BET\acute{e}q}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) dont microporeux	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$) dont microporeux	Diamètre moyen équivalent des pores (nm)
RRHA-Ar	260 ± 10 235 ± 9	$0,15 \pm 0,01$ $0,09 \pm 0,01$	3,8 et 6,9
TRHA-Ar	305 ± 12 280 ± 11	$0,20 \pm 0,01$ $0,10 \pm 0,01$	3,8 et 4,6

Ces résultats montrent que l' $A_{BET\acute{e}q}$ et le V_p obtenus pour TRHA-Ar sont légèrement plus élevés que pour RRHA-Ar. Dans le cas de RRHA-Ar, la distribution de taille de pores est proche de celle obtenue avec la cendre exclusivement carbonnée RRHA-Ar-HF, avec une population importante de pores de 3,8 nm et en moindre quantité de 6,5 nm. Pour TRHA-Ar, une population de pores de 3,8 nm similaire à celle de RRHA est aussi observable mais avec une deuxième population de pores qui présente une distribution plus large centrée sur 5,5 nm de diamètre. Ceci explique la différence de $A_{BET\acute{e}q}$ et de V_p entre les deux cendres. Il semblerait que ces pores soient essentiellement dus à la partie carbonnée de ces cendres puisque d'une part les isothermes sont relativement proches de celles après traitement HF (Figure 54) et d'autre part comme l'indiquent les résultats présentés dans le Tableau 9, la part de microporosité dans la valeur de l' $A_{BET\acute{e}q}$ est d'environ 90 %.

Ces résultats montreraient qu'avec ou sans prétraitement à l'acide, la présence de carbone modifie la texture du matériau à une échelle nanométrique et conduit à l'obtention de silice présentant peu, voire pas, d'aire spécifique et de porosité.

En supposant que la silice ne présente pas de microporosité, une hypothèse probable est que les nanobilles de silice poreuse, décrites dans le cas des cendres siliciques issues de balle traitée, sont ici totalement immergées dans la matrice carbonnée limitant ainsi l'accessibilité de l'azote aux nanobilles.

V.3. Structure

Les structures du carbone, de la silice et des autres éléments constitutifs de ces cendres ont été étudiées à l'aide de la DRX, les RMN CP du ^{29}Si et du ^{13}C en phase solide, l'IR-ATR et l'XPS.

Les diffractogrammes de ces cendres sont reportés sur la Figure 67.

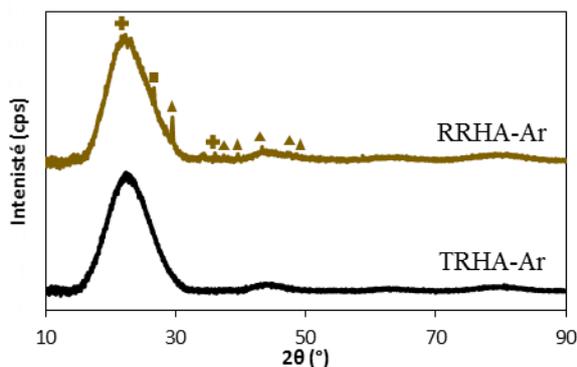


Figure 67 : Diffractogrammes de RRHA-Ar et TRHA-Ar (+ : Cristobalite ; ▲ : CaCO_3 ; ■ : Quartz).

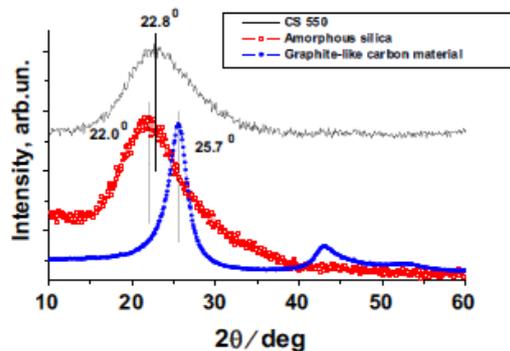


Figure 68 : Diffractogrammes d'un échantillon de silice amorphe (rouge), d'un échantillon de carbone (bleu) et d'un échantillon de cendre de balle de riz d'après Larichev *et al.*^[3].

Pour TRHA-Ar, la silice est majoritairement de nature amorphe comme le prouve le large pic centré à environ 22° . Dans le cas de RRHA-Ar, la silice est à la fois amorphe et cristallisée sous la forme de cristobalite, comme en témoignent les pics fins à 22° et 36° . Comme détaillé dans la partie III.3, cette cristallisation est due à la présence d'impuretés qui catalysent cette transformation. La présence de quartz, visible par le pic étroit à $26,6^\circ$ est probablement due à une pollution par du sable puisque le quartz n'est pas censé se former dans les conditions opératoires utilisées. Une des impuretés, en l'occurrence le calcium, semble être présent sous la forme de carbonate^[62]. Les autres éléments présents peuvent l'être sous la forme d'oxydes ou de sels. En ce qui concerne TRHA-Ar, et puisque cette cendre est issue d'un matériau préalablement lavé à l'acide, il est normal de ne pas retrouver d'impuretés cristallines ni de quartz s'il est effectivement issu du sable car il a probablement été évacué lors des différentes phases de lavage. De plus, l'absence de cristobalite est également attendue dans le cas où la silice est pure. Pour les deux matériaux, la signature du carbone est observée principalement à travers le pic large centré à environ $44,8^\circ$ car le pic principal, normalement présent à $25,7^\circ$ ^[52,53], est confondu avec le pic large de la silice amorphe comme cela a déjà été prouvé dans la littérature et est représenté en Figure 68^[3]. Les pics graphitiques n'étant pas disponibles, il est dans ce cas impossible de calculer les différents paramètres (L, d et N) des plans de graphène.

Ces résultats confirment la présence de silice par la présence de bandes caractéristiques de cette dernière^[4], à savoir à 1040 cm^{-1} ainsi que son épaulement à 1190 cm^{-1} , à 800 cm^{-1} , à 560 cm^{-1} et à 435 cm^{-1} . Il est à noter que l'absence de bandes significatives des silanols de surface et de l'eau qui viendrait se sorber aux environs de 3460 , 1645 et 960 cm^{-1} confirme la faible quantité, voire l'absence, d'hydroxyles de surface. Cette absence est probablement liée à l'imprégnation de la porosité de la silice par le carbone, rendant la surface de la silice située à l'interface carbone-silice quasiment inerte. Le pic de cristobalite, attendu à 610 cm^{-1} , est absent pour les deux échantillons, ce qui témoigne de sa présence en faible quantité dans RRHA-Ar. L'apparition d'un massif entre 1350 et 1650 cm^{-1} permet de confirmer la présence de carbonnes aromatiques^[50], mais ne permet pas de distinguer précisément les modes de vibration des différentes liaisons impliquées. D'autres bandes relatives au carbone, et notamment aux liaisons C-O-C, C-H, C-O-H et C-C, sont présentes entre 1200 et 500 cm^{-1} et sont confondues avec les signaux de la silice.

La présence du massif entre 1700 et 1300 cm^{-1} corrobore donc la structure turbostratique du carbone et semble également confirmer que la structure du carbone turbostartique de TRHA-Ar est plus organisée que celle de RRHA-Ar. En effet, les bandes à environ 1600 cm^{-1} sont plutôt imputables aux liaisons aromatiques tandis que la bande aux environs de 1450 cm^{-1} est assimilable à des liaisons aliphatiques. Or, TRHA-Ar présente une bande légèrement plus intense que RRHA-Ar vers 1600 cm^{-1} .

Les analyses XPS de RRHA-Ar (Figure 71) ont permis de manière similaire aux analyses XPS de RRHA-Air, d'apporter quelques compléments d'informations sur la composition du matériau et sur la structure des impuretés^[31,32]. L'une des difficultés supplémentaires du traitement de ces résultats par rapport à ceux de RRHA-Air concerne le carbone. En effet, durant les analyses XPS, il est possible d'observer un pic de carbone dit adventice. Dans le cas où le matériau est exempt de carbone, ce pic peut être utilisé exclusivement pour la calibration du spectre et l'estimation de la quantité d'oxygène induite par la présence de ce carbone adventice^[37]. En revanche, dans le cas où le matériau, comme c'est le cas ici, est composé de carbone, il devient très compliqué de distinguer le carbone adventice du carbone natif. Le spectre XPS du carbone de RRHA-Ar est présenté en Figure 71.

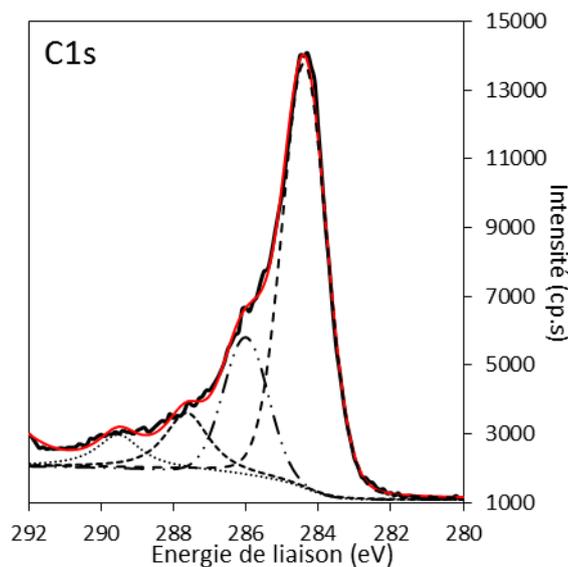


Figure 71 : Décomposition du pic de carbone du spectre XPS de RRHA-Ar.

Les pics du carbone à 284,4, 285,9, 287,6 et 289,5 eV correspondent respectivement aux Csp^2 et Csp^3 confondus, puis aux liaisons C-O-C, C=O et enfin O-C=O et carbonates confondus, induits par le carbone adventice^[37] et la présence de cycles aromatiques. Les signaux induits par le carbone turbostratique sont donc confondus avec ceux du carbone adventice. En revanche, une information à extraire de tout ceci est que les pics des autres éléments n'ont que très peu varié par rapport à RRHA-Air (III.3) malgré la présence du carbone (Annexe III.18). Il est donc possible de conclure que la nature des impuretés est similaire pour ces deux matériaux et que le carbone n'a pas d'impact sur la nature de la silice et des impuretés.

V.4. Nanostructure

Par analogie avec ce qui a déjà été présenté pour la silice et le carbone, la Figure 72 présente les résultats de SANS des matériaux RRHA-Ar et TRHA-Ar en suspension dans les cinq différents mélanges H_2O/D_2O reportés dans le Tableau 4. En prenant les mêmes paramètres de diffusion que ceux de la silice et du carbone de manière isolée, ces deux composés seront donc théoriquement écrantés respectivement dans les conditions de solvant 2 et 3, en supposant que les échantillons sont totalement imprégnés par les mélanges.

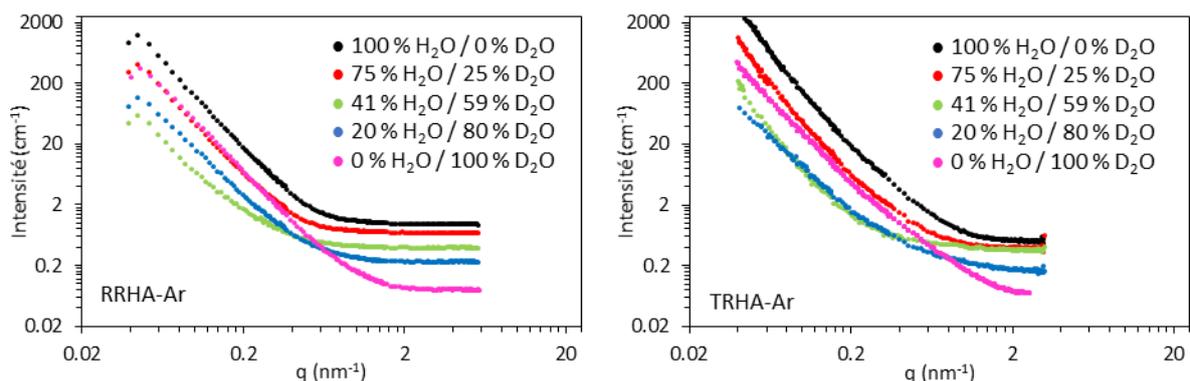
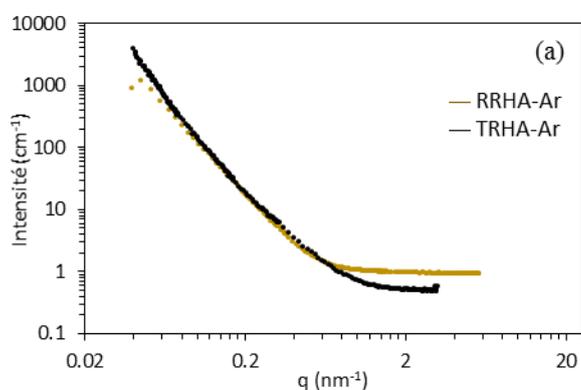


Figure 72 : Intensités diffusées obtenues par SANS de RRHA-Ar et TRHA-Ar en suspension dans différents mélanges H₂O/D₂O.

Le niveau de diffusion aux petits angles indique que les conditions de solvant 2 et 3 sont effectivement les plus adéquates pour éteindre respectivement la silice et le carbone de ces matériaux. Cependant, les densités de longueurs de diffusion du carbone et de la silice sont trop proches pour être différenciées par ces expériences de « variation de contraste ». En effet, lorsque le mélange de solvants est à 80% en D₂O (solvant 3, Tableau 4), la partie carbonée est écrantée au maximum, mais la partie siliciée est également légèrement écrantée.

Une comparaison des diffusions obtenues pour ces cendres mixtes dans les conditions de diffusion maximale (solvant 0) est présentée en Figure 73.(a). Afin de comparer individuellement le carbone des matériaux composites et celui des matériaux exclusivement carbonés, les diffusions obtenues pour RRHA-Ar, RRHA-Ar-HF, TRHA-Ar et TRHA-Ar-HF dans les conditions d'écrantage de la silice (solvant 2) ont été superposées en Figure 73.(b). De la même manière pour la silice, les diffusions RRHA-Ar, RRHA-Air, TRHA-Ar et TRHA-Air dans les conditions d'écrantage du carbone (solvant 3) ont été superposées en Figure 73.(c).



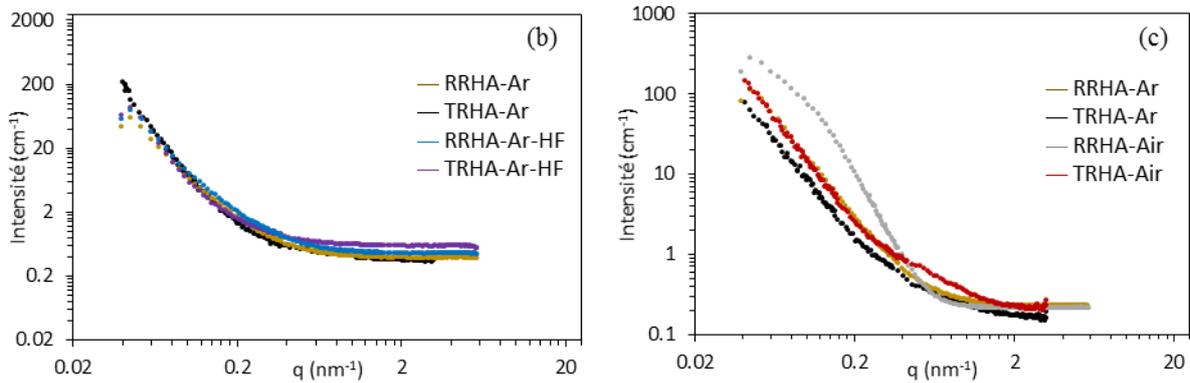


Figure 73 : Comparaisons des diffractions obtenues pour (a) RRHA-Ar et TRHA-Ar dans des mélanges H₂O/D₂O à 100/0, (b) tous les matériaux carbonés dans les conditions d'écrantage de la silice et (c) tous les matériaux constitués de silice dans les conditions d'écrantage du carbone.

Ces comparaisons montrent que les matériaux composites sont assez similaires entre eux. Leurs parties carbonées sont également similaires entre elles et similaires à celles des matériaux exclusivement carbonés. En revanche, il est intéressant de noter que la courbe de diffusion de RRHA-Ar dans les conditions d'extinction du carbone est très différente de celle obtenue avec RRHA-Air puisque les ruptures de pente ne sont pas présentes (Figure 73.(c)). Cela semble indiquer que la silice de RRHA-Air est très différente de celle de RRHA-Ar du point de vue de leur mésosstructure à l'échelle nanométrique. Il est possible que la présence de carbone dans le cœur des nanobilles poreuses de silice inhibe physiquement une partie de leur frittage. Les 3 autres silices semblent avoir des structures un peu plus similaires entre elles.

Afin de préciser la morphologie de TRHA-Air, la cendre composite en lame mince a été observée en microscopie électronique dans deux zones présentées sur la Figure 74.

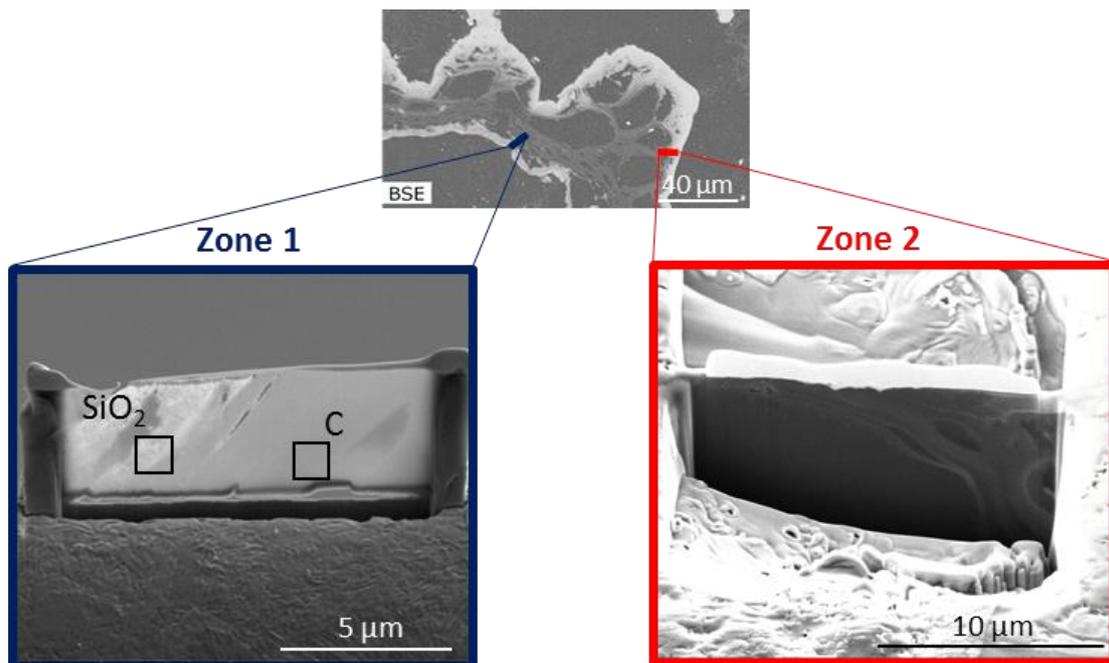


Figure 74 : Emplacements des zones de réalisation des lames minces réalisées par FIB sur TRHA-Ar.

Ces images montrent encore une fois que la morphologie du matériau n'est pas la même selon la zone étudiée. Dans la zone 1 (encart bleu, Figure 74) deux zones présentant des morphologies distinctes ont été observées en MET-EDX (Figure 75).

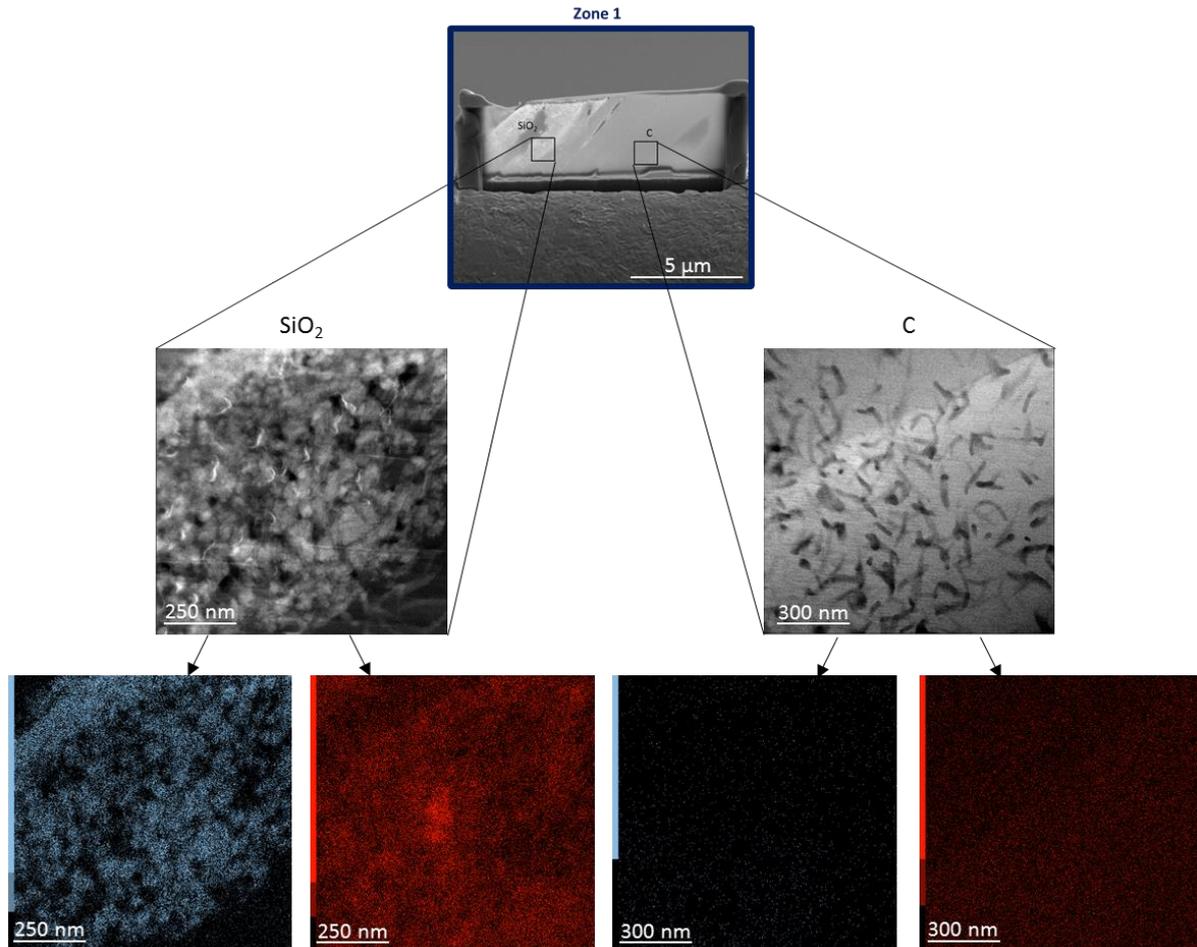


Figure 75 : Images MET de 2 emplacements dans la lame mince de la zone 1 de TRHA-Ar et cartographies EDX associées.

La zone SiO₂, essentiellement composée de silice, présente des nanobilles de 50 nm. Cette fois-ci, les nanobilles de silice sont visuellement moins facilement dissociables les unes des autres par rapport à TRHA-Air. Cela est peut-être dû à la présence du carbone qui s'imisce entre les nanobilles.

La zone C, essentiellement composée de carbone, présente des formations vermiculaires qui pourraient être celles du carbone mais dont le signal en EDX n'est pas dissociable de celui de la résine. Cette partie est exempte de silice et de nanobilles.

La zone 2 (encart rouge, Figure 74) est également composée de carbone et de silice avec des textures denses comme le montre la Figure 76. Il ne semble pas y avoir de nanobilles de silice comme dans le cas de la zone 1 (Figure 75) et la silice et le carbone sont étroitement liés.

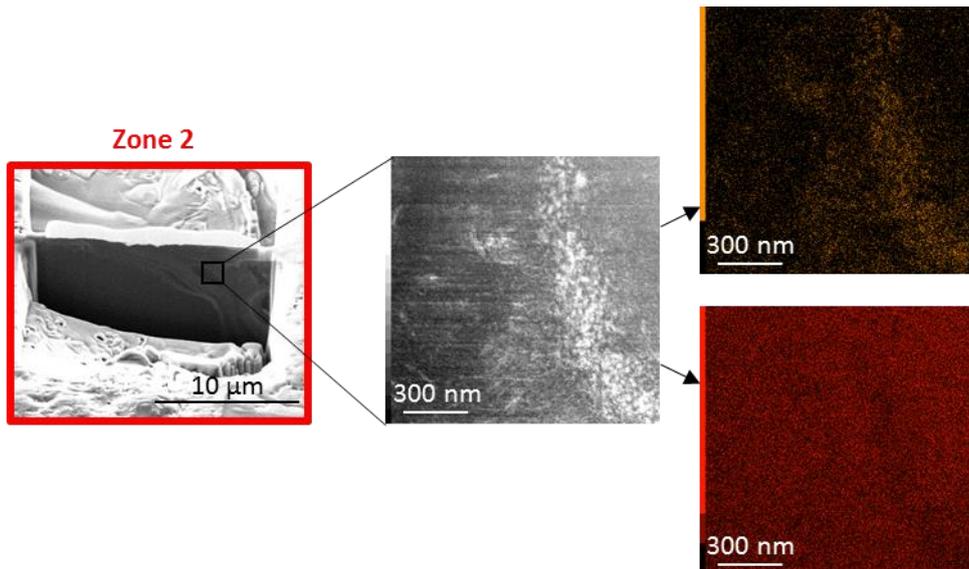


Figure 76 : Images MET d'un emplacement dans la lame mince de la zone 2 de TRHA-Ar et cartographies EDX associées.

De manière similaire à TRHA-Air (Figure 40), une reconstruction 3D a été réalisée à l'aide d'images obtenues par STEM en changeant l'orientation de l'échantillon de manière incrémentale entre chaque cliché. Cette reconstruction compile 70 images obtenues sur une gamme d'inclinaison de 140 °, elle est présentée en Figure 77.

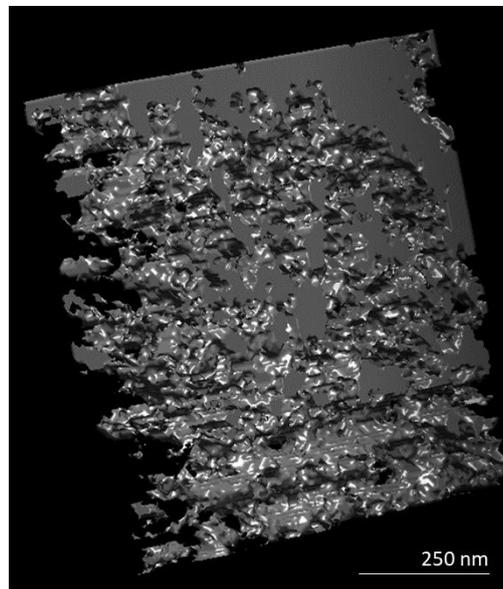


Figure 77 : Reconstruction 3D de la lame mince effectuée dans la partie SiO₂ de la zone 1 de TRHA-Ar et observée en MET à balayage.

Cette reconstruction permet de constater que, dans cette zone, une rugosité est bien présente et est probablement induite par les nanobilles de silice.

Des analyses par SWAXS ont également été réalisées pour ces échantillons composites. Les courbes obtenues sont présentées en Figure 78.

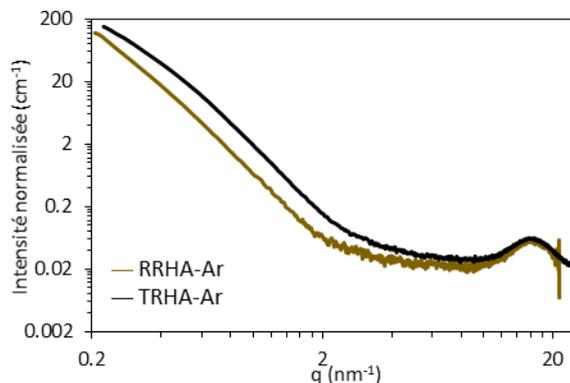


Figure 78 : Courbes de diffusion obtenues par SWAXS de RRHA-Ar et TRHA-Ar.

Ces courbes ne montrent que très peu de différences entre les deux matériaux, cela signifie qu'à l'échelle sondée (0,3 à 30 nm) les cendres présentent des structures similaires.

V.5. Retrait du carbone

Afin d'étudier la structure de la silice dans les cendres mixtes constituées de carbone et de silice, les parties carbonées de RRHA-AR et TRHA-Ar ont été retirées à l'aide de traitements adéquats sans détériorer la silice. Les matériaux ainsi obtenus ont ensuite été caractérisés par adsorption-désorption d'azote (Annexe III.19). Les résultats sont reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres des textures poreuses de tous les matériaux composés de silice.

Matériau	A_{BET} ou A_{BET}^{eq} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diamètre moyen équivalent des pores (nm)
RRHA-Ar	260 ± 10	$0,15 \pm 0,01$	3,8 et 6,9
RRHA-Air	15 ± 1	$0,09 \pm 0,01$	20
RRHA-Ar sans C	85 ± 3	$0,19 \pm 0,01$	3,8 et 6,5
TRHA-Ar	305 ± 12	$0,20 \pm 0,01$	3,8 et 4,6
TRHA-Air	330 ± 13	$0,43 \pm 0,02$	3,8 et 4,6
TRHA-Ar sans C	380 ± 15	$0,45 \pm 0,02$	4,2 et 6,0

Ces résultats prouvent que la silice obtenue lors de la calcination ou de la pyrolyse des différentes balles de riz n'est pas la même et que la présence du carbone permet de limiter la perte d'aire spécifique induite par le phénomène de frittage des nanobilles de silice.

En conclusion, ce matériau issu de la pyrolyse sous argon à 700 °C de balle de riz brute (RRHA-Ar) présente une aire spécifique BET équivalente de 260 m².g⁻¹ et un caractère microporeux marqué. Bien que majoritairement composé de silice et de carbone, il dispose également de nombreuses impuretés, notamment du potassium et du calcium. La silice, principalement amorphe mais également légèrement cristalline, ne présente pas de fonctions de surface et est différente de celle obtenue par calcination sous air. Le carbone est sous la forme de carbone turbostratique similaire à celui des biochars.

Le matériau issu de la pyrolyse sous argon à 700 °C de balle de riz préalablement prétraitée à l'acide (TRHA-Ar) présente une aire spécifique BET équivalente plus élevée (305 m².g⁻¹) et un caractère microporeux marqué. Il est exclusivement composé de silice amorphe et de carbone turbostratique. Dans ce cas également, la silice n'est pas la même que celle de TRHA-Air obtenue par calcination sous air de la balle de riz prétraitée à l'acide.

VI. Analyse comparative des différents matériaux et conclusion

Les différents traitements effectués sur la balle de riz et l'étude des matériaux obtenus ont permis de mieux comprendre leur structure et notamment l'agencement du carbone et de la silice.

Dans un premier temps, la remarque la plus évidente concerne **l'impact du prétraitement acide**. En effet, ce dernier a pour conséquence de dissoudre les minéraux présents dans la balle de riz brute comme le montre les mesures par FX menées sur la balle de riz et sur la balle de riz traitée à l'acide (Figure 3 et Figure 10). La présence de ces minéraux a pour effet de favoriser la cristallisation de la silice ainsi que son frittage, entraînant de cette manière une perte importante de l'aire spécifique, l'abaissant de plus de 300 m².g⁻¹ à tout juste 15 m².g⁻¹ (Figure 26). Il a été observé que **la silice est présente sous 2 formes distinctes**, une partie dense et une autre partie constituée de nanobilles poreuses de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. C'est cette dernière partie qui est responsable de l'apport d'aire spécifique bien qu'elle ne représente que 20 %_v de TRHA-Air. En présence d'impuretés, la silice de la balle de riz brute a tendance à fritter, ce qui explique la perte d'aire spécifique observée pour RRHA-Air. Une autre remarque évidente est la conservation du carbone lors du traitement thermique sous atmosphère inerte. Ainsi, en pyrolysant la balle de riz au lieu de la calciner, une partie importante du carbone organique est **convertie en carbone turbostratique**, c'est-à-dire en empilement de feuillets de cycles aromatiques, répartis entre eux de manière aléatoire et

désorganisée au niveau de l'empilement (Figure 50.(b)). Il semblerait que ce carbone soit de nature microporeuse puisque la **microporosité** n'est observée que lorsqu'il est présent. Toutefois, le carbone formé à partir de la balle prétraitée à l'acide semble plus stable thermiquement puisqu'il est nécessaire de chauffer la cendre à près de 650 °C pour retirer la totalité du carbone contre 450 °C dans le cas de la cendre obtenue avec la balle de riz brute (Figure 63). Plusieurs analyses (RMN, IR) ne présentent pas de différences marquées, mais la DRX confirme que **le carbone est de nature similaire pour les deux matériaux**, à savoir turbostratique, mais que dans le cas de TRHA-Ar, la structure de ce carbone turbostratique est probablement légèrement plus organisée que pour RRHA-Ar, ce qui expliquerait cette différence de stabilité thermique. Aussi, les études menées par FTIR-ATR et ATG sous air sur la balle de riz avant et après lavage acide mettent en évidence que le lavage modifie les composés organiques et les rend moins faciles à décomposer (IR : Figure 15 et Figure 16, ATG : Figure 4 et Figure 12). En effet, la première perte de masse, relative principalement à la perte de la cellulose et de l'hémicellulose, a lieu à une température plus élevée lorsque la balle de riz est prétraitée à l'acide. De manière similaire, la perte de la lignine en deuxième temps, si elle débute environ à la même température, dure plus longtemps et s'achève à une température plus haute. De plus, les signaux FTIR-ATR des bandes caractéristiques des liaisons aromatiques diminuent fortement après le lavage acide. Etant donné que la lignine est le composé principalement responsable de la formation du carbone turbostratique, il est convenable de penser que le traitement acide modifie la structure de la lignine qui modifie ainsi la structure du carbone obtenue par la suite. Puisque le taux de silice varie peu d'un matériau à l'autre (partie I.2.a de ce chapitre), il semblerait qu'il s'agisse d'une modification de la structure jointe à une destruction des composés.

L'hypothèse la plus probable est que la **silice et le carbone sont indépendants** l'un de l'autre en termes de chimie mais qu'ils sont en revanche physiquement imbriqués l'un dans l'autre. Ainsi, en retirant la silice d'une cendre obtenue par pyrolyse, **l'empreinte de la silice** est toujours présente dans le carbone et le matériau résiduel est, dans ce cas, un charbon à la fois micro et mésoporeux. Il en va de même dans le cas inverse, c'est-à-dire en retirant le carbone d'une cendre obtenue par pyrolyse, la silice obtenue conservera **l'empreinte du carbone** et sa structure s'en trouvera modifiée. Dans tous les cas, **la nanostructure de la silice n'est pas la même** selon la cendre comme l'ont montré les analyses SANS (Figure 33 et Figure 72). Une représentation semi-schématique des cendres RRHA-Air, RRHA-Ar, TRHA-Air et TRHA-Ar est présentée en Figure 79 et les différences observées entre les matériaux élaborés sont résumées à travers le schéma de la Figure 80.

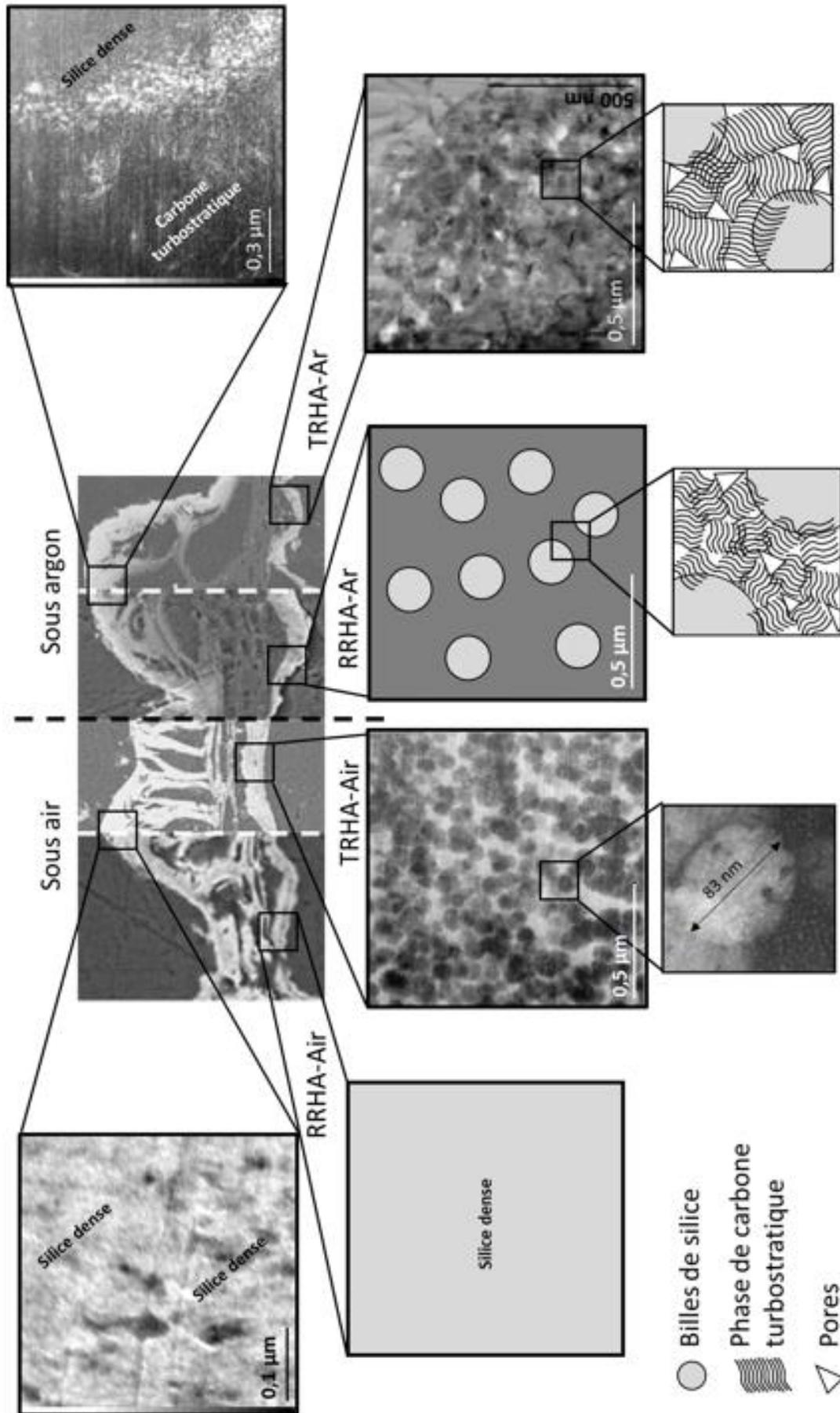


Figure 79 : Représentation semi-schématique des arrangements structuraux des cendres RRHA-Air, RRHA-Ar, TRHA-Air et TRHA-Ar.

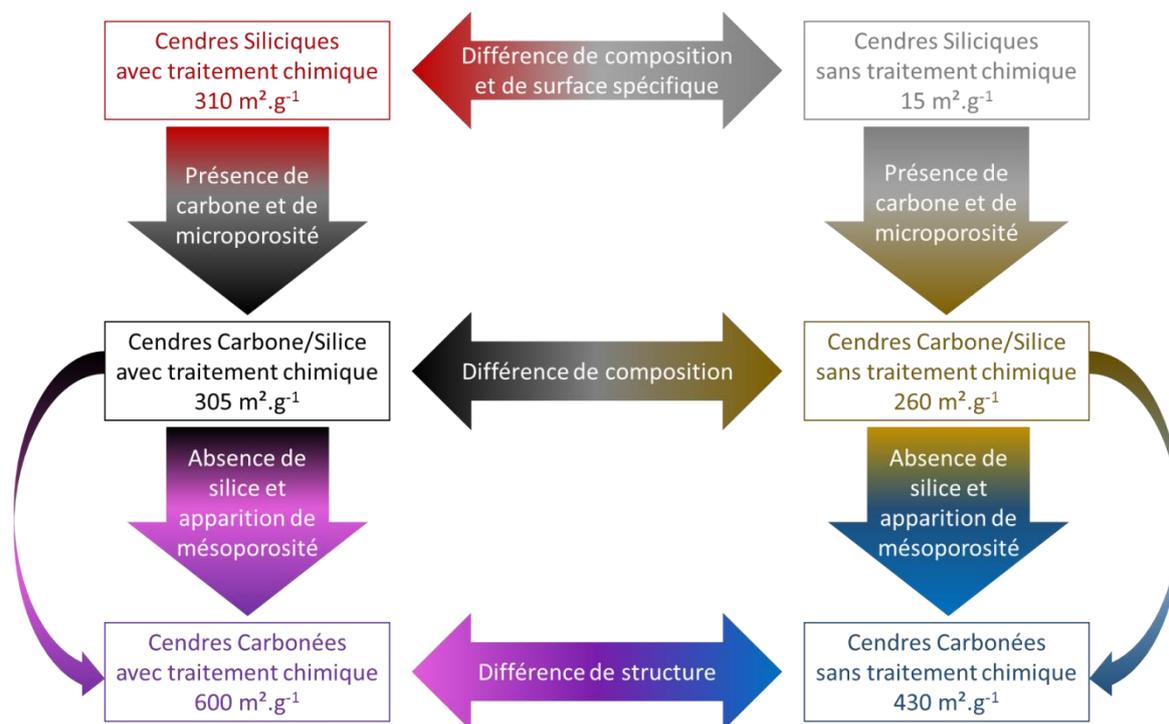


Figure 80 : Récapitulatif des matériaux élaborés et de leurs différences.

Des cendres de balle de riz ont également été récupérées en Camargue auprès de la société Soufflet alimentaire Camargue. Cette cendre provient de l'utilisation de la balle de riz comme combustible dans leur chaudière d'étuvage du riz. Les conditions de traitement thermique ne sont pas connues. Ces cendres ont été étudiées (Annexe III.20) afin de considérer leur éventuelle utilisation dans le traitement de l'eau. Il s'avère qu'elles sont bien plus cristallines que les cendres RRHA et présentent un taux de carbone d'environ 2,5 %_m, ce qui laisse imaginer que l'incinération a été réalisée en milieu plutôt désaéré. L'aire spécifique BET équivalente développée est faible ($\approx 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais le volume poreux assez élevé ($\approx 0,42 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Elles sont composées à 91,1 %_m de SiO_2 , 3,8 %_m de K_2O et 1,9 %_m de CaO , le reste étant composé de nombreux autres oxydes en faible quantité.

Les matériaux présentés dans ce chapitre, et notamment ceux des parties III et V, ont été élaborés dans le but de préparer des adsorbants afin de dépolluer des effluents aqueux chargés en métaux lourds ou en composés organiques. Les capacités d'extraction de ces matériaux ont donc été testées et les résultats obtenus ainsi que la compréhension des interactions polluants-matériau sont le sujet principal du chapitre suivant intitulé : « *Évaluation des performances opérationnelles et étude des mécanismes* ».

Références bibliographiques du chapitre III

1. Fromm J, *Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition*. *Tree Physiology*, 30(9) (2010), 1140-1147.
2. Tan Z, Liu L, Zhang L and Huang Q, *Mechanistic study of the influence of pyrolysis conditions on potassium speciation in biochar "preparation-application" process*. *Science of The Total Environment*, 599-600 (2017), 207-216.
3. Larichev YV, Yeletsky PM and Yakovlev VA, *Study of silica templates in the rice husk and the carbon-silica nanocomposites produced from rice husk*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87 (2015), 58-63.
4. Al-Oweini R and El-Rassy H, *Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors*. *Journal of Molecular Structure*, 919(1) (2009), 140-145.
5. Serra J, González P, Liste S, Serra C, Chiussi S, León B, Pérez-Amor M, Ylänen HO and Hupa M, *FTIR and XPS studies of bioactive silica based glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 332(1) (2003), 20-27.
6. Oh SY, Yoo DI, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, Park WH and Youk JH, *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. *Carbohydrate Research*, 340(15) (2005), 2376-2391.
7. Boeriu CG, Bravo D, Gosselink RJA and van Dam JEG, *Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy*. *Industrial Crops and Products*, 20(2) (2004), 205-218.
8. Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH and Zheng C, *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. *Fuel*, 86(12) (2007), 1781-1788.
9. Umeda J and Kondoh K, *High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal*. *Industrial Crops and Products*, 32(3) (2010), 539-544.
10. Lee JH, Kwon JH, Lee J-W, Lee H-s, Chang JH and Sang B-I, *Preparation of high purity silica originated from rice husks by chemically removing metallic impurities*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50 (2017), 79-85.
11. Leri AC and Ravel B, *Abiotic bromination of soil organic matter*. *J Environmental science technology*, 49(22) (2015), 13350-13359.
12. "IR Spectroscopy Tutorial: Nitro Groups." Retrieved 22/10/2018, from <https://orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/nitrosir.shtml>.
13. Liou T-H, *Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk*. *Carbon*, 42(4) (2004), 785-794.
14. Genieva SD, Turmanova SC, Dimitrova AS and Vlaev LT, *Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2) (2008), 387.
15. "Cristobalite R060648."RRUFF. Retrieved 16/01/2018, from <https://ruff.info/cristobalite/display=default/R060648>.

16. Milonjić SK, Čerović LS, Čokeša DM and Zec S, *The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge*. J Journal of colloid interface science, 309(1) (2007), 155-159.
17. Bettermann P and Liebau F, *The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions*. J Contributions to Mineralogy Petrology, 53(1) (1975), 25-36.
18. Muroya M and Kondo S, *The effect of impurities upon the physical properties of silica gel by the heat-treatment*. J Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43(11) (1970), 3453-3456.
19. Gutiérrez-Castorena MdC and Effland WR (2010). 21 - Pedogenic and Biogenic Siliceous Features. Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths. G. Stoops, V. Marcelino and F. Mees. Amsterdam, Elsevier: 471-496.
20. Rozainee M, Ngo SP, Salema AA, Tan KG, Ariffin M and Zainura ZN, *Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash*. Bioresource Technology, 99(4) (2008), 703-713.
21. Patel M, Karera A and Prasanna P, *Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk*. Journal of Materials Science, 22(7) (1987), 2457-2464.
22. Della VP, Kühn I and Hotza D, *Rice husk ash as an alternate source for active silica production*. Materials Letters, 57(4) (2002), 818-821.
23. Hamad MA and Khattab IA, *Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica*. Thermochemica Acta, 48(3) (1981), 343-349.
24. Yamaguchi O, Kanazawa T and Shimizu K, *Crystallization of amorphous silica into quartz*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,(5) (1982), 1005-1007.
25. "Manganosite R060695."RRUFF. Retrieved 03/03/2020, from <https://rruff.info/chem=Mn,O/notchem=all/display=default/R060695>.
26. "Corundum R040096."RRUFF. Retrieved 03/03/2020, from <https://rruff.info/chem=O,Al/notchem=all/display=default/R040096>.
27. "Sylvite R050166."RRUFF. Retrieved 03/03/2020, from <https://rruff.info/chem=K,Cl/notchem=all/display=default/>.
28. Thy P, Jenkins BM, Grundvig S, Shiraki R and Leshner CE, *High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes*. Fuel, 85(5) (2006), 783-795.
29. Etchepare J, Merian M and Kaplan P, *Vibrational normal modes of SiO₂. II. Cristobalite and tridymite*. The Journal of Chemical Physics, 68(4) (1978), 1531-1537.
30. Magi M, Lippmaa E, Samoson A, Engelhardt G and Grimmer AR, *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates*. The Journal of Physical Chemistry, 88(8) (1984), 1518-1522.
31. "XPS Simplified."Thermoscientific. Retrieved 25/06/2020, from <https://xpssimplified.com/index.php>.
32. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages."Ontario UoW. Retrieved 25/06/2020, from <http://www.xpsfitting.com/search/label/About%20This%20Site>.

33. Sawyer R, Nesbitt HW and Secco RA, *High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K₂O–SiO₂ glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si*. Journal of Non-Crystalline Solids, 358(2) (2012), 290-302.
34. Finster J, Schulze D and Meisel A, *Characterization of amorphous SiO_x layers with ESCA*. J Surface Science, 162(1-3) (1985), 671-679.
35. Newberg JT, Starr DE, Yamamoto S, Kaya S, Kendelewicz T, Mysak ER, Porsgaard S, Salmeron MB, Brown GE, Nilsson A and Bluhm H, *Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS*. Surface Science, 605(1) (2011), 89-94.
36. Ni M and Ratner BD, *Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS study*. Surface and interface analysis : SIA, 40(10) (2008), 1356-1361.
37. Payne B, Biesinger M and McIntyre N, *X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces*. J Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 184(1-2) (2011), 29-37.
38. Stoch J and Ladecka M, *An XPS study of the KCl surface oxidation in oxygen glow discharge*. J Applied Surface Science, 31(4) (1988), 426-436.
39. Bale HD and Schmidt PW, *Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties*. J Physical Review Letters, 53(6) (1984), 596.
40. Schnablegger H and Singh Y (2011). The SAXS guide, 2nd edition, Anton Paar.
41. Sicard L, Spalla O and Barbois P, *Study of the Kinetics of Glass Alteration by Small-Angle X-ray Scattering*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(23) (2004), 7702-7708.
42. Rouquerol F, Rouquerol J, Beurroies I, Llewellyn P and Denoyel R, *Texture des matériaux divisés Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote*. Techniques de l'ingénieur Surfaces et structures fonctionnelles, base documentaire : TIB534DUO(ref. article : p1051) (2017).
43. Qu D, *Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors*. Journal of Power Sources, 109(2) (2002), 403-411.
44. Lawrinenko M and Laird DA, *Anion exchange capacity of biochar*. J Green Chemistry, 17(9) (2015), 4628-4636.
45. Lu J, *Etude comparative sur les charbons actifs*. (2005).
46. Harris PJ, *New perspectives on the structure of graphitic carbons*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30(4) (2005), 235-253.
47. Franklin RE, *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 209(1097) (1951), 196-218.
48. Marsh H and Griffiths J, *New Processes and New Applications*. Ext. Abst. of International Symposium on Carbon, Toyohashi, Japan, (1982), 81.
49. McBeath AV, Smernik RJ, Krull ES and Lehmann J, *The influence of feedstock and production temperature on biochar carbon chemistry: A solid-state ¹³C NMR study*. Biomass and Bioenergy, 60 (2014), 121-129.

50. Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG and Kleber M, *Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar)*. Environmental Science & Technology, 44(4) (2010), 1247-1253.
51. Li Z, Lu C, Xia Z, Zhou Y and Luo Z, *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. Carbon, 45(8) (2007), 1686-1695.
52. Kwiatkowski JF (2011). Activated carbon: classifications, properties and applications, Nova Science Publishers, Incorporated.
53. Sazali NES, Deraman M, Omar R, Othman MAR, Suleman M, Shamsudin SA, Tajuddin NSM, Hanappi MFYM, Hamdan E, Nor NSM and Basri NH, *Preparation and structural characterization of turbostratic-carbon/graphene derived from amylose film*. 1784(1) (2016), 040009.
54. Bansal RC and Goyal M (2005). Activated carbon adsorption, CRC press.
55. Biscoe J and Warren BE, *An X-Ray Study of Carbon Black*. 13(6) (1942), 364-371.
56. Warren BE, *X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices*. Physical Review, 59(9) (1941), 693-698.
57. Saikia BK, Boruah RK and Gogoi PK, *A X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal*. Journal of chemical sciences, 121(1) (2009), 103-106.
58. Brewer CE, Chuang VJ, Masiello CA, Gonnermann H, Gao X, Dugan B, Driver LE, Panzacchi P, Zygourakis K and Davies CA, *New approaches to measuring biochar density and porosity*. Biomass and Bioenergy, 66 (2014), 176-185.
59. Ruland W, *Carbon Fibers*. Advanced Materials, 2(11) (1990), 528-536.
60. Smarsly B, Antonietti M and Wolff T, *Evaluation of the small-angle x-ray scattering of carbons using parametrization methods*. The Journal of Chemical Physics, 116(6) (2002), 2618-2627.
61. Jafta CJ, Petzold A, Risse S, Clemens D, Wallacher D, Goerigk G and Ballauff M, *Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray scattering study*. Carbon, 123 (2017), 440-447.
62. "Calcite R040070."RRUFF. Retrieved 03/03/2020, from <https://rruff.info/chem=Ca,C,O/notchem=all/display=default/R040070>.

Chapitre IV : Détermination des
processus de sorption du nickel au
sein des cendres de balle de riz et
évaluation de leurs performances vis-
à-vis d'autres éléments d'intérêt

Table des matières du chapitre IV

Table des matières du chapitre IV	169
Table des figures du chapitre IV	170
Table des tableaux du chapitre IV	172
I. La sorption	173
I.1. Généralités.....	173
I.1.a. Origine des charges de surface et sorption	173
I.1.b. Sélectivités classiques	176
I.2. Les modèles cinétiques.....	177
I.3. Les isothermes de sorption.....	178
II. Sorption de métaux avec les cendres de balle de riz	180
II.1. Etudes préliminaires.....	180
II.1.a. Spéciation des espèces en solution	180
II.1.b. Sélection des cendres les plus efficaces pour la sorption de métaux	181
II.1.c. Etudes en fonction de pH	182
II.2. Compréhension des mécanismes de sorption sur les cendres	183
II.2.a. Etude de la sorption sur RRHA-Air	184
II.2.b. Etude de la sorption sur RRHA-Ar	198
II.2.c. Conclusion sur les mécanismes de sorption sur RRHA	206
II.3. Performances opérationnelles des cendres RRHA	207
II.3.a. Expériences mono-élémentaires	207
II.3.b. Expériences multi-élémentaires : sorption compétitive ou cumulative	208
II.4. Rôle du carbone de RRHA-Ar dans l'efficacité de sorption	213
III. Extraction de composés organiques	215
IV. Conclusion	218
Références bibliographiques du chapitre IV	221

Table des figures du chapitre IV

Figure 1 : a) Formation de complexes de surface d'un cation à la surface d'un oxyde hydraté. b) Concept de la double couche électrique.....	174
Figure 2 : Interactions entre les molécules d'eau dans le liquide et à l'interface.....	175
Figure 3 : Représentation schématique des différentes étapes de sorption.	177
Figure 4 : Principaux types d'isothermes.	179
Figure 5 : Diagrammes de spéciation du nitrate de nickel (a) et du nitrate de plomb (b).181	
Figure 6 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en mmol.g ⁻¹ , en gris) pour les 4 cendres élaborées avec [Ni(NO ₃) ₂] = 2 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de sorbant et pH _i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.....	182
Figure 7 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en mmol.g ⁻¹ , en gris) en fonction du pH de la solution initiale avec [Ni(NO ₃) ₂] = 3 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air en régime statique pendant 24 h.....	183
Figure 8 : Cinétiques de sorption du nickel avec [Ni(NO ₃) ₂] = 3 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	185
Figure 9 : Cinétiques de sorption du plomb avec [Pb(NO ₃) ₂] = 3 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	185
Figure 10 : Cinétiques de sorption du nickel sur RRHA-Air avec [Ni(NO ₃) ₂] = 2 mmol.L ⁻¹ , 5 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 75 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	187
Figure 11 : Suivi de la concentration en solution d'éléments relargués durant la sorption du nickel sur RRHA-Air avec [Ni(NO ₃) ₂] = 2 mmol.L ⁻¹ , 5 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 75 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique.....	188
Figure 12 : Représentations du modèle de Weber-Morris pour la sorption du nickel (◆) et du plomb (■) avec [M(NO ₃) ₂] = 3 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique.....	189
Figure 13 : Isotherme de sorption du nickel avec [Ni(NO ₃) ₂], 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	191
Figure 14 : Isotherme de sorption du plomb avec [Pb(NO ₃) ₂], 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	191
Figure 15 : Charge en métal et taux d'extraction avec [Ni(NO ₃) ₂] = 2 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de sorbant et pH _i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.	194
Figure 16 : Taux de désorption du Ni ²⁺ préalablement chargé sur RRHA-Air.	195
Figure 17 : Cinétiques de sorption du nickel avec [Ni(NO ₃) ₂] = 5 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Ar (S/V = 2 600 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	199
Figure 18 : Cinétiques de sorption du plomb avec [Pb(NO ₃) ₂] = 5 mmol.L ⁻¹ , 10 g.L ⁻¹ de RRHA-Ar (S/V = 2 600 000 m ⁻¹) et pH _i ≈ 5 en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	199

Figure 19 : Représentation du modèle de Weber-Morris pour la sorption du nickel (◆) et du plomb (■) avec $[M(NO_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique.....	202
Figure 20 : Isotherme de sorption du nickel avec $[Ni(NO_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	203
Figure 21 : Isotherme de sorption du plomb avec $[Pb(NO_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.....	203
Figure 22 : Charges équivalentes en entrée (◆) et sortie (▲) du solide et différence (—) entre les deux avec $[Ni(NO_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	205
Figure 23 : Charges équivalentes en entrée (■) et sortie (▲) du solide et différence (—) entre les deux avec $[Pb(NO_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	206
Figure 24 : Charges en métal pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption mono-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $[M(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	207
Figure 25 : Relargages en K et Ca pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption mono-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $[M(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. (non mesurés pour Y, Ce, Nd, Gd et Hg avec RRHA-Air).....	208
Figure 26 : Charges en métal pour RRHA-Air et RRHA-Ar en présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux avec $[MNO_3] = [M(NO_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) ou 10 g.L^{-1} RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	209
Figure 27 : Charges en nickel et taux d'extraction pour RRHA-Air en présence de nickel et de potassium et/ou de calcium avec $[Ni(NO_3)_2] = [KNO_3] = [Ca(NO_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	210
Figure 28 : Charges en métal et taux d'extraction pour RRHA-Ar en présence de nickel et de potassium et/ou de calcium avec $[Ni(NO_3)_2] = [KNO_3] = [Ca(NO_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h...	210
Figure 29 : Charges en métaux pour RRHA-Air et RRHA-Ar en présence de 2 métaux.	211
Figure 30 : Relargage en potassium et calcium pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption bi-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) ou pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	212
Figure 31 : Charges en métal nickel (en $\text{mmol.g}^{-1}_{\text{cendre}}$, en gris) et taux d'extraction (en orange) en fonction du taux de carbone de RRHA avec $[Ni(NO_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($= 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 95,5 % _m de carbone), 10 g.L^{-1} de sorbant et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.	213

Figure 32 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en $\text{mmol.g}^{-1}\text{SiO}_2$, en gris) en fonction du taux de carbone de RRHA avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ (= 2 mmol.L^{-1} pour 95,5 % _m de carbone), 10 g.L^{-1} de sorbant et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	214
Figure 33 : Charges en métal nickel (en $\text{mmol.g}^{-1}\text{SiO}_2$) en fonction de la cendre avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ (= 8 mmol.L^{-1} pour RRHA-Ar sans C), 10 g.L^{-1} de sorbant.....	214
Figure 34 : Spectres d'absorption UV de solutions avant et après extraction du phénol pour les 4 cendres élaborées. Conditions expérimentales : 10 g.L^{-1} en cendres, 2 mmol.L^{-1} en phénol, agitation pendant 24 h, $\text{pH}_i \approx 6$, régime statique.	216
Figure 35 : Spectres d'absorption UV de solutions avant et après extraction du phénol pour RRHA-Ar à 30 et 55 % _m . Conditions expérimentales : 10 g.L^{-1} en cendres, 2 mmol.L^{-1} en phénol, agitation pendant 24 h, $\text{pH}_i \approx 6$, régime statique.	217
Figure 36 : Schéma bilan du mécanisme proposé lors de la sorption de cations métalliques sur de la cendre de balle de riz.	219

Table des tableaux du chapitre IV

Tableau 1 : Modèles classiquement utilisés pour simuler les cinétiques de sorption.	178
Tableau 2 : Modèles classiquement utilisés pour simuler les isothermes de sorption.	179
Tableau 3 : Charge en ion. nm^{-2} pour les différents matériaux.	182
Tableau 4 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter la cinétique de sorption du nickel et du plomb par RRHA-Air avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($\text{S/V} = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique.....	186
Tableau 5 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter les isothermes de RRHA-Air lors de la rétention de différents métaux avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($\text{S/V} = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	192
Tableau 6 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter la cinétique de sorption du nickel et du plomb par RRHA-Ar avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($\text{S/V} = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique.	200
Tableau 7 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter les isothermes de RRHA-Ar lors de la rétention de différents métaux avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($\text{S/V} = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.....	204

Les matériaux élaborés et étudiés dans le chapitre précédent l'ont été avec comme finalité d'obtenir un adsorbant permettant le retrait de composés polluants présents dans des effluents aqueux. Ces composés polluants peuvent être de nature métallique (Hg, Cd, Pb, ...) ou organique (résidus médicamenteux, pesticides, ...).

Ainsi, ce chapitre débute par la présentation générale des phénomènes regroupés sous le terme générique de « sorption » ainsi que des modèles mathématiques employés communément dans ce domaine pour représenter le comportement cinétique et thermodynamique d'un couple sorbat/sorbant.

La seconde partie est consacrée à une présentation des résultats obtenus dans le cas de l'extraction de métaux ou de composés organiques par la balle de riz.

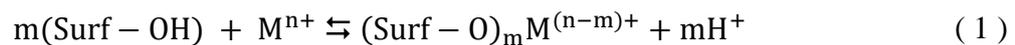
I. La sorption

I.1. Généralités

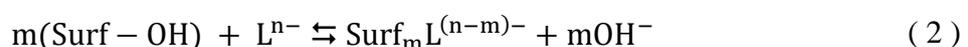
Pour rappel, la sorption est un terme générique regroupant de multiples phénomènes de concentration d'une espèce chimique (sorbant) à la surface ou au cœur d'un solide ou d'un liquide (sorbant). Ces phénomènes peuvent être de la physisorption, de la chimisorption, de l'absorption ou encore de l'échange ionique (cf. Chapitre I partie II.3)

I.1.a. Origine des charges de surface et sorption

Un cation peut s'associer à une surface soit par la formation d'un complexe de sphère interne, soit par la formation d'un complexe de sphère externe^[1] (Figure 1.(a)). Si le cation est lié directement à un groupement électro-donneur de la surface, le complexe est dit de sphère interne. Si au contraire le cation n'est pas lié directement mais qu'il y a entre lui et la surface une (ou plusieurs) molécule(s) d'eau, le complexe est dit de sphère externe. S'il n'est lié d'aucune façon à la surface, l'ion est présent dans la couche diffuse (Figure 1.(b)). La liaison d'un métal à une surface dépend fortement du pH du milieu du fait de la compétition qui prend place entre les différents cations métalliques présents mais également entre ces cations et les protons selon :



De la même manière, l'adsorption d'un anion à la surface d'un hydroxyde par échange de ligand dépend fortement du pH à cause de la compétition entre ces anions et les ions hydroxydes.



Il est également possible de former des complexes chélates de surface (mono- ou bi-nucléaire) avec des ligands bidentés :

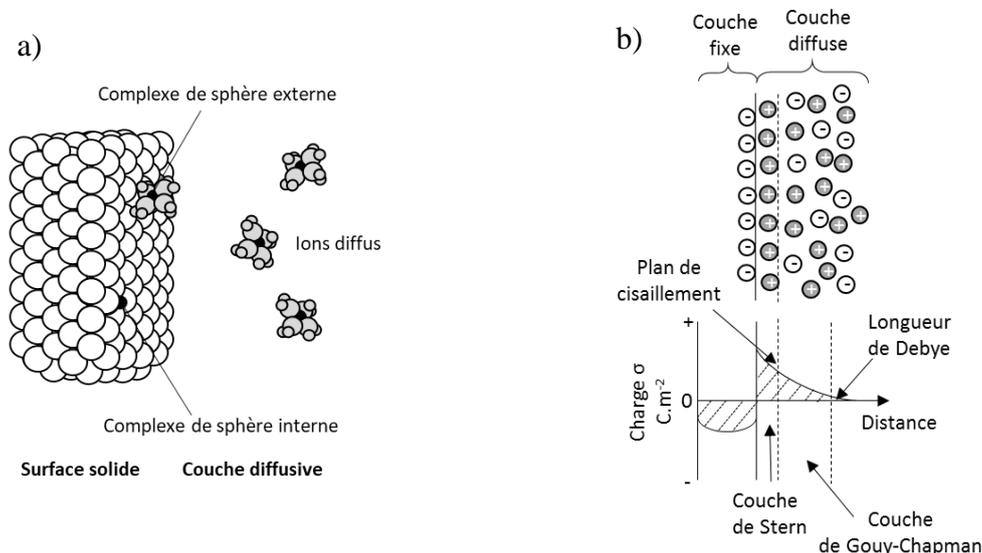
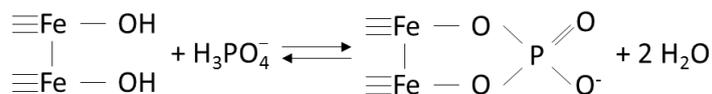
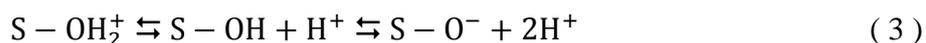


Figure 1 : a) Formation de complexes de surface d'un cation à la surface d'un oxyde hydraté. b) Concept de la double couche électrique.

Les charges de surface peuvent provenir :

- de groupements spécifiques (silanols, acides carboxyliques, thiols, etc.) qui, en se protonant et se déprotonant selon le pH du système, voient leur charge se modifier :



- de défauts dans la maille à la surface du solide et par remplacements isomorphiques d'éléments présents dans la structure. Par exemple, si un atome de Si est remplacé par un atome de Al dans une structure tétraédrique de silice, la surface du solide présentera une charge négative imputable à la différence d'électrons entre les 2 atomes.

- de l'adsorption d'espèces hydrophobes, de tensioactifs ioniques ou de polyélectrolytes, formant ainsi une surface active indirecte. Un des phénomènes qui permet l'adsorption des composés organiques non-polaires à la surface d'un solide est l'effet hydrophobe. Dans ce cas, l'adsorption est effective non pas à l'aide d'une quelconque affinité entre la molécule et le solide, mais grâce à l'incompatibilité notable entre la molécule considérée et le milieu aqueux.

La charge totale d'une particule dépend donc à la fois de la charge structurale permanente induite par les substitutions isomorphiques dans les minéraux, de la charge protonique due aux liaisons avec les protons ou les hydroxyles, de la charge induite par les complexes de sphère interne et celle induite par les complexes de sphère externe^[1]. L'état électrostatique d'une surface dépend donc de la distribution spatiale des charges libres. Cette distribution est généralement représentée par le concept de la double couche électrique ; une couche qui correspond à une charge fixe à la surface du solide, et une autre couche dans laquelle les charges décroissent jusqu'à atteindre la valeur de celles du liquide au contact (Figure 1.(b)). Un équilibre entre les forces électrostatiques et thermiques est ainsi atteint. Ce modèle a été élaboré par Gouy en 1910 puis par Chapman en 1913 et précise que la distribution de charge des ions diminue de manière exponentielle lorsque la distance par rapport à la surface du solide augmente. Par la suite, ce modèle a été amélioré par Stern qui, en combinant ce modèle à celui de Helmholtz, y incorpora une couche compacte composée d'ions adsorbés à la surface appelée couche de Stern. La limite entre cette couche et celle de Gouy-Chapman est définie comme la surface de cisaillement hydrodynamique ou plan de glissement.

L'épaisseur de la double couche de diffusion (κ^{-1}) peut être définie comme la distance à laquelle le potentiel a chuté d'un facteur $\frac{1}{e}$. Cette distance s'appelle la longueur de Debye.

Une autre notion importante de ce domaine est le potentiel zéta (ζ). Il correspond à la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et le continuum. C'est ce potentiel qui est responsable des phénomènes électrocinétiques, comme l'électrophorèse, et qui peut être déterminé expérimentalement.

Les molécules exercent des forces attractives les unes envers les autres et tendent donc à s'attirer dans le liquide. Un travail supplémentaire doit donc être effectué pour attirer les molécules à l'interface et ainsi augmenter sa surface. Le travail minimum à fournir pour augmenter la surface d'une unité d'aire est appelé tension de surface ou tension interfaciale^[1]. Cette tension résulte de la différence des forces de cohésion entre le volume de la phase étudiée et sa surface. Elle conduit les liquides à réduire leur surface afin de minimiser leur énergie comme schématisé en Figure 2.

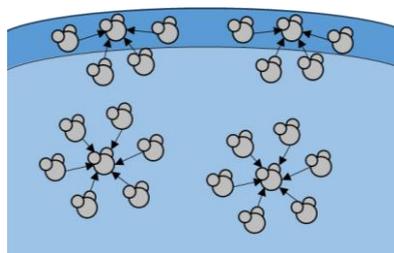


Figure 2 : Interactions entre les molécules d'eau dans le liquide et à l'interface.

Dans l'eau, les interactions responsables de la tension interfaciale sont composées pour un tiers des interactions dispersives de London-van der Waals et pour deux tiers des liaisons hydrogène. L'équation de Gibbs relie le taux d'adsorption à l'interface et le changement de la tension interfaciale et peut être exprimée de la manière suivante :

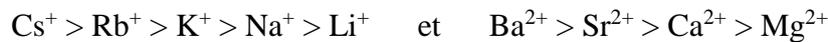
$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta(\gamma)}{\delta(\ln a_i)} \right)_{T,p} \quad (4)$$

avec Γ_i l'excès de surface de l'espèce i en mol.m^{-2} , R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température en K , γ la tension interfaciale en J.m^{-2} et a_i l'activité de l'espèce i .

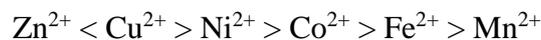
Il est à noter qu'à l'interface liquide-solide, la tension interfaciale a tendance à diminuer au cours de l'adsorption.

I.1.b. Sélectivités classiques

Il existe des liens entre l'affinité d'un métal en solution à se complexer à la surface d'un solide et ses propriétés physicochimiques. Ainsi, pour les alcalins et alcalino-terreux, la tendance à la sorption sur des surfaces d'oxydes ou de silicates augmente avec le rayon ionique non-hydraté et il est possible d'obtenir des séries du type^[1] :



En revanche, pour les métaux de transition, c'est la configuration électronique qui influe sur l'affinité avec le solide. Irving et Williams ont ainsi classé ces métaux selon l'ordre de Irving-Williams^[2] :



Il est à noter que la situation du Zn est particulière car, si son affinité est toujours inférieure à celle du Cu, elle n'est pas fixe vis-à-vis des autres éléments.

D'autres observations expérimentales ont été effectuées par Reddad *et al.*^[3] résultant sur le classement suivant :



Ce classement s'expliquerait par la différence de comportement des métaux vis-à-vis des différents sites de sorption d'un même matériau, certains métaux effectuant de l'échange ionique en plus de la sorption^[4]. En effet, en mesurant le calcium relargué durant des tests

d'extraction avec des polysaccharides, les auteurs de cette étude concluent que les métaux s'échangeaient avec ce calcium et que la différence entre les métaux extraits et le calcium relargué correspond à un phénomène de complexation de surface avec les groupements carboxyliques entre autres.

I.2. Les modèles cinétiques

S'il est essentiel de connaître la capacité maximale d'un matériau décontaminant, il est également nécessaire de connaître le délai d'atteinte de cette capacité. C'est pourquoi la cinétique d'extraction doit être connue et étudiée. Pour ce type d'étude, l'évolution de la charge Q_t est déterminée en fonction du temps t en mesurant la concentration C_t résiduelle dans la solution après différentes durées de mise en contact.

Lors de la sorption d'un composé à la surface d'un pore à l'intérieur d'un matériau, ce composé doit franchir 4 ou 5 étapes^[5,6] (Figure 3) ; il doit d'abord migrer par diffusion jusqu'à la couche limite présente à la surface du matériau, puis un transfert de matière se produit dans cette couche externe, l'élément doit ensuite migrer à l'intérieur des pores jusqu'au site d'adsorption par diffusion intraparticulaire, s'adsorber sur le site puis, éventuellement, pénétrer au sein du matériau par interdiffusion.

La diffusion intraparticulaire peut être de deux natures différentes difficiles à distinguer expérimentalement. Il peut s'agir soit de diffusion porale, c'est-à-dire que le soluté diffuse dans la solution contenue dans les pores jusqu'au site actif, soit de diffusion de surface, c'est-à-dire que le soluté s'adsorbe au premier site disponible et « saute » d'un site à l'autre par adsorption-désorption successives jusqu'au dernier site^[7]. Ce dernier mécanisme est dominant d'un facteur 20 par rapport à la diffusion porale dans le cas de la diffusion des composés organiques dans les pores du charbon actif^[8]. Les coefficients de diffusion dans le cas de la diffusion intraparticulaire sont de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7] alors que dans le cas de l'interdiffusion ils sont plutôt de l'ordre de $10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9,10]. Pour rappel, dans l'eau, les coefficients de diffusion sont de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Bien évidemment, ces valeurs de coefficients varient d'un soluté à l'autre et dépendent de la température et du matériau considéré.

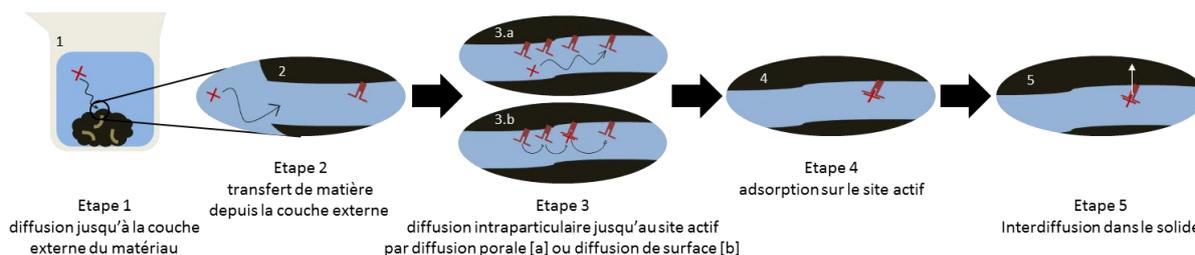


Figure 3 : Représentation schématique des différentes étapes de sorption.

La vitesse de sorption est limitée par la vitesse du processus le plus lent. Quelques modèles couramment employés pour modéliser les cinétiques de sorption de solutés sur solide sont présentés en Annexe IV.1 et sont également résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Modèles classiquement utilisés pour simuler les cinétiques de sorption.

Modèle	Formule	Phénomène limitant	Application à la balle de riz*
Bangham	$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - Q_t w} \right) \right] = \log \left(\frac{k_0 w}{2.303 V} \right) + \sigma \log t$	Diffusion porale	[11]
Diffusion intraparticulaire	$Q_t = kt^{0.5} + I$	Diffusion intraparticulaire	N/A
Pseudo-premier ordre	$\log(Q - Q_t) = \log Q - \frac{k_1}{2.303} t$	Adsorption	[12]
Pseudo-second ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q^2} + \frac{1}{Q} t$	Chimisorption	[13,14,15,16]
Elovich	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t$	Chimisorption	N/A

*sorption de métaux seulement.

I.3. Les isothermes de sorption

Il existe plusieurs modèles élaborés mathématiquement pour décrire et prédire le comportement d'un élément en solution en présence d'un sorbant. Ces modèles sont représentés graphiquement par des fonctions du type $Q = f(C)$ avec Q la quantité totale de soluté adsorbé par le solide à une température donnée. Q est exprimé en mol (ou g) de soluté par kg de solide, et C la concentration de soluté restant en solution, exprimée en mol (ou g) de soluté par L de solution. Ces courbes décrivant la rétention d'une substance sur un solide sont appelées « isothermes de sorption ». Pour obtenir de telles isothermes, il est essentiel de répondre à certaines conditions ; tous les équilibres réactionnels doivent être atteints et tous les paramètres physico-chimiques doivent rester constants d'une expérience à l'autre, à l'exception bien sûr de la concentration initiale, C_0 .

Il existe 4 types principaux d'isothermes^[17] (Figure 4) ; le type 'C', linéaire, est souvent utilisé en première approximation en milieu très dilué ou pour des gammes de concentrations très étroites. Les isothermes de type 'L' décrivent une saturation progressive du solide avec une décroissance du rapport $\frac{C}{Q}$ quand C augmente. Il est possible de décliner ces isothermes en 2 groupes : ceux présentant un plateau visible, suggérant une capacité de sorption limitée du solide, et ceux ne présentant pas clairement de plateau. La différenciation de ces 2 groupes est

rarement chose aisée en pratique. Le troisième type d'isotherme est le type "H". C'est en réalité un cas particulier du type "L" qui se distingue des autres par une affinité du soluté très élevée avec le solide, se traduisant graphiquement par une pente initiale très prononcée, quasiment verticale. Les isothermes de type "S", présentant une courbe sigmoïdale et un point d'inflexion, ne se retrouvent que lorsqu'au moins 2 mécanismes opposés sont en jeu. C'est le cas par exemple lorsqu'un métal est en solution avec un ligand complexant ; jusqu'à la saturation du ligand, la sorption sur le solide est en compétition avec la complexation tandis qu'une fois le ligand saturé en métal, seule la sorption a lieu.

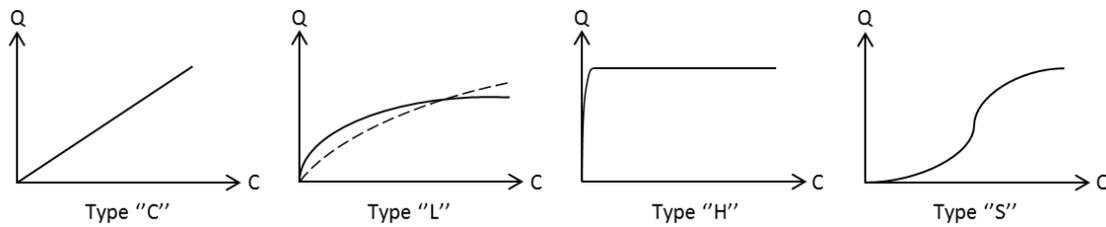


Figure 4 : Principaux types d'isothermes.

A partir de ces isothermes, et afin de déterminer les sous-mécanismes liés à la sorption, plusieurs modèles décrits ci-dessous peuvent être utilisés pour leur simulation afin d'en tirer des grandeurs caractéristiques.

Les modèles thermodynamiques les plus souvent utilisés pour modéliser la sorption de solutés sur des solides sont présentés en Annexe IV.2 et sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Modèles classiquement utilisés pour simuler les isothermes de sorption.

Type d'isotherme	Modèle	Formule	Signification	Application à la balle de riz*
"C"	Linéaire ^[17]	$Q = K_d C$	Concentrations faibles	N/A
"L" ou "H"	Freundlich ^[18]	$Q = F C^n$	Adsorption en multicouches	[11,12,19,20,21,22]
	Langmuir ^[17]	$Q = Q_{max} \frac{LC}{1 + LC}$	Adsorption en monocouches	[11,12,13,19,20,23]
	Redlich-Peterson ^[24]	$Q = \frac{K_R C}{1 + a_R C^\beta}$	Adsorption hybride	[21,22,25]
	Temkin ^[26]	$Q = B_1 \ln(K_T C)$	Données sur la chaleur d'adsorption	N/A
	Toth ^[27]	$Q = Q_{max} \frac{C}{[K_{Th} + C^\gamma]^{1/\gamma}}$	Adsorption hétérogène	[27]
"S"	Langmuir sigmoïdale ^[17]	$Q = Q_{max} \frac{LC}{1 + LC + \frac{S}{C}}$	Adsorption en 2 mécanismes opposés	N/A

*sorption de métaux seulement.

La validité des modèles se doit d'être confirmée mathématiquement par l'utilisation d'indices de confiance (Annexe IV.3). Dans cette étude, les modèles ont été validés à l'aide du coefficient de régression, linéaire ou non-linéaire, (R^2), le Khi-carré (χ^2) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE).

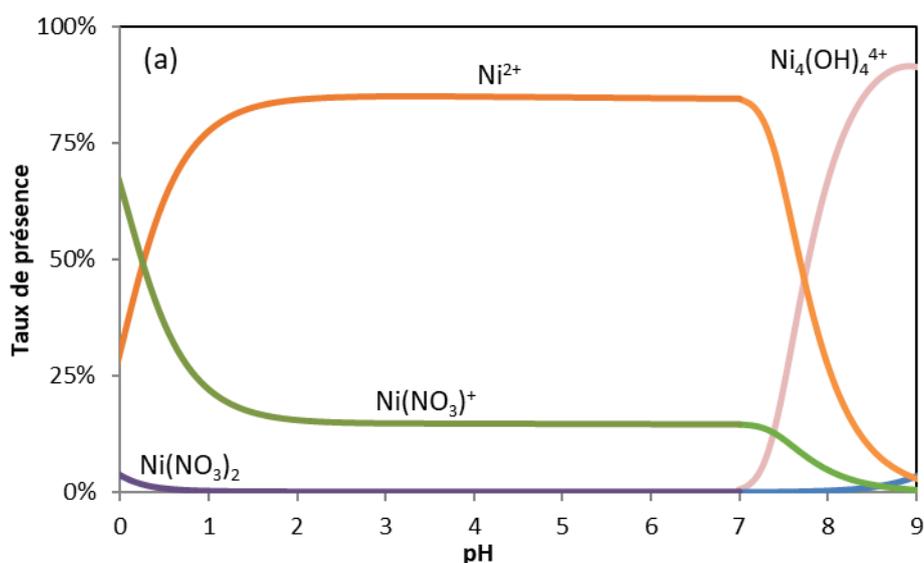
II. Sorption de métaux avec les cendres de balle de riz

Plusieurs séries de tests d'extraction ont été effectuées avec les différents matériaux élaborés et présentés dans le chapitre précédent, à savoir RRHA-Air et Ar, et TRHA-Air et Ar. Après quelques tests préliminaires, les matériaux les plus efficaces ont été sélectionnés dans le but de réaliser des études plus approfondies pour apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes impliqués dans la sorption de cations sur ces cendres. Une large batterie de tests a également été réalisée sur de nombreux cations métalliques pour révéler une éventuelle disparité de comportement en fonction de la nature de l'élément étudié. Enfin, des tests mettant en compétition plusieurs éléments ont été menés afin de distinguer une hypothétique sélectivité.

II.1. Etudes préliminaires

II.1.a. Spéciation des espèces en solution

Les spéciations en solution des différents composés métalliques utilisés lors des expériences d'extraction ont été simulées au préalable à l'aide du logiciel PhreeqC. La Figure 5 présente les résultats des simulations permettant d'obtenir les spéciations des espèces contenant le nickel et le plomb.



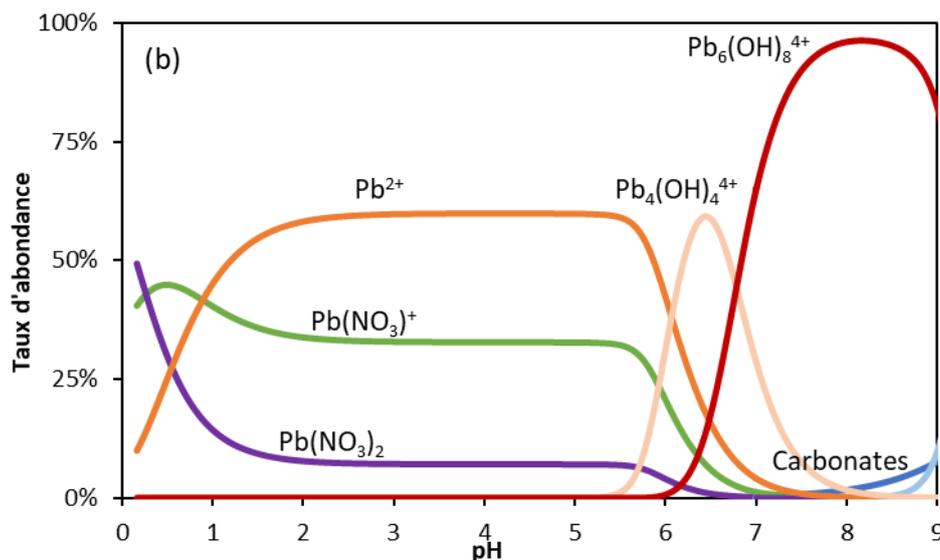


Figure 5 : Diagrammes de spéciation du nitrate de nickel (a) et du nitrate de plomb (b).
Paramètre du modèle : $C_i = 100 \text{ mmol.L}^{-1}$, $pH_i = 7$, $p_e = 4$, $P = 1 \text{ atm}$, $P_{CO_2} = 4.10^{-4} \text{ atm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ces diagrammes informent que les espèces présentes en solution diffèrent en fonction du pH. Dans le cas de la solution de nitrate de nickel, jusqu'à des pH inférieurs à 7, le nickel est majoritairement sous sa forme cationique libre (non complexée) Ni^{2+} , mais également sous la forme de nitrates cationiques $Ni(NO_3)^+$. Aux pH supérieurs à 7, des hydroxydes et des carbonates ont tendance à se former, jusqu'à leur précipitation pour des pH encore plus élevés. Dans le cas du nitrate de plomb, les composés présents sont majoritairement sous sa forme libre Pb^{2+} , sous forme de nitrate ionique $Pb(NO_3)^+$ et de nitrate moléculaire $Pb(NO_3)_2$ pour des pH inférieurs à 5,5. Au-dessus de ce pH, des complexes hydroxylés cationiques commencent à se former et deviennent majoritaires jusqu'à un pH d'environ 8. A pH encore plus élevé, des carbonates se forment jusqu'à précipitation de ces derniers et des hydroxydes. Etant donné, qu'à partir de pH 6 la spéciation du Pb devient plus complexe et que ceci s'observe également pour de nombreux autres éléments (Annexe IV.4), l'essentiel des expériences sera réalisé à pH compris entre 5 et 6.

II.1.b. Sélection des cendres les plus efficaces pour la sorption de métaux

Afin de vérifier l'efficacité des matériaux mis au point et présentés dans le chapitre précédent, une étude préliminaire de sorption a été réalisée avec $Ni(NO_3)_2$. Ainsi, les 4 cendres ont été chacune placées en suspension (10 g.L^{-1}) dans une solution de $Ni(NO_3)_2$ concentrée à 2 mmol.L^{-1} en Ni^{2+} (pH initial de 5) pendant 24 h. Les résultats d'extraction sont présentés en termes de taux d'extraction et de charge en Figure 6.

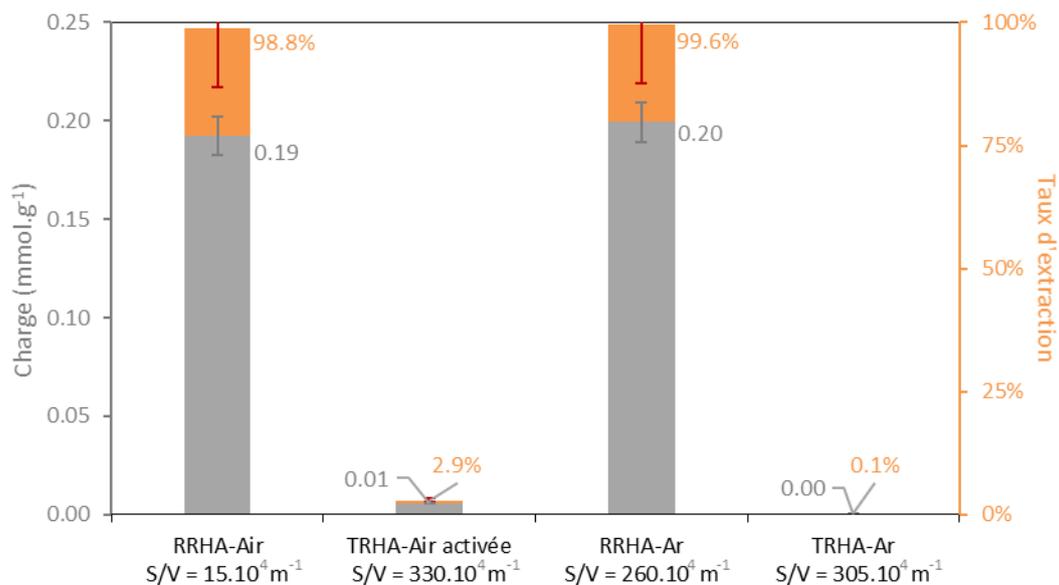


Figure 6 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en mmol.g⁻¹, en gris) pour les 4 cendres élaborées avec [Ni(NO₃)₂] = 2 mmol.L⁻¹, 10 g.L⁻¹ de sorbant et pH_i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats montrent, que malgré les aires spécifiques BET élevées de TRHA-Air et TRHA-Ar, ces matériaux sont bien moins efficaces pour l'extraction du nickel que RRHA-Air et RRHA-Ar. Ceci est d'ailleurs mis en évidence lorsque la charge est ramenée en ion.nm⁻² comme présenté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Charge en ion.nm⁻² pour les différents matériaux.

	RRHA-Air	TRHA-Air (activée)	RRHA-Ar	TRHA-Ar
Charge (ion.nm ⁻²)	7,73	0,01	0,46	< 0,01

Par ailleurs, il semblerait que la présence de carbone n'ait pas d'impact sur l'efficacité de sorption du nickel par les cendres TRHA dans les conditions expérimentales considérées ici.

En considérant ces résultats, seules les cendres RRHA seront traitées par la suite et une justification de l'inefficacité des cendres TRHA sera par ailleurs donnée ultérieurement.

II.1.c. Etudes en fonction de pH

Comme vu précédemment, le pH est un des paramètres pouvant impacter l'efficacité de l'extraction d'un soluté car il conditionne certains des processus de sorption. C'est la raison pour laquelle l'impact du pH a été caractérisé pour la sorption du nickel par RRHA-Air. Etant donné qu'à pH basique la spéciation devient trop complexe, voire les composés précipitent,

l'étude en pH n'a été réalisée qu'en milieu acide, à $\text{pH} < 6$. Les résultats des sorptions à pH 1, 3 et 5 sont ainsi reportés en Figure 7.

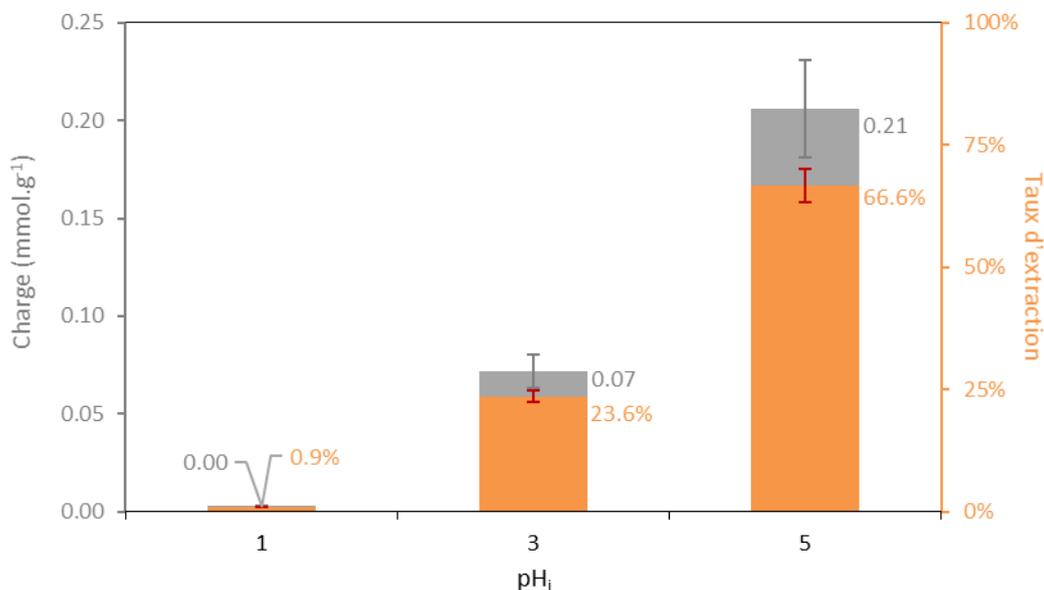


Figure 7 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en mmol.g^{-1} , en gris) en fonction du pH de la solution initiale avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats montrent bien que le pH joue un rôle prépondérant dans l'extraction de cations métalliques par la cendre de balle de riz. Puisque la spéciation en solution du nitrate de nickel ne varie quasiment pas dans la gamme de pH étudiée, cette variation de comportement est d'autant plus intéressante. Cela signifie que le pH influe non pas sur le soluté mais plutôt sur l'interaction de ce dernier avec le solide. En effet, plus le pH est acide, plus les couches de Stern et de Gouy-Chapman sont occupées par des protons qui limitent l'accès des ions métalliques à la surface du solide.

Toutefois, le pH des solutions utilisées dans la suite de l'exposé n'a jamais été fixé artificiellement afin de ne pas introduire de composés supplémentaires aux seuls sels de nitrates métalliques utilisés pour préparer les solutions initiales. Ainsi, la plupart du temps, le pH initial de la solution de nitrate de métal correspond à celui de l'eau milliQ du laboratoire, soit autour de 5-6.

II.2. Compréhension des mécanismes de sorption sur les cendres

Dans le but de comprendre les mécanismes de sorption impliqués dans la rétention de cations métalliques sur les cendres RRHA-Air et RRHA-Ar, des études complètes ont été menées sur le nickel et le plomb. Des cinétiques et des isothermes de sorption ont ainsi été

réalisées puis ajustées par les différents modèles présentés dans les paragraphes I.2 et I.3 de ce chapitre. Enfin, des mécanismes de sorption ont été proposés et discutés. Les mécanismes de rétention des métaux à la surface de dérivés de la balle de riz proposés dans la littérature sont parfois des processus de chimisorption^[13], de précipitation de surface^[28] ou d'échange ionique^[29]. Ces mécanismes sont les plus communément admis dans le domaine de l'extraction de métaux de transition par des biochars^[30].

II.2.a. Etude de la sorption sur RRHA-Air

Pour rappel, la cendre RRHA-Air est un matériau obtenu par calcination sous air de la balle de riz brute, sans traitement préalable. Il présente une aire spécifique BET de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume poreux de $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec un diamètre moyen équivalent de pore centré à 20 nm. Sa composition est à 92,3 %_m de la silice amorphe mais également en partie cristalline, à 4,1 %_m de l'équivalent oxyde de potassium et à moins de 1 %_m d'autres équivalents oxydes d'éléments tels que Al_2O_3 ou CaO . Par ailleurs, le chlore est également présent à 0,16 %_m dans la cendre et il a été montré dans le chapitre précédent que le potassium est sous la forme d'oxyde mais également sous la forme de chlorure. Or, en émettant l'hypothèse que la totalité du chlore est impliquée dans la formation de sylvite (cf. chapitre III partie III.3), il en résulte une répartition de l'élément K de 12,2 % dans KCl et 87,8 % dans K_2O . Il en découle ainsi une présence de 0,865 mmol de potassium issu de K_2O par g de RRHA-Air.

II.2.a.i. Etudes cinétiques et application des modèles

Les tests étant effectués sous agitation, la diffusion dans la phase liquide ne sera pas considérée comme limitante. Concernant les cinétiques de sorption, le modèle le plus classiquement utilisé pour simuler la sorption d'un ion métallique à la surface de la cendre de balle de riz est le modèle du pseudo-second ordre^[13,15,16,19]. Cependant, plusieurs autres modèles ont été utilisés et ajustés aux données expérimentales. Ainsi, les modèles de Bangham, d'Elovich, du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et le modèle intra-particulaire ont été employés pour tenter de simuler au mieux ces comportements. Les grandeurs caractéristiques de chaque modèle sont regroupées dans le Tableau 4 et les résultats sont présentés sur la Figure 8 pour le nickel et en Figure 9 pour le plomb.

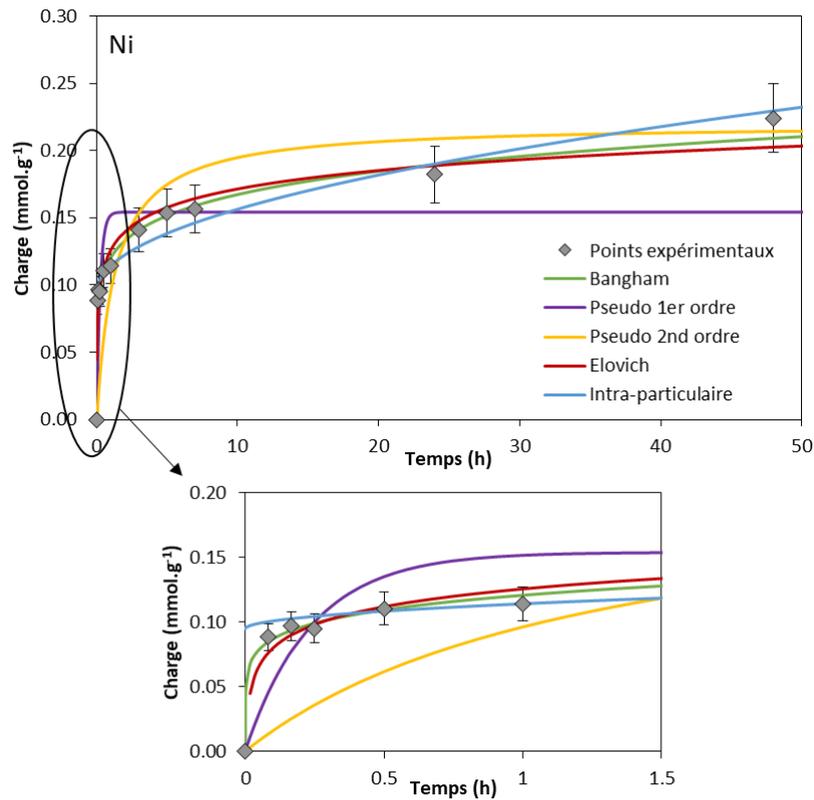


Figure 8 : Cinétiques de sorption du nickel avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

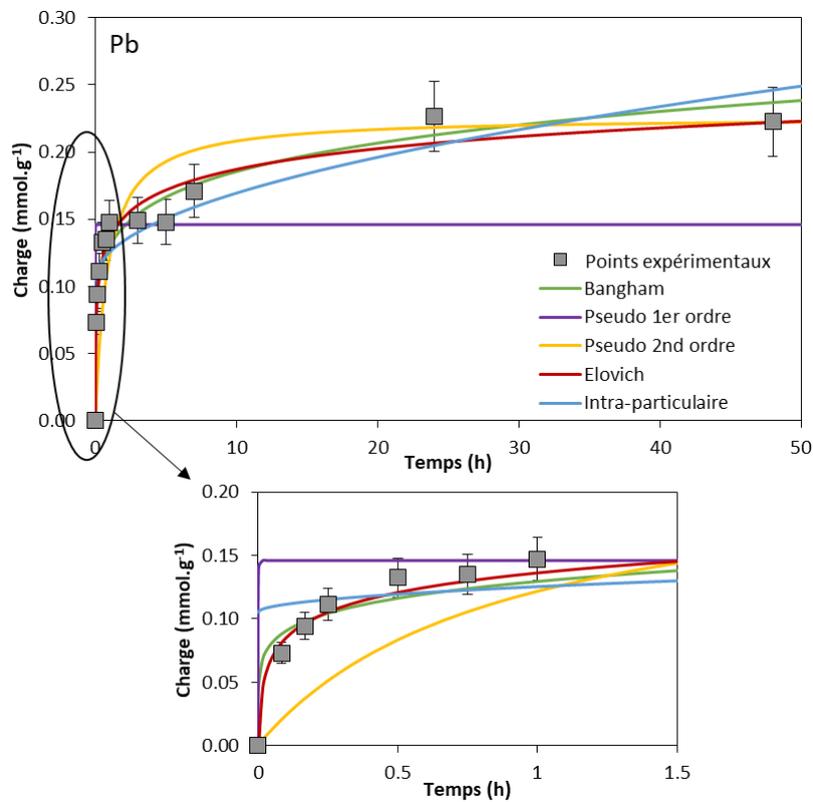


Figure 9 : Cinétiques de sorption du plomb avec $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

Tableau 4 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter la cinétique de sorption du nickel et du plomb par RRHA-Air avec $[M(NO_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150 \text{ 000 m}^{-3}$) et $\text{pH} \approx 5$ en régime statique.

	Bangham			Evolvich			Intra-particulaire		
RRHA-Air	σ (-)	$k0$ (mL.g.L ⁻¹) ⁻¹	a (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	b (g.mmol ⁻¹)	l (mmol.g ⁻¹)	k (mmol.g ^{-0.5} .min ⁻¹)			
Ni	0,20	0,023	0,19	50,54	0,09	0,0025			
R ²	0,9634			0,9443		0,9494			
χ^2	0,0038			0,0068		0,0069			
RMSE	0,0079			0,0098		0,0093			
RRHA-Air	σ (-)	$k0$ (mL.g.L ⁻¹) ⁻¹	a (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	b (g.mmol ⁻¹)	l (mmol.g ⁻¹)	k (mmol.g ^{-0.5} .min ⁻¹)			
Pb	0,23	0,023	0,17	44,99	0,11	0,0026			
R ²	0,9264			0,9305		0,8277			
χ^2	0,0116			0,0099		0,0288			
RMSE	0,0123			0,0119		0,0187			
	Pseudo-premier ordre								
RRHA-Air	Q (mmol.g ⁻¹)	$k1$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Q (mmol.g ⁻¹)	$k2$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)				
Ni	0,15	0,9089	0,072	0,22	0,06	0,0028			
R ²		0,9089			0,9882				
χ^2		0,0947			0,7768				
RMSE		0,0317			0,0439				
	Pseudo-second ordre								
RRHA-Air	Q (mmol.g ⁻¹)	$k1$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Q (mmol.g ⁻¹)	$k2$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)				
Pb	0,17	0,065	0,23	0,09	0,0044				
R ²		0,7686		0,9964					
χ^2		0,0616		0,3635					
RMSE		0,0283		0,0399					

Ces résultats montrent tout d'abord que l'équilibre ne semble pas être atteint au bout de 24 h que ce soit pour le nickel ou pour le plomb. Ensuite, la sorption des cations métalliques sur RRHA-Air s'effectue en 2 phases ; une première phase rapide de 3 heures durant laquelle la cendre capte environ 60 % de sa capacité totale, puis une seconde phase d'au moins 2 jours durant laquelle le reste des cations est capté. Cela pourrait donc signifier que plusieurs mécanismes de sorption sont impliqués. Par ailleurs, en considérant les valeurs des R^2 , χ^2 et de la RMSE (Tableau 4), le modèle représentant le mieux l'évolution des résultats expérimentaux est le modèle de Bangham. Pour rappel, ce modèle tient compte de la diffusion porale comme seule étape limitante. Le modèle d'Elovich présente également une bonne correspondance avec les valeurs expérimentales, ce qui pourrait suggérer qu'il existe des phénomènes de chimisorption. De plus, le Ni et le Pb présentent globalement les mêmes constantes pour tous les modèles ce qui pourrait signifier que ces deux métaux se comportent de manière comparable vis-à-vis de RRHA-Air en termes de cinétique.

Par ailleurs, une autre étude cinétique, réalisée avec le nickel dans des conditions légèrement différentes, à savoir à 5 g.L^{-1} en RRHA-Air et à 2 mmol.L^{-1} en nickel, a permis le constat d'autres phénomènes. Les résultats de cette expérience sont présentés en Figure 10.

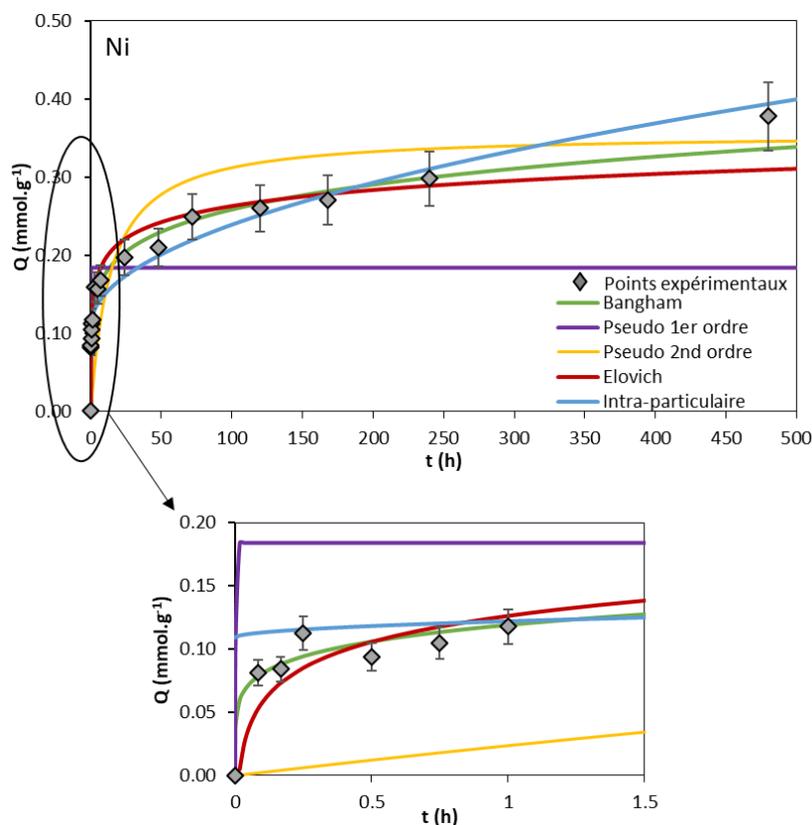


Figure 10 : Cinétiques de sorption du nickel sur RRHA-Air avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 5 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 75 \text{ 000 m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

L'information essentielle qu'apporte cette étude cinétique est que même au bout de 20 jours (480 h), l'équilibre n'est pas atteint. Cependant, et vu que l'objectif de ces travaux de thèse est de produire un matériau applicable industriellement, les différentes efficacités opérationnelles ont été ultérieurement évaluées à 24 h.

Une mesure de la concentration des éléments majoritaires relargués au cours de la sorption du nickel a également été réalisée par ICP-AES. Ces éléments sont au nombre de 3 et sont le potassium, le calcium et le magnésium. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 11.

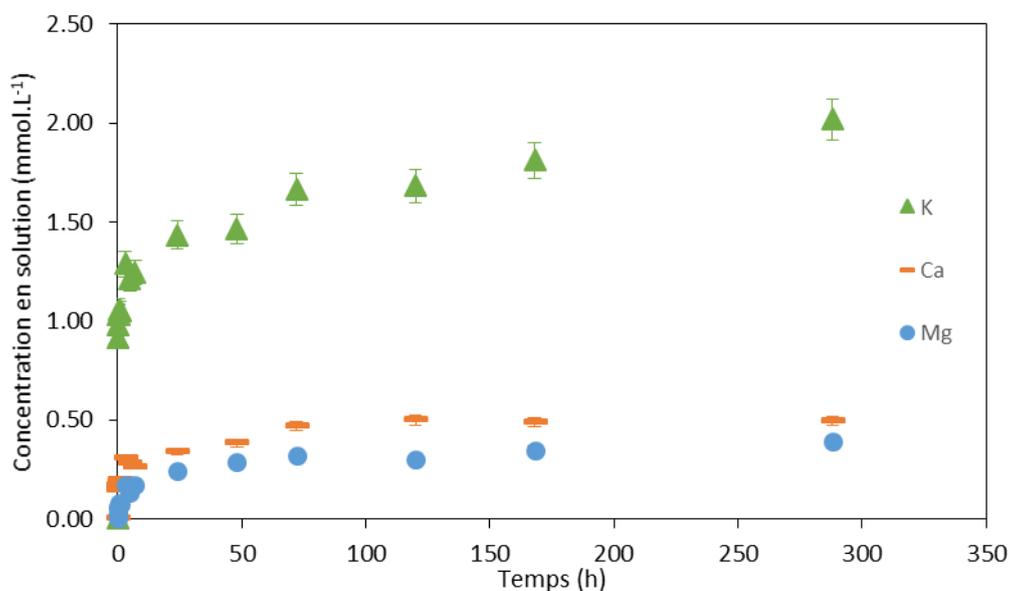


Figure 11 : Suivi de la concentration en solution d'éléments relargués durant la sorption du nickel sur RRHA-Air avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 5 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 75\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique

Ce suivi montre tout d'abord qu'il existe un large relargage d'ions en solutions lors de la sorption du nickel sur RRHA-Air. Cette observation pourrait être significative d'un processus de sorption par échange ionique, ce qui expliquerait les moins bonnes performances de sorption du sorbant TRHA-Air qui ne dispose pas de ces éléments dans sa structure. Le suivi montre également que tous les éléments sont relargués en solution avec des profils similaires, ce qui signifie qu'il n'y a pas de d'élément prioritaire lors de l'échange avec le nickel. De plus, comme pour la sorption du nickel, deux régimes cinétiques semblent se dessiner, un rapide aux premiers instants ($< 1 \text{ h}$) et un plus lent sur la suite de l'étude. Par analogie avec ce qui est connu sur les verres de silice, il est possible que le processus impliqué dans l'échange ionique soit de l'interdiffusion^[31]. A partir de ces données et en appliquant la seconde loi de Fick (équation (5)), il est possible de calculer les coefficients de diffusion des éléments entrants et sortants dans le matériau lors des différents régimes^[31].

$$C_i = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \rho x_i \frac{A_{sol}}{V} \quad (5)$$

avec C_i la concentration de l'élément i en solution (en g.m^{-3}), D le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), t le temps (en s), ρ la masse volumique du matériau (en g.m^{-3}), x_i la fraction massique de l'élément i dans le matériau, A_{sol} l'aire du matériau en solution (en m^2) et V le volume de solution (en m^3).

Ces coefficients sont de l'ordre de 10^{-10} - $10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le premier régime et de l'ordre de 10^{-12} - $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le second régime, soit largement supérieurs à ce qui est attendu dans le cas d'un processus interdiffusif ($10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). En revanche, ces valeurs sont plutôt de l'ordre de grandeur d'un processus de diffusion intraparticulaire.

Le modèle de Weber-Morris a été étudié de manière plus approfondie afin d'obtenir de plus amples informations sur la nature des mécanismes. Le tracé de la charge en fonction de la racine carrée du temps est présenté en Figure 12.

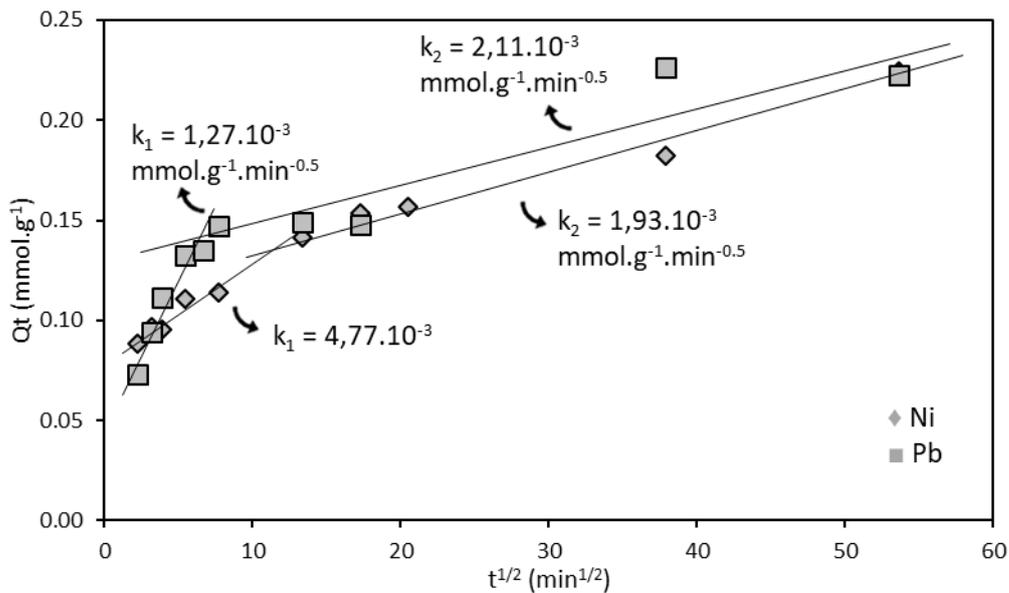


Figure 12 : Représentations du modèle de Weber-Morris pour la sorption du nickel (◆) et du plomb (■) avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2] = 3 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique.

Cette approche permet de mettre en évidence la présence de 2 mécanismes diffusifs distincts dans le cas de la sorption du nickel et du plomb sur RRHA-Air. Un premier, rapide, qui pourrait correspondre à la diffusion porale dans les macropores et un second, plus lent, qui pourrait être la diffusion porale dans les mésopores. Il apparaît également que la première étape de diffusion est plus rapide dans le cas du plomb.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion intraparticulaire, le modèle de Vermeulen (équation (6), détail en Annexe IV.5), classiquement appliqué pour les phénomènes de diffusion intraparticulaire, a été utilisé.

$$\frac{Q_t}{Q} = \sqrt{1 - \exp\left(\frac{-D_{ip}\pi^2 t}{r_o^2}\right)} \quad (6)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), r_o le rayon de la particule adsorbante (en m), D_{ip} le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s).

Les coefficients de diffusion calculés sont de l'ordre de grandeur de $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le premier régime et de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour le second, ce qui est caractéristique de la diffusion intraparticulaire et qui est cohérent avec les valeurs obtenues dans la littérature pour de la cendre de balle de riz^[16].

II.2.a.ii. Isothermes de sorption et application des modèles

Des isothermes de sorption du nickel et du plomb ont été réalisées afin d'obtenir des informations quant aux types de mécanismes impliqués dans la rétention de ces cations par les cendres de balle de riz. Les résultats obtenus avec RRHA-Air sont présentés sur la Figure 13 pour le nickel et la Figure 14 pour le plomb.

Les modèles thermodynamiques les plus souvent utilisés dans le cas de la sorption de métaux à la surface de cendre de balle de riz sont les modèles de Freundlich^[11,12,19,20,21,25,28] et de Langmuir^[11,12,13,19,20,23,28,29]. Les modèles de Redlich-Peterson^[21,25] ou de Toth^[27] ont également déjà été appliqués. C'est pourquoi les isothermes obtenues ici ont ensuite été simulées à l'aide des modèles de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson (R-P), Temkin et Toth. Les isothermes expérimentales et simulées par les différents modèles sont présentées sur les figures suivantes. Les grandeurs caractéristiques de ces modèles sont reportées dans le Tableau 5.

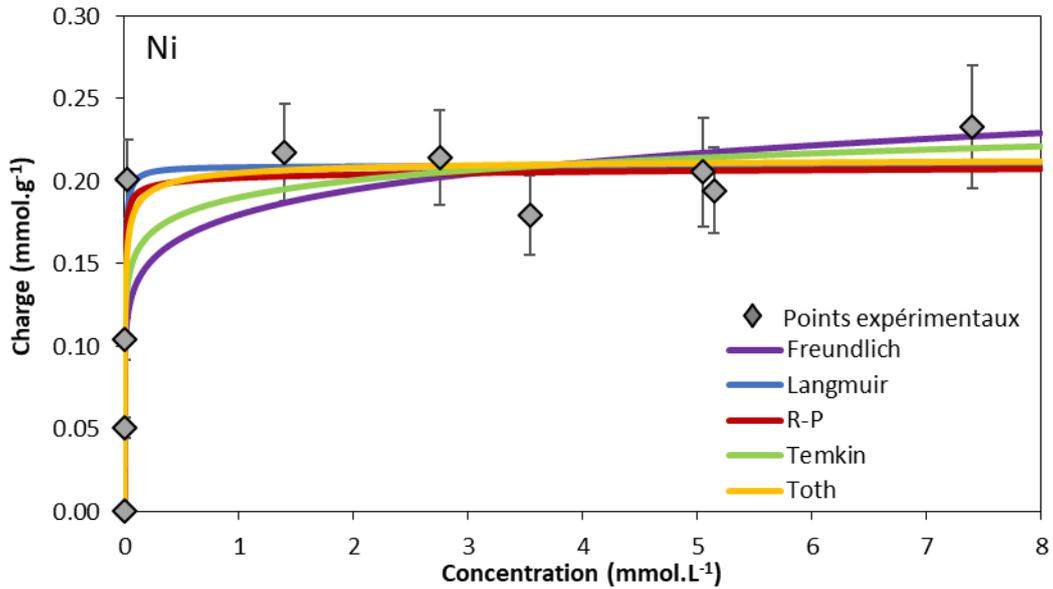


Figure 13 : Isotherme de sorption du nickel avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

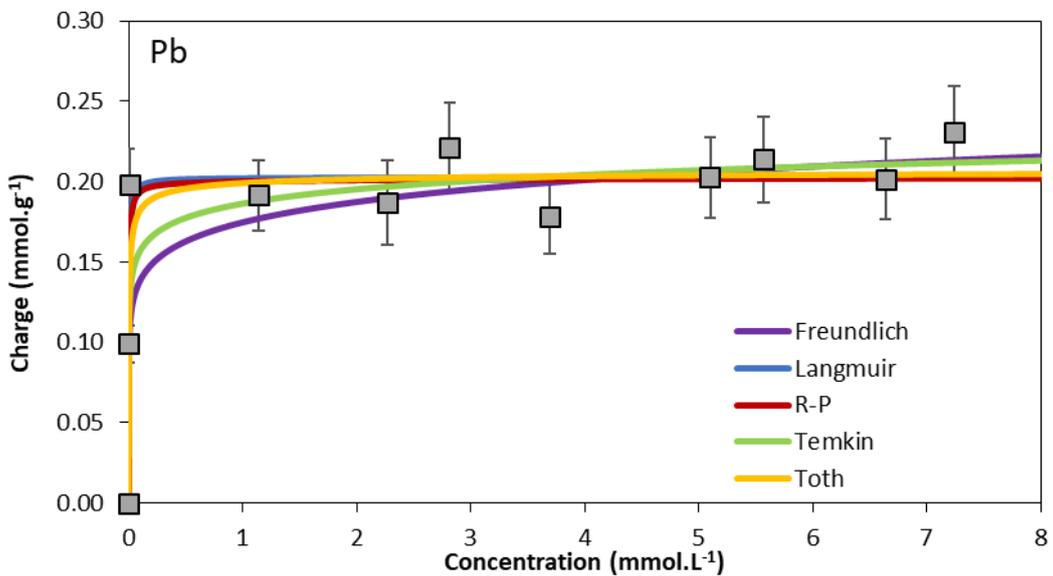


Figure 14 : Isotherme de sorption du plomb avec $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

Tableau 5 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter les isothermes de RRHA-Air lors de la rétention de différents métaux avec $[M(NO_3)_2]$, 10 g.L⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 150 000 m⁻³) et pH_i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.

		Freundlich		Langmuir		R-P	
RRHA-Air	F (L.g ⁻¹)	1/n (-)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	L (L.mmol ⁻¹)	β (-)	a _k (L.mmol ⁻¹) ^{1/β}	K _r (L.g ⁻¹)
Ni	0,180	0,117	0,21	228,00	0,989	325,58	66,0
R ²	0,622			0,904		0,977	
χ ²	0,094			0,062		0,049	
RMSE	0,036			0,022		0,026	
RRHA-Air	F (L.g ⁻¹)	1/n (-)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	L (L.mmol ⁻¹)	β (-)	a _k (L.mmol ⁻¹) ^{1/β}	K _r (L.g ⁻¹)
Pb	0,175	0,101	0,20	348,00	0,997	348,66	70,0
R ²	0,513			0,756		0,976	
χ ²	0,128			0,106		0,104	
RMSE	0,035			0,037		0,036	

		Temkin		Toth	
RRHA-Air	B ₁ (-)	K _T (L.mol ⁻¹)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	γ (-)	K _{Th} (mmol.L ⁻¹) ^γ
Ni	0,015	360137	0,22	0,515	0,03
R ²	0,837			0,886	
χ ²	0,070			0,050	
RMSE	0,032			0,027	
RRHA-Air	B ₁ (-)	K _T (L.mol ⁻¹)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	γ (-)	K _{Th} (mmol.L ⁻¹) ^γ
Pb	0,013	1970000	0,21	0,495	0,22
R ²	0,780			0,770	
χ ²	0,106			4,198	
RMSE	0,035			0,072	

En considérant les valeurs des R^2 , χ^2 et RMSE, il semblerait que le modèle permettant la meilleure simulation de l'extraction d'un cation métallique soit le modèle de Redlich-Peterson. Cela signifie que le processus de sorption est hybride et ne suit pas une adsorption en monocouche idéale et que la capacité est de $\frac{K_R}{a_R} = 0,20 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour les deux métaux. La valeur de β étant proche de 1, cela signifie que le modèle tend vers celui de Langmuir. Toutefois, l'application de ces modèles doit être considérée avec prudence car la complexité du système est difficilement modélisable par des équations. Quoiqu'il en soit, en considérant le modèle de R-P comme juste, il semblerait que le Ni et le Pb présentent un comportement assez similaire vis-à-vis de RRHA-Air. Par ailleurs, les mauvaises valeurs des facteurs de corrélation pour le modèle de Freundlich semblent indiquer que le matériau présente une capacité limitée.

Un relargage de potassium et de calcium est observé lors des expériences et il est à noter que ce relargage est d'autant plus important que la concentration initiale en cation métallique augmente, mais il se stabilise lorsque le matériau est saturé. Ceci est cohérent avec un phénomène d'échange entre les éléments alcalins et alcalino-terreux présents au sein des cendres et les métaux présents en solution et implique potentiellement une limite d'extraction correspondant à la quantité d'éléments présents initialement dans la cendre. De plus, une augmentation systématique du pH de 5 à 6 est observée après la mise en contact des cendres et de la solution. Un échange compétitif de protons avec les alcalins et alcalino-terreux de la cendre conduisant à une augmentation du pH pourrait expliquer ce phénomène.

Ainsi, en recoupant les informations obtenues suite aux études cinétiques et aux isothermes de sorption, les mécanismes mis en jeu pourraient être de la **chimisorption** et de l'**échange ionique**, le tout étant gouverné cinétiquement par des phénomènes de **diffusion intraparticulaire** et notamment de **diffusion porale**.

II.2.a.iii. Mise en évidence du mécanisme d'échange ionique

Afin de vérifier l'hypothèse de l'existence d'échanges ioniques durant la sorption du nickel, des tests d'extraction ont été réalisés après une étape de lavage à l'acide nitrique à 2 M de RRHA-Air. Cette étape de lavage permet de réaliser un premier échange entre les impuretés comme K^+ et Ca^{2+} présentes au sein de la cendre et les protons de la solution de lavage. Les résultats sont présentés sur la Figure 15.

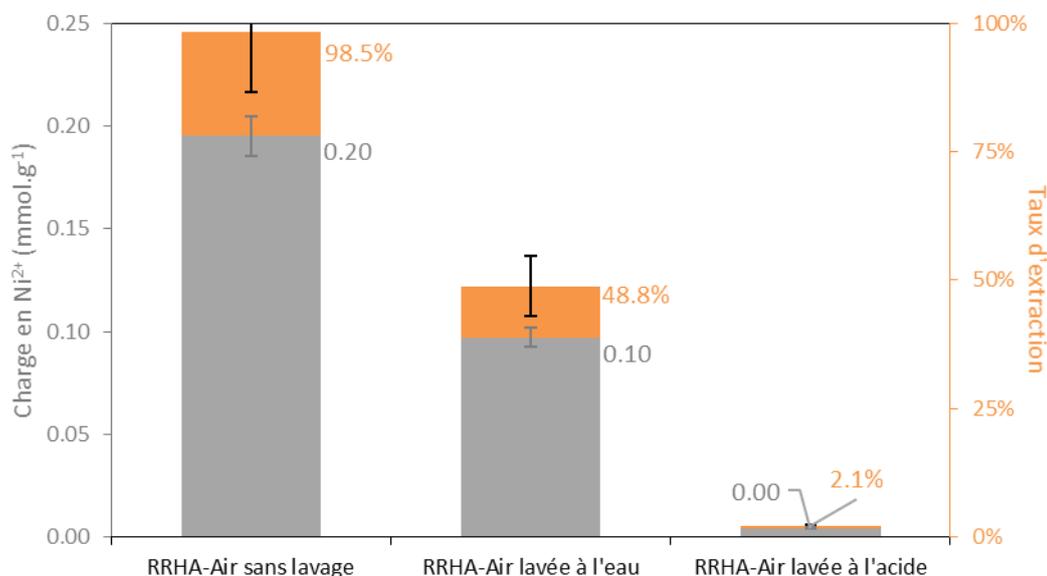
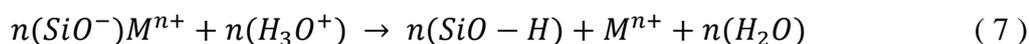


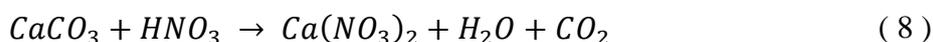
Figure 15 : Charge en métal et taux d'extraction avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de sorbant et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats montrent que le lavage de la cendre en amont de l'extraction entraîne une perte d'efficacité d'extraction, allant même jusqu'à rendre le matériau totalement inefficace. Il est probable que les protons de la solution de lavage venant remplacer le potassium et le calcium en tant que compensateur de charge, ne s'échangent pas par la suite avec le nickel comme décrit en (7).



Ceci est confirmé par les analyses FX et XPS de RRHA-Air après ce test, qui montrent que la quantité de potassium et de calcium diminue fortement. En effet, après le lavage à l'acide nitrique de RRHA-Air, il apparaît que le pic du silicium à 101,85 eV assigné aux Si en Q³ et celui de l'oxygène à 530,35 eV assigné aux oxygènes non-pontants diminuent tous deux de manière significative (Annexe IV.6). De plus, le pic du calcium à 346,9 eV disparaît entièrement tandis que seulement l'un des deux pics du potassium, celui à 293,05 eV, disparaît. Cela semble indiquer que seul le potassium modificateur de réseau diffuse en solution durant le lavage acide mais que le potassium au sein de KCl est conservé, peut-être grâce à une présence par inclusion dans le solide.

Le carbonate de calcium quant à lui est totalement extrait de la surface du matériau à la fois par échange avec les protons et selon la réaction (8) :



Les silanols sont ensuite solubilisés sous la forme d'acide silicique H_4SiO_4 , ce qui implique une perte des siliciums de surface en Q^3 .

Quoiqu'il en soit, ces observations sont cohérentes avec un mécanisme de sorption par échange ionique qui ne peut plus se produire lorsque les compensateurs sont retirés du solide.

En règle générale, cette réaction d'échange ionique est réversible. Pour vérifier cela, des tests de désorption ont été réalisés sur RRHA-Air préalablement chargée en nickel. Cette expérience de compréhension permet aussi de vérifier la possibilité de récupérer les métaux depuis la cendre. Pour cela, des cendres ont tout d'abord été mises en contact avec des solutions de $Ni(NO_3)_2$ de la même manière que pour les expériences précédentes, puis placées dans des solutions acides. Les résultats de désorption sont présentés en Figure 16.

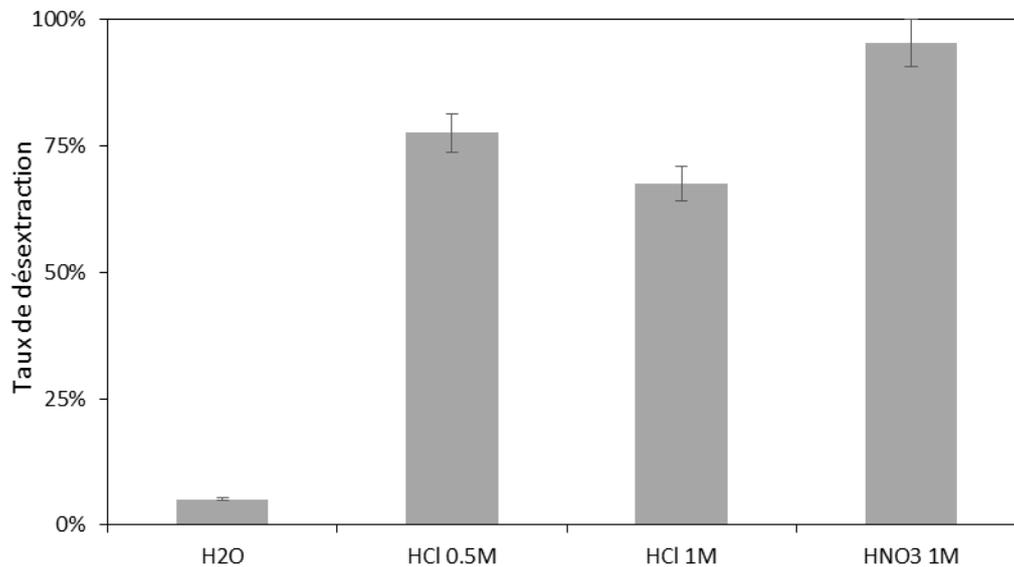


Figure 16 : Taux de désorption du Ni^{2+} préalablement chargé sur RRHA-Air. Conditions expérimentales : 10 g.L^{-1} en cendres, agitation pendant 24 h, $pH_i \approx 5$, régime statique.

Ces résultats **confirment l'existence d'un mécanisme d'échange ionique** et montre qu'une fois sorbé, le nickel n'est pas désorbé du solide simplement par de l'eau mais qu'un échange avec les protons est nécessaire. Cette dernière constatation est de bon augure pour une mise en application du matériau car cela signifie qu'une fois sorbé, le métal ne sera pas aisément relargué. Ces résultats prouvent également que le mécanisme de sorption est réversible et qu'**il ne s'agit donc pas d'un processus de chimisorption** malgré la bonne concordance du modèle d'Elovich.

II.2.a.iv. Bilan sur les mécanismes mis en jeu

Ainsi, les expériences présentées précédemment ont permis de mettre en évidence plusieurs points. Premièrement, les cendres efficaces pour l'extraction de métaux ne sont pas celles présentant la plus grande pureté et, au contraire, les cendres obtenues sans lavage préalable présentent des propriétés extractantes plus significatives (Figure 6). Cette première observation est d'autant plus intéressante que la fabrication de matériaux type RRHA est simplifiée par rapport à TRHA en vue d'une industrialisation. De plus, la présence d'impuretés dans le solide est indispensable à la sorption des cations métalliques, comme l'a prouvée la perte d'efficacité après lavage acide de RRHA-Air (Figure 15). Cette seconde observation, jointe à l'étude en fonction du pH (Figure 7) et aux tests de désorption (Figure 16), tend à prouver que les protons sont de sérieux compétiteurs aux cations métalliques lors de la sorption de ces derniers, et qu'ils ont tendance à être captés préférentiellement. Enfin, les modèles cinétiques (Figure 8, Figure 9, Tableau 4) et thermodynamiques (Figure 13, Figure 14, Tableau 5) ont été confrontés aux données expérimentales et il s'avère que les modèles permettant la meilleure simulation des cinétiques de sorption sont le modèle de Bangham, synonyme de mécanisme limité par la diffusion porale et le modèle d'Elovich, qui induit une limitation par la chimisorption. Toutefois, ce dernier point a été par la suite infirmé par la réversibilité de la sorption du nickel en milieu acide. L'aire spécifique et le volume poreux relativement faibles de RRHA-Air pourraient discréditer la diffusion porale comme processus limitant. Cependant, en partant du postulat que les impuretés ne sont pas réparties de manière homogène dans le matériau et qu'il existe des « zones réactives » propices à l'échange ionique et à des phénomènes de solubilisation-précipitation, il devient envisageable de parler de « diffusion porale réactive ». Ce phénomène consisterait en une progression de la solution par solubilisation-précipitation des silicates à l'intérieur de pores initialement bouchés par des amas de silicates disposés à réaliser de l'échange ionique. Toutefois, la fraction volumique associée aux impuretés étant faible, la modification physique du matériau est difficilement caractérisable. Par ailleurs, les coefficients de diffusion calculés, de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-13} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ sont caractéristiques de phénomène de diffusion intraparticulaire. Du point de vue thermodynamique, le modèle présentant la meilleure affinité entre simulation et expérimentation est le modèle de Redlich-Peterson, soulignant ainsi un mécanisme complexe, différent d'une adsorption en monocouche idéale, mais présentant un plateau et donc une capacité limitée. Cette capacité a été évaluée à $0,20 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour RRHA-Air après 24 h de mise à l'équilibre.

En considérant seulement une sorption de surface et en supposant que la quantité de métal sorbé par m² est similaire dans le cas de TRHA-Air et de RRHA-Air et que dans le cas de TRHA-Air seule l'adsorption prend place, il est possible d'estimer la quantité de métal sorbable à la surface de RRHA-Air via l'utilisation de l'équation (9) :

$$Q_{Ni\ RRHA-Air} = \frac{Q_{Ni\ TRHA-Air} \times A_{BET\ RRHA-Air}}{A_{BET\ TRHA-Air}} \quad (9)$$

avec Q_{Ni} la capacité en Ni de TRHA-Air ou RRHA-Air (en mmol.g⁻¹) et A_{BET} l'aire spécifique BET de TRHA-Air ou RRHA-Air (m².g⁻¹).

La capacité obtenue de cette manière est de 0,26 µmol.g⁻¹ soit près de 100 fois inférieure à celle obtenue expérimentalement (0,20 mmol.g⁻¹). Cela signifie bien que la sorption de surface seule ne suffit pas à expliquer la capacité observée et qu'un phénomène de sub-surface est à prendre en considération.

Or, en considérant cette fois-ci un phénomène d'échange entre les éléments présents initialement dans la cendre, à savoir le potassium et le calcium, et le cation métallique en solution, et en supposant que les charges s'équilibrent lors de cet échange, il est possible d'estimer la quantité de métal sorbable à la surface de RRHA-Air via l'utilisation de l'équation (10) :

$$Q_{Ni} = \frac{t_{K^+}}{2} + t_{Ca^{2+}} \quad (10)$$

avec Q_{Ni} la capacité en Ni (mmol.g⁻¹) et t_{K^+} et $t_{Ca^{2+}}$ respectivement les teneurs en potassium et en calcium dans la cendre (en mmol.g⁻¹).

De cette manière, et en considérant une proportion de K₂O et de CaO de 4,1 et 0,86 %_m, une capacité de 0,58 mmol.g⁻¹ est estimée. Cette valeur représente la capacité maximale de la cendre en M²⁺ si la totalité du K et du Ca initialement présents est échangée. Cette capacité est près de 3 fois supérieure à celle obtenue expérimentalement (0,20 mmol.g⁻¹), il est donc envisageable que la totalité des éléments ne soit pas accessible pour l'échange dans les conditions expérimentales utilisées ici, ce qui empêche l'atteinte de la capacité maximale théorique. Il est toutefois possible que cette capacité puisse finalement être atteinte à des temps très longs, ce qui s'expliquerait dans ce cas également par une difficulté d'accès aux sites actifs.

Au vu des capacités estimées en fonction des phénomènes considérés, il est cohérent de penser que **l'échange ionique est le phénomène qui prend le plus d'importance** dans la sorption de métaux tels que le nickel ou le plomb sur de la cendre de balle de riz.

De la même manière que dans le cas de RRHA-Air, des études cinétiques et thermodynamiques sur la sorption du nickel et du plomb avec RRHA-Ar ont été réalisées.

II.2.b. Etude de la sorption sur RRHA-Ar

Pour rappel, la cendre RRHA-Ar est un matériau composite carbone-silice. L'aire spécifique BET développée par ce matériau est de $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, dont 90 % de microporosité, pour un volume poreux de $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, dont 60 % de microporosité. Le carbone, présent à hauteur de 30 %_m se retrouve sous la forme de carbone turbostratique tandis que la silice, qui elle représente environ 55 %_m de la cendre, se retrouve majoritairement sous la forme de silice amorphe et, dans une proportion bien moindre, sous celle de cristobalite. Il y a également 9 %_m de potassium sous la forme d'équivalent oxyde, soit 1,92 mmol de potassium par g de cendre, et 1,9%_m de calcium sous la forme d'équivalent oxyde, soit 0,33 mmol de calcium par g de cendre. Le reste de la cendre est composé de divers oxydes en proportions plus faibles.

II.2.b.i. Etudes cinétiques et application des modèles

De manière similaire à RRHA-Air, les tests ont été réalisés sous agitation, permettant ainsi de s'affranchir de la cinétique du transfert de matière et les résultats expérimentaux ont été simulés à l'aide des modèles de Bangham, d'Elovich, du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et le modèle intra-particulaire. Les paramètres de simulation ainsi que les courbes obtenues sont reportés dans le

Tableau 6 ainsi qu'en Figure 17 pour le nickel et en Figure 18 pour le plomb.

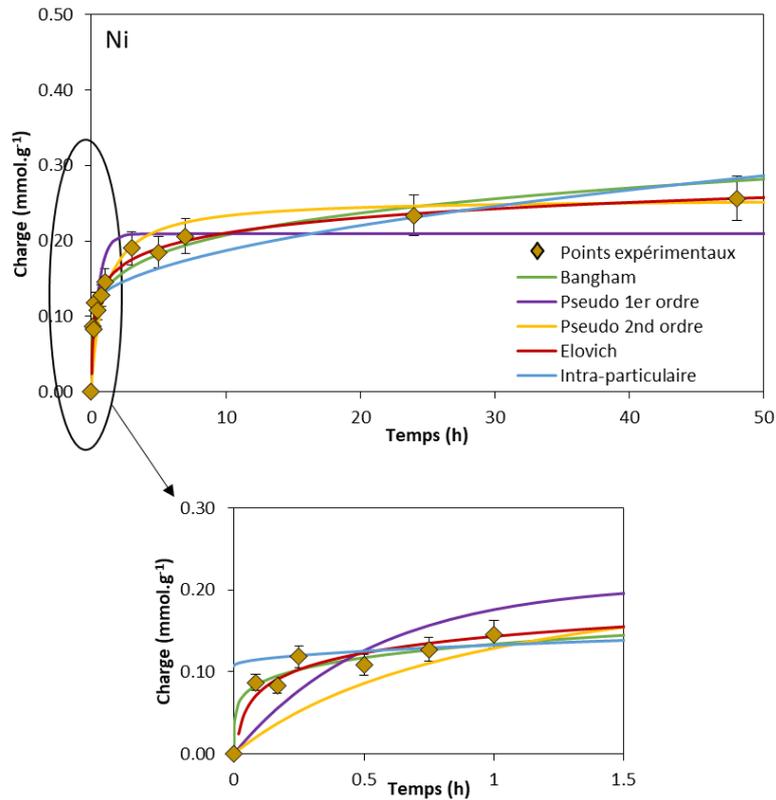


Figure 17 : Cinétiques de sorption du nickel avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

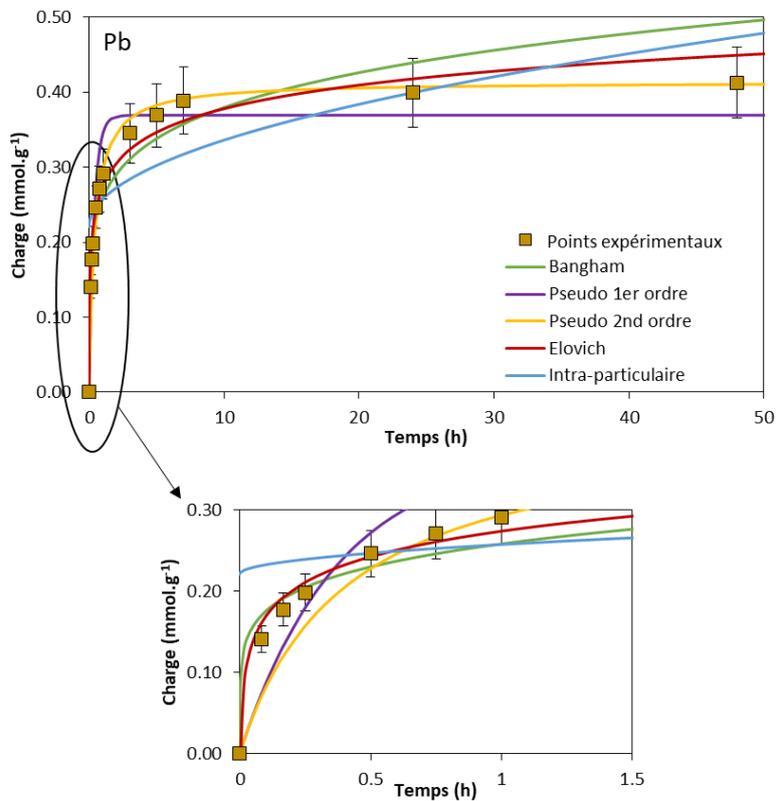


Figure 18 : Cinétiques de sorption du plomb avec $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

Tableau 6 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter la cinétique de sorption du nickel et du plomb par RRHA-Ar avec $[M/(NO_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\ 600\ 000 \text{ m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique.

		Bangham		Evolvich		Intra-particulaire	
RRHA-Ar	σ (-)	$k0$ (mL.g.L ⁻¹) ⁻¹	a (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	b (g.mmol ⁻¹)	l (mmol.g ⁻¹)	k (mmol.g ^{-0,5} .min ⁻¹)	
Ni	0,26	0,018	0,08	35,15	0,11	0,0033	
R ²	0,9616				0,9690		0,8268
χ^2	0,0081				0,0094		0,0414
RMSE	0,0098				0,0100		0,0236
RRHA-Ar	σ (-)	$k0$ (mL.g.L ⁻¹) ⁻¹	a (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	b (g.mmol ⁻¹)	l (mmol.g ⁻¹)	k (mmol.g ^{-0,5} .min ⁻¹)	
Pb	0,27	0,026	0,31	22,04	0,22	0,0047	
R ²	0,9419				0,9502		0,6536
χ^2	0,0151				0,0146		0,1142
RMSE	0,0201				0,0203		0,0537

		Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre	
RRHA-Ar	Q (mmol.g ⁻¹)	$k1$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Q (mmol.g ⁻¹)	$k2$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
Ni	0,21	0,031	0,26	0,07	0,0047
R ²		0,8009		0,9974	
χ^2		0,1771		0,3304	
RMSE		0,0325		0,0336	
RRHA-Ar	Q (mmol.g ⁻¹)	$k1$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Q (mmol.g ⁻¹)	$k2$ (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
Pb	0,37	0,044	0,41	0,10	0,0169
R ²		0,9042		0,9998	
χ^2		0,1076		0,1126	
RMSE		0,0386		0,0316	

La première information qu'il est possible d'obtenir à partir de ces études cinétiques est que l'équilibre semble être atteint au bout de 24 h pour les deux métaux et que le plomb est sorbé en plus grande quantité que le nickel (0,41 mmol de plomb par g de cendre contre 0,26 mmol de nickel par g de cendre). En considérant les valeurs des R^2 , χ^2 et de la RMSE, il semblerait que les processus limitants soient soit la diffusion porale (Bangham), soit la chimisorption (Elovich et pseudo-second ordre). De plus, il apparaît que pour tous les modèles, la sorption du plomb est plus rapide et se fait en plus grande quantité.

De manière similaire à RRHA-Air, dans le cas de RRHA-Ar un relargage de K et de Ca est observé lors de la sorption de métaux. Ce relargage est de 0,42 mmol de K par g de cendre et de 0,05 mmol de Ca par g de cendre pour la sorption du nickel et de 0,51 mmol de K par g de cendre et de 0,11 mmol de Ca par g de cendre dans le cas de la sorption du plomb. Il est à noter que la quantité d'éléments relargués est proportionnelle à la quantité de métal sorbé.

Cette fois-ci, le nombre de processus impliqués diffère selon le métal. Ainsi, seuls 2 processus sont dénombrables dans le cas du nickel mais un troisième se distingue pour le plomb aux temps faibles (< 1 h). En utilisant la seconde loi de Fick (équation (5)), il est possible d'estimer ces coefficients de diffusion. Ils sont de l'ordre de 10^{-12} et 10^{-14} $m^2.s^{-1}$ pour les processus communs aux 2 métaux et de l'ordre de 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ pour le troisième processus observé pour le plomb aux premiers instants. Vu la valeur élevée de ces coefficients, il est possible de conclure que l'interdiffusion n'est pas le processus limitant dans la sorption de métaux sur ces cendres carbonées.

Afin d'étudier plus en avant les processus cinétiques, le modèle de Weber-Morris a été utilisé. Le tracé de la quantité de métal sorbée en fonction de la racine carrée du temps est présenté en Figure 19.

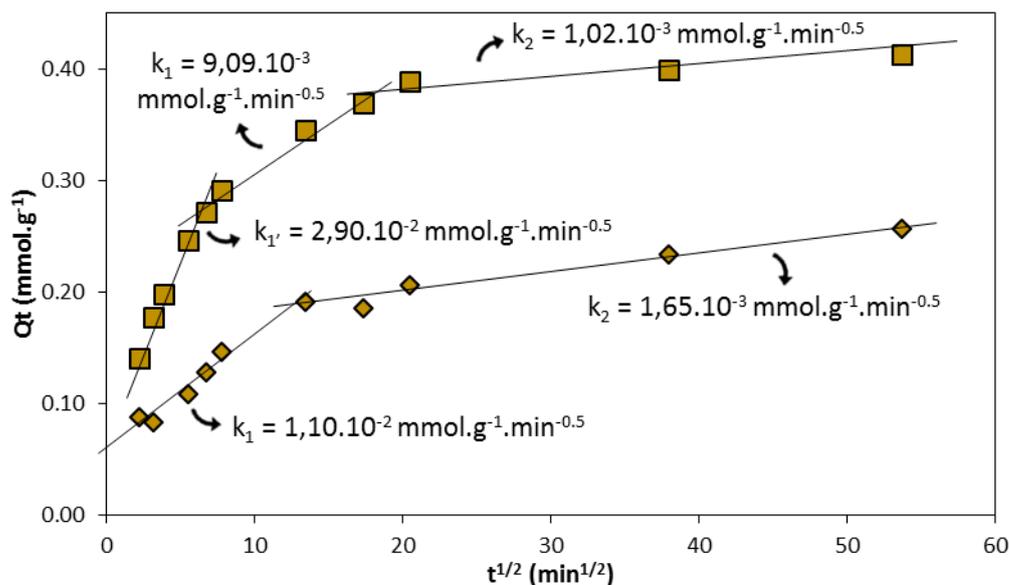


Figure 19 : Représentation du modèle de Weber-Morris pour la sorption du nickel (◆) et du plomb (■) avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_2] = 5 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($\text{S/V} = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique.

Cette représentation permet dans un premier temps de distinguer plus aisément les différents processus impliqués dans la sorption de métal sur RRHA-Ar. Par ailleurs, par application du modèle de Vermeulen, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion relatifs aux divers processus observés. Ainsi, des coefficients de l'ordre de 10^{-14} et $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ont été obtenus pour les deux derniers mécanismes des deux métaux et un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le troisième mécanisme du plomb aux premiers instants. Ces valeurs sont cohérentes avec des cinétiques régies par de la diffusion intra-particulaire et, par extension, à de la diffusion porale.

Ainsi, les deux mécanismes communs pourraient être imputables à deux types de diffusions porales distinctes, un premier type rapide dans les pores les plus larges, et un second, plus lent, dans les pores plus étroits. Le processus supplémentaire dans le cas du plomb pourrait quant à lui être attribué à l'étape de diffusion dans la couche limite. En effet, la spéciation du plomb étant différente de celle du nickel et présentant notamment des proportions plus élevées de nitrates ioniques et moléculaires, cette étape de diffusion dans la couche limite pourrait devenir significative au moins aux premiers instants de la sorption à cause de la microporosité du carbone. La spéciation pourrait également expliquer les vitesses de diffusion plus lentes dans le cas du plomb.

II.2.b.ii. Isothermes de sorption et application des modèles

Des isothermes de sorption du nickel et du plomb ont été réalisées afin d'obtenir des informations quant aux types de mécanismes impliqués dans la rétention de ces cations par les cendres de balle de riz. Ces isothermes ont également été simulées à l'aide des modèles de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Temkin et Toth. Les résultats expérimentaux et modélisés obtenus avec RRHA-Ar sont présentés sur la Figure 20 pour le nickel et la Figure 21 pour le plomb. Les paramètres des différents modèles ainsi que les coefficients de justesse sont reportés dans le Tableau 7.

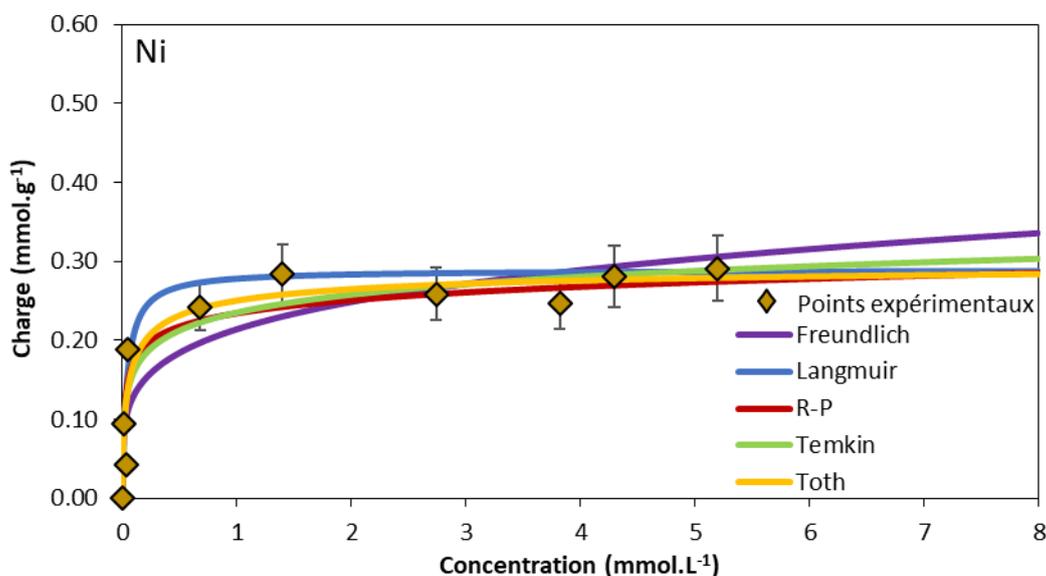


Figure 20 : Isotherme de sorption du nickel avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\ 600\ 000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

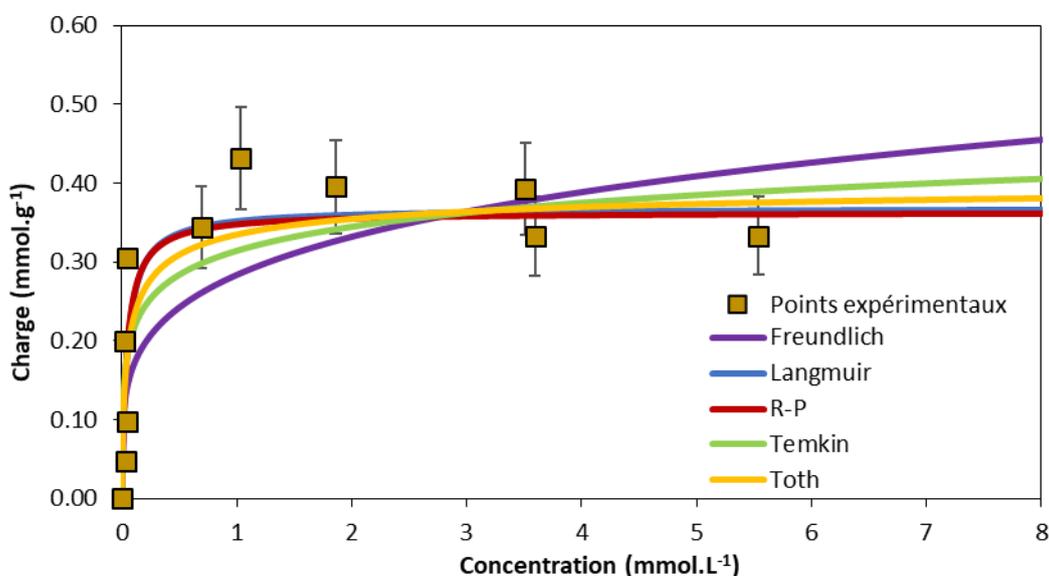


Figure 21 : Isotherme de sorption du plomb avec $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\ 600\ 000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

Tableau 7 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter les isothermes de RRHA-Ar lors de la rétention de différents métaux avec $[M(NO_3)_2]$, 10 g.L⁻¹ de RRHA-Air (S/V = 2 600 000 m⁻³) et pH_i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.

		Freundlich		Langmuir		R-P	
RRHA-Ar	F (L.g ⁻¹)	1/n (-)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	L (L.mmol ⁻¹)	β (-)	a _R (L.mmol ⁻¹) ^{1/β}	K _R (L.g ⁻¹)
Ni	0,214	0,216	0,27	21,73	0,912	65,14	15,5
R ²	0,646		0,885			0,940	
χ ²	1,530		0,132			0,091	
RMSE	0,318		0,037			0,038	
RRHA-Ar	F (L.g ⁻¹)	1/n (-)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	L (L.mmol ⁻¹)	β (-)	a _R (L.mmol ⁻¹) ^{1/β}	K _R (L.g ⁻¹)
Pb	0,298	0,236	0,37	21,44	0,994	22,83	8,5
R ²	0,502		0,783			0,832	
χ ²	0,421		0,261			0,252	
RMSE	0,092		0,070			0,070	

		Temkin		Toth	
RRHA-Ar	B ₁ (-)	K _T (L.mol ⁻¹)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	γ (-)	K _{Th} (mmol.L ⁻¹) ^γ
Ni	0,033	1322	0,30	0,519	0,11
R ²	0,880		0,891		
χ ²	0,088		0,091		
RMSE	0,037		0,036		
RRHA-Ar	B ₁ (-)	K _T (L.mol ⁻¹)	Q _{max} (mmol.g ⁻¹)	γ (-)	K _{Th} (mmol.L ⁻¹) ^γ
Pb	0,044	1298	0,41	0,512	0,11
R ²	0,751		0,773		
χ ²	0,297		0,244		
RMSE	0,079		0,067		

Il apparaît que le modèle permettant la meilleure simulation des données expérimentales, selon les valeurs des R^2 , χ^2 et RMSE, est le modèle de R-P, significatif d'une sorption complexe différente d'une adsorption en monocouche idéale. De plus, la capacité de RRHA-Ar est de $\frac{K_R}{a_R} = 0,24 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le nickel et de $\frac{K_R}{a_R} = 0,37 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le plomb. La valeur de la capacité diffère d'autant plus de celle obtenue par le modèle de Langmuir que β est différent de 1. Toutefois il est important de signaler que ces modèles ne sont pas forcément représentatifs de la réalité vu la complexité du système considéré ici. La seule certitude semble toutefois être que la capacité du matériau est limitée vu la mauvaise correspondance entre les résultats expérimentaux et les facteurs de corrélation du modèle de Freundlich.

Par ailleurs, des suivis des quantités de potassium et de calcium relarguées lors de ces isothermes ont pu être réalisés et sont présentés en Figure 22 pour le nickel et en Figure 23 pour le plomb.

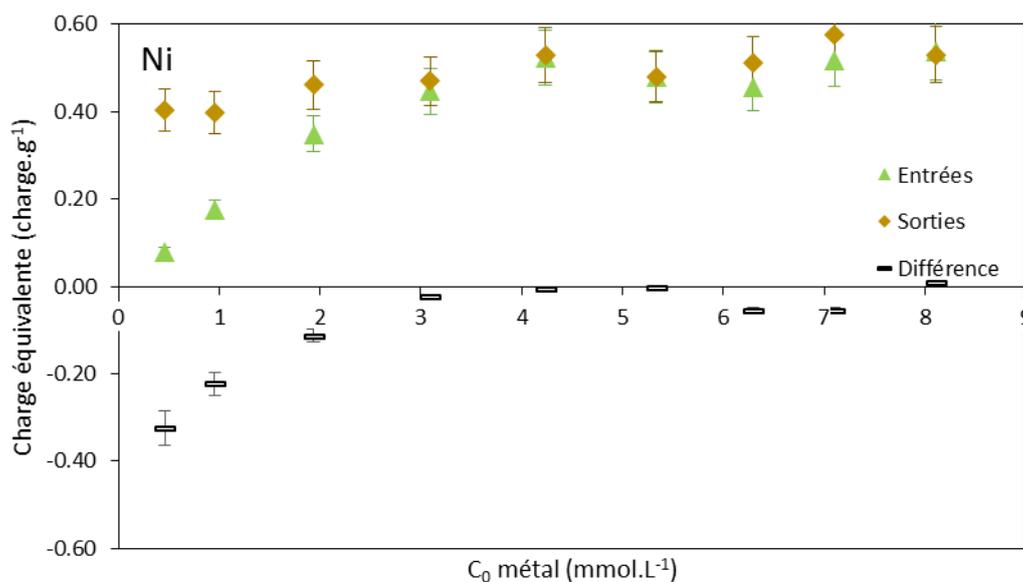


Figure 22 : Charges équivalentes en entrée (◆) et sortie (▲) du solide et différence (—) entre les deux avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

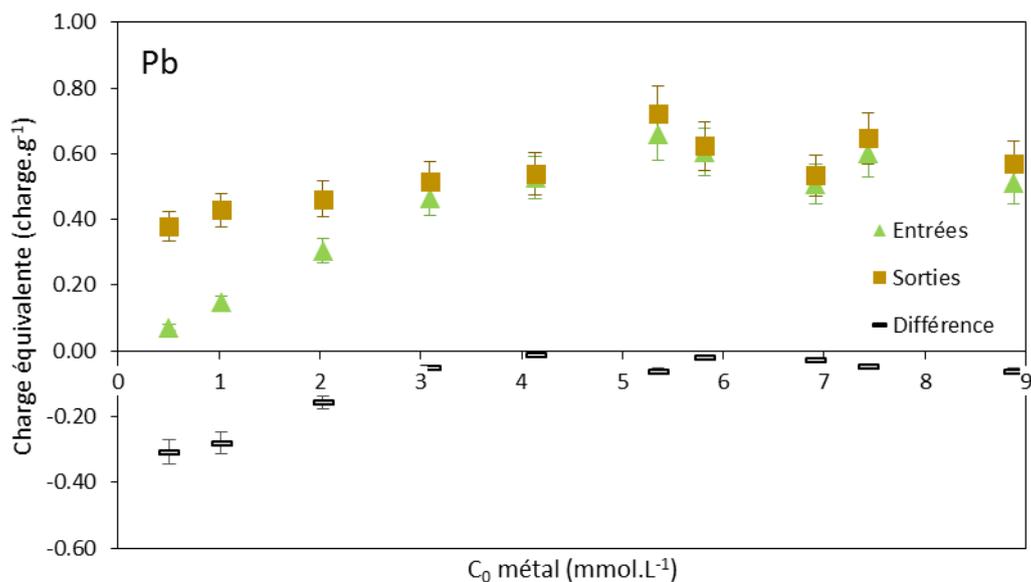


Figure 23 : Charges équivalentes en entrée (■) et sortie (▲) du solide et différence (—) entre les deux avec $[Pb(NO_3)_2]$, 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^3$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Les charges en entrée ont été calculées en prenant en compte la spéciation des métaux (Figure 5) et en considérant donc 85 % de 2+ et 15 % de 1+ pour le nickel et 60 % de 2+, 33 % de 1+ et 7 % de 0 pour le plomb. Les charges en entrée et en sortie du solide s'équilibrent à 10 % près, exception faite des concentrations les plus faibles ($< 2 \text{ mmol.L}^{-1}$) où la totalité des métaux est extraite et où il faut majoritairement considérer l'échange avec les protons. Cela suppose que, comme dans le cas de RRHA-Air, **l'échange ionique est le mécanisme de sorption le plus probable.**

Ainsi, le mécanisme impliqué dans la sorption de métaux sur RRHA-Ar est de l'échange ionique entre les impuretés présentes initialement dans la cendre et les composés métalliques en solution. La cinétique est régie principalement par la diffusion porale et, selon la spéciation, par le transfert dans la couche limite. Ce dernier devient significatif lorsque le soluté est un complexe neutre notamment.

II.2.c. Conclusion sur les mécanismes de sorption sur RRHA

Pour conclure cette étude mécanistique, il semblerait que la sorption sur RRHA-Air ou Ar soit pilotée par un phénomène d'échange ionique entre les impuretés du solide (K, Ca principalement) et les composés métalliques en solution (ici $Ni_{(aq)}$ et $Pb_{(aq)}$). La diffusion porale est le paramètre limitant de la réaction lorsque la vitesse de transfert dans la couche limite n'est pas significative. Elle ne le devient que lorsque la spéciation des solutés le permet, c'est-à-dire

lorsque ces derniers sont sous leur forme moléculaire neutre comme $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})}$, et que les pores du matériau sont étroits. Par ailleurs, il est possible que la diffusion porale soit en réalité une « diffusion réactive » plutôt qu'une simple diffusion à proprement parler. Cela signifie que, lors de sa progression dans le matériau, la solution consomme les surfaces réactives par une succession de dissolutions-précipitations durant lesquelles l'échange ionique se réalise. Cela est notamment soutenu par la grande hétérogénéité de composition et de structure des cendres mise en évidence dans le chapitre précédent. Enfin, si les capacités sont plus élevées en présence de carbone, les mécanismes semblent être les mêmes pour les deux matériaux. L'impact du carbone sur les propriétés de rétention des cendres est discuté plus loin dans ce manuscrit.

II.3. Performances opérationnelles des cendres RRHA

II.3.a. Expériences mono-élémentaires

Afin de vérifier l'efficacité d'extraction des cendres type RRHA vis-à-vis d'autres éléments, des tests ont été réalisés avec des métaux lourds pour valider l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la dépollution, ou des terres rares afin d'explorer une éventuelle application dans la récupération de métaux stratégiques. Les résultats sont présentés sur la Figure 24.

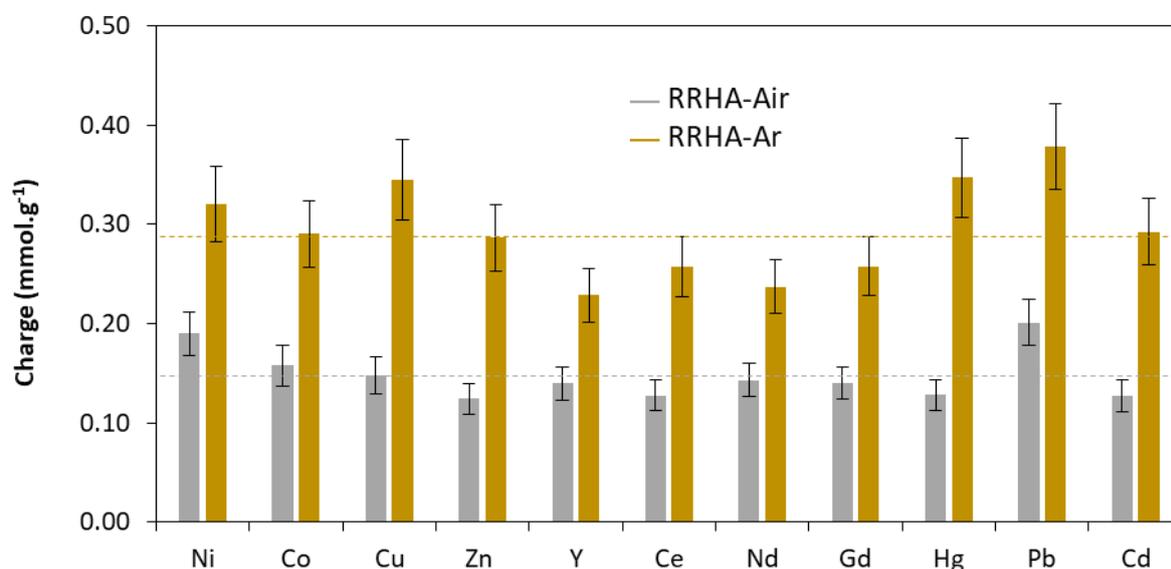


Figure 24 : Charges en métal pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption mono-élémentaires avec $[\text{M}(\text{NO}_3)_n] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$) et $[\text{M}(\text{NO}_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats montrent que la charge moyenne lors de l'extraction de cations métalliques avec RRHA-Air est de $0,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ et que lors de l'extraction avec RRHA-Ar, elle est de $0,29 \text{ mmol.g}^{-1}$. De plus, il semblerait que l'extraction soit légèrement moins efficace lorsque les cations sont des terres rares que lorsqu'il s'agit de métaux de transition. Conjointement à

l'extraction du métal étudié, un relargage de potassium et de calcium est systématiquement observé, comme le montre la Figure 25, ainsi qu'une augmentation du pH de 5 à environ 6.

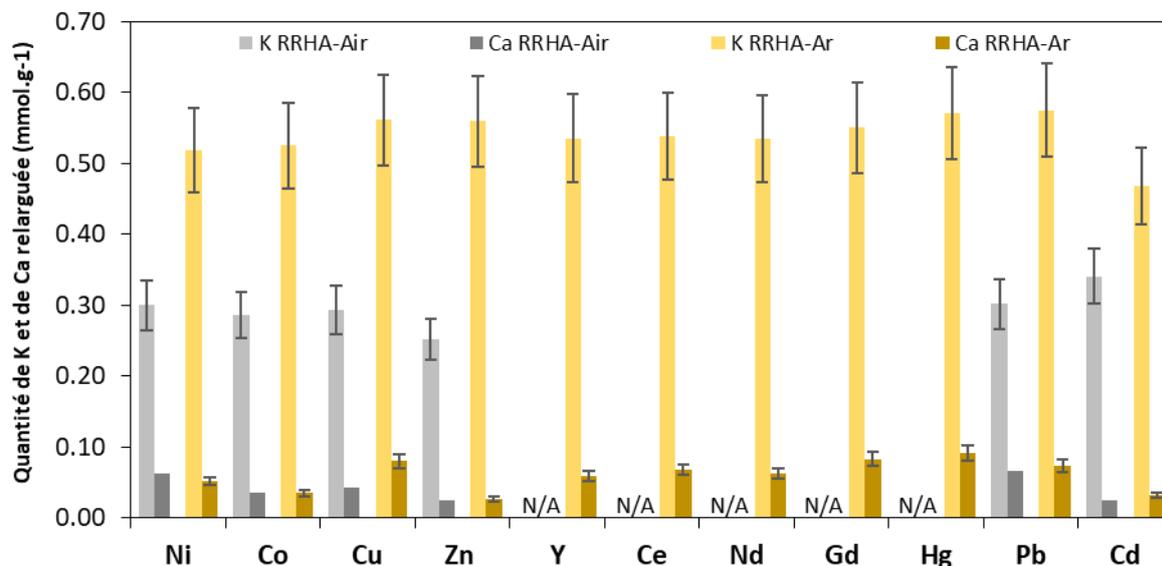


Figure 25 : Relargages en K et Ca pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption mono-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^3$) et $[M(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^3$), et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h. (non mesurés pour Y, Ce, Nd, Gd et Hg avec RRHA-Air)

Le relargage de RRHA-Air est en moyenne de $0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$ de potassium et $0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$ de calcium tandis que pour RRHA-Ar, il est en moyenne de $0,54 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le potassium et de $0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le calcium. La différence entre charge extraite et charge relarguée est quasiment équilibrée en prenant bien en compte la spéciation des solutés, confirmant que le mécanisme de sorption par échange ionique est obtenu pour tous les éléments. De plus, la variation du pH semble une nouvelle fois impliquer une compétition entre l'extraction d'éléments d'intérêt et les protons du milieu.

II.3.b. Expériences multi-élémentaires : sorption compétitive ou cumulative

L'objectif du développement de ces matériaux étant la dépollution d'effluents aqueux, des tests d'extraction de cations métalliques en conditions multi-élémentaires ont été réalisés afin de vérifier l'efficacité de la cendre pour la sorption des éléments d'intérêt lorsque ceux-ci sont en présence d'autres éléments. Ces éléments peuvent être soit dits « parasites » s'ils ne sont pas des éléments polluants (comme le K ou le Ca), soit être des éléments compétiteurs s'il s'agit de plusieurs métaux lourds par exemple.

II.3.b.i. En présence d'éléments minéraux « parasites »

Le potassium et le calcium sont des éléments minéraux « parasites » souvent présents dans les eaux industrielles, mais également présents au sein des cendres de balle de riz type RRHA. Dans un premier temps, des tests d'extraction ont été réalisés en mettant les cendres en contact avec des solutions chargées en K/Cs ou en Ca/Sr dans le but de contrôler la sorption d'éléments alcalins et alcalino-terreux. Les résultats sont présentés sur la Figure 26.

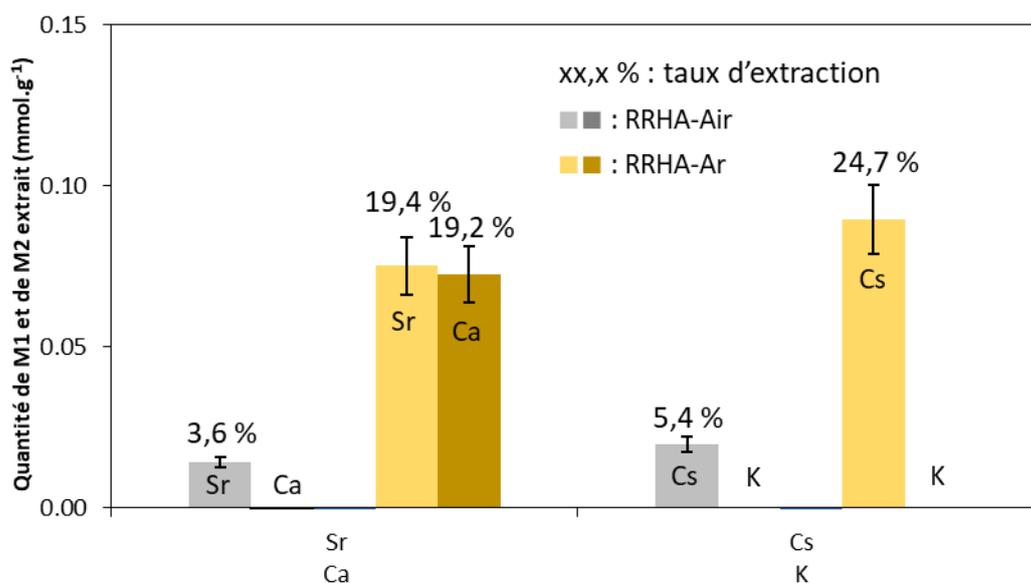


Figure 26 : Charges en métal pour RRHA-Air et RRHA-Ar en présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux avec $[MNO_3] = [M(NO_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150 \text{ 000 m}^{-1}$) ou 10 g.L^{-1} RRHA-Ar ($S/V = 2 \text{ 600 000 m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

A ces graphiques d'extraction, il faut ajouter le fait que lors de ces 4 tests, du potassium a toujours été relargué à hauteur de $0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour RRHA-Air et $0,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour RRHA-Ar respectivement. De plus, du calcium a également été relargué à hauteur de $0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$ dans le cas des 2 tests réalisés avec RRHA-Air et du test d'extraction des alcalins avec RRHA-Ar. Ces résultats apportent plusieurs renseignements. Premièrement, la sorption des alcalins et alcalino-terreux est très limitée sur RRHA-Air. Deuxièmement, le potassium ne se sorbe en aucun cas sur les cendres de balle de riz. Et enfin, le calcium ne se sorbe pas non plus sur RRHA-Air mais légèrement sur RRHA-Ar.

Afin de comprendre dans quelle mesure leur présence dans l'eau perturbe la sorption de cations métalliques, des solutions ont été préparées en y plaçant du nickel et l'un des éléments compétiteurs, ou même le nickel et les deux éléments, en concentrations toutes identiques. Les résultats sont présentés pour RRHA-Air et RRHA-Ar en Figure 27 et en Figure 28 respectivement, en termes de charge en nickel et de taux de nickel extrait.

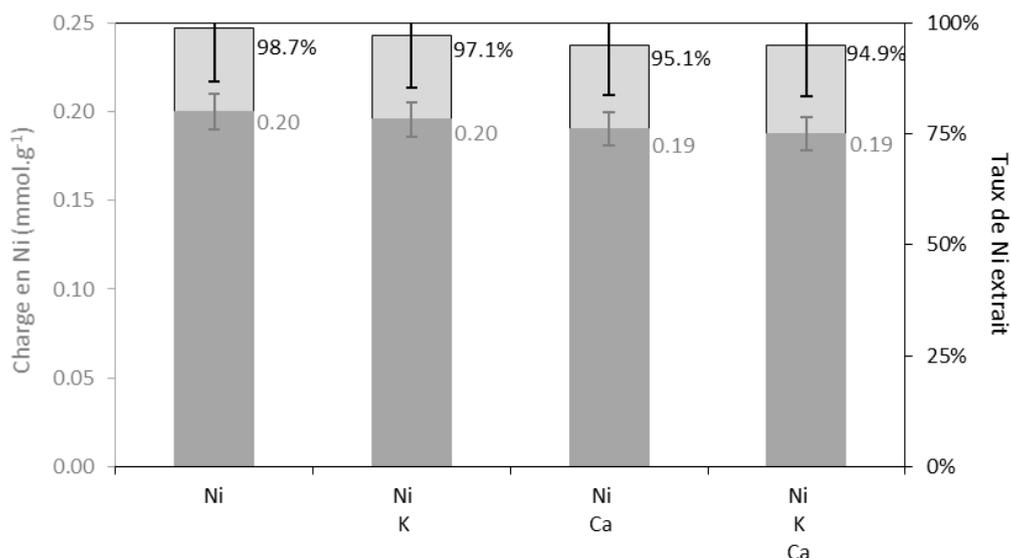


Figure 27 : Charges en nickel et taux d'extraction pour RRHA-Air en présence de nickel et de potassium et/ou de calcium avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = [\text{KNO}_3] = [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$), et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

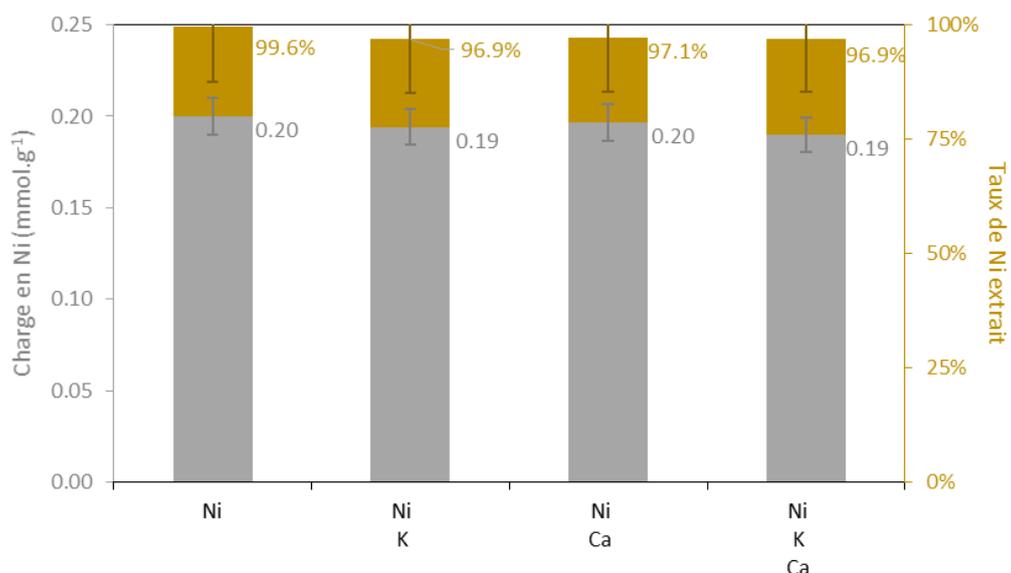


Figure 28 : Charges en métal et taux d'extraction pour RRHA-Ar en présence de nickel et de potassium et/ou de calcium avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = [\text{KNO}_3] = [\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$), et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Il est à noter que lors de l'extraction du nickel avec RRHA-Air, la concentration de potassium et celle de calcium augmentent même lorsqu'un de ces éléments est initialement présent en solution. En revanche, lors de l'extraction du nickel avec RRHA-Ar, seule la concentration du potassium augmente tandis qu'une faible portion du calcium est extraite (environ $0,05 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ces résultats mettent donc en évidence que l'extraction du nickel est tout de même effective, même en présence d'éléments aussi présents dans la cendre et compétiteurs classiquement présents en milieu aqueux. Cela confirme le potentiel applicatif de la cendre de balle de riz dans la dépollution d'effluents aqueux chargés en cations métalliques.

II.3.b.ii. Expériences bi-élémentaires

En plus des tests avec ces éléments compétiteurs « parasites », des essais mettant en compétition plusieurs métaux lourds ont été effectués afin de mettre en évidence une éventuelle sélectivité vis-à-vis d'un métal plutôt qu'un autre. Les résultats de ces essais en milieux binaires sont présentés en Figure 29.

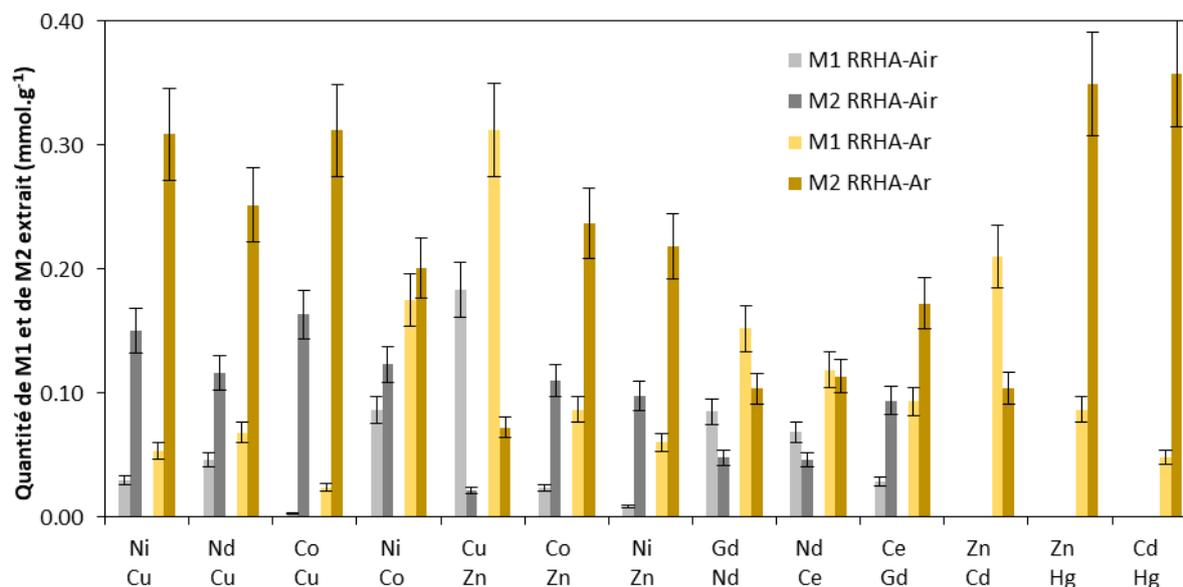


Figure 29 : Charges en métaux pour RRHA-Air et RRHA-Ar en présence de 2 métaux.

M₁ correspond au métal de la ligne supérieure et M₂ correspond à celui de la ligne inférieure avec $[M_1(NO_3)_n] = [M_2(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de cendre ($S/V = 150\,000 \text{ m}^{-1}$ pour RRHA-Air et $2\,600\,000 \text{ m}^{-1}$ pour RRHA-Ar), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

De manière générale, ces résultats mettent en évidence la meilleure efficacité de RRHA-Ar par rapport à RRHA-Air pour l'extraction de cations métalliques. En effet, la charge moyenne cumulée pour RRHA-Ar est égale à $0,33 \text{ mmol.g}^{-1}$ contre $0,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour RRHA-Air. D'autre part, il est à noter que le comportement des deux matériaux est similaire au niveau de leur sélectivité, c'est-à-dire que pour tous les binômes, le métal le plus extrait des deux est le même pour RRHA-Air et RRHA-Ar. Le cuivre et le mercure sont les éléments les plus fortement retenus et l'extraction des terres rares est moins importante que celle des métaux de transition. L'extraction est une fois encore accompagnée d'un relargage de potassium et de calcium (Figure 31) dont la balance est équilibrée en termes de charge électronique entre ce qui est extrait et ce qui est relargué.

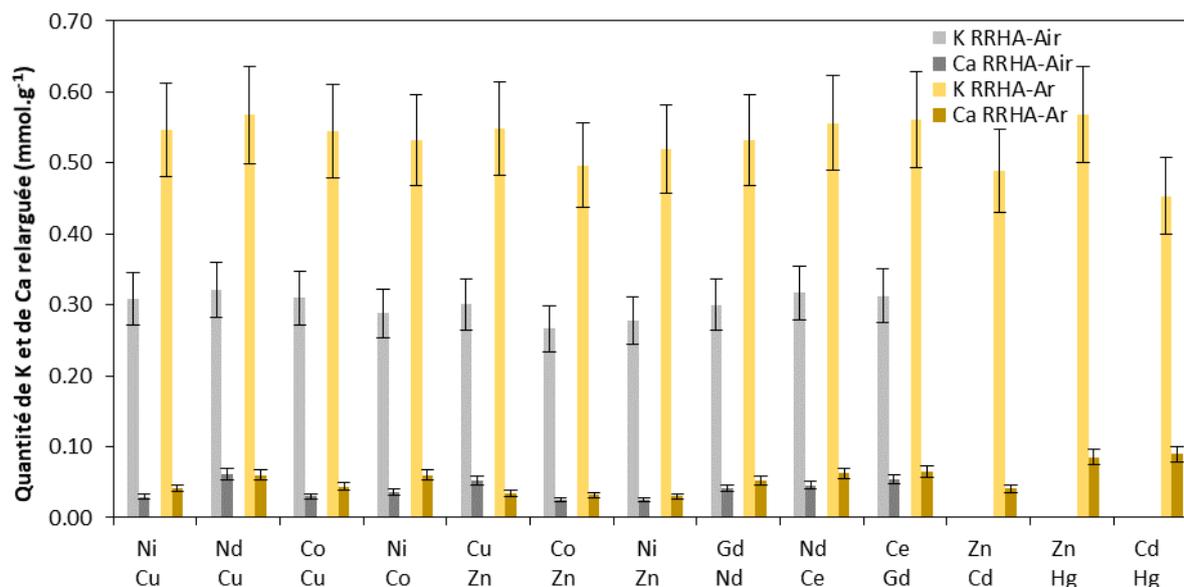
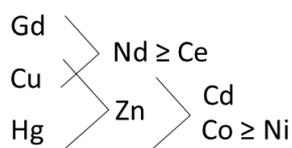


Figure 30 : Relargage en potassium et calcium pour RRHA-Air et RRHA-Ar obtenus lors d'expériences de sorption bi-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Air ($S/V = 150\,000 \text{ m}^3$) ou pour 10 g.L^{-1} de RRHA-Ar ($S/V = 2\,600\,000 \text{ m}^3$), et $pH_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Lors des extractions par RRHA-Air, $0,30 \text{ mmol.g}^{-1}$ de K et $0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$ de Ca sont relarguées en moyenne. Ce relargage moyen est de $0,52 \text{ mmol.g}^{-1}$ de K et $0,05 \text{ mmol.g}^{-1}$ de Ca pour les extractions par RRHA-Ar. Ces quantités sont les mêmes que lorsqu'un seul élément est sorbé (Figure 25). Ces multiples tests permettent également par comparaison de classer sommairement les métaux par ordre de sélectivité. Ainsi, le classement suivant peut être obtenu :



Ce classement, bien qu'incomplet, semble correspondre à celui d'Irving-Williams^[2] et aux observations de Reddad *et al.*^[3] sur la sélectivité des métaux de transitions lors de l'adsorption sur des biochars par échange ionique ($\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$).

L'ensemble des résultats présentés précédemment indique que la sorption de métaux est plus efficace lorsque la cendre est composée à la fois de carbone et de silice que simplement de silice. La question qui se pose à présent est pourquoi une telle différence d'efficacité entre ces deux matériaux est-elle observée ? La réponse est bien évidemment liée à la présence du carbone dans RRHA-Ar, mais joue-t-il un rôle lors de l'extraction des cations ou est-ce lié à son impact sur la microstructure de la silice qui a été mis en évidence dans le chapitre précédent ?

II.4. Rôle du carbone de RRHA-Ar dans l'efficacité de sorption

Pour répondre à cette question, des expériences de sorption complémentaires ont été réalisées à l'aide de 2 nouveaux types matériaux préparés à partir de RRHA-Ar ; un matériau dont la silice a été retirée et un matériau dont le carbone a été retiré. Lors des différentes expériences, il sera considéré que les natures chimiques de la silice et du carbone sont constantes quels que soient les traitements subis.

Dans un premier temps, l'impact du taux de carbone dans les cendres RRHA sur l'efficacité de sorption du nickel a donc été étudié. Les résultats sont présentés en Figure 31.

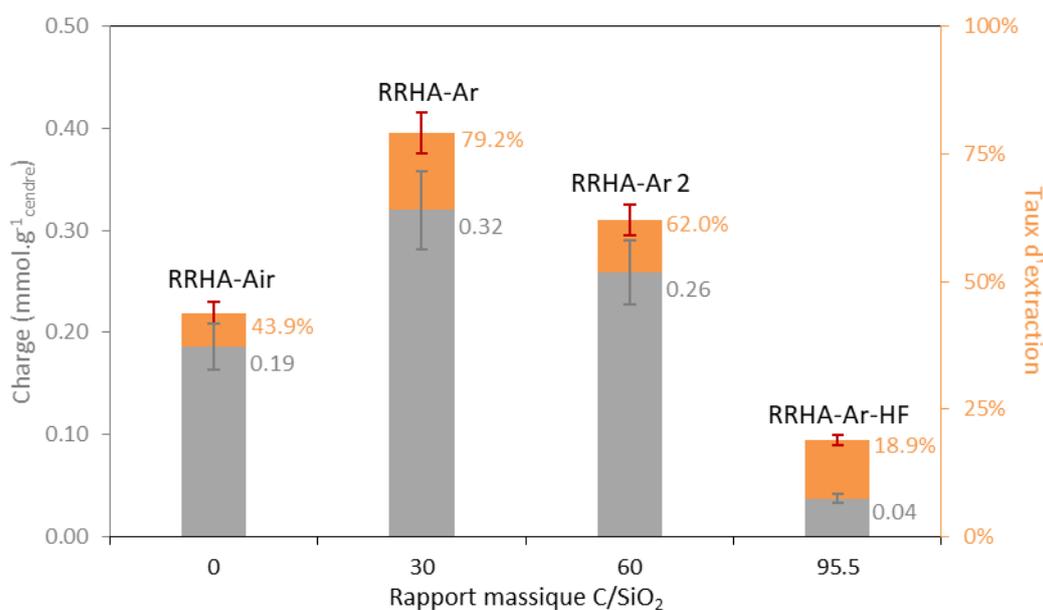


Figure 31 : Charges en métal nickel (en mmol.g⁻¹_{cendre}, en gris) et taux d'extraction (en orange) en fonction du taux de carbone de RRHA avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ (= 2 mmol.L⁻¹ pour 95,5 %_m de carbone), 10 g.L⁻¹ de sorbant et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats semblent indiquer que l'efficacité de sorption des cendres varie en fonction du taux de carbone et qu'il existe un taux optimal permettant d'obtenir la meilleure sorption du nickel. Lorsque ce taux en carbone est dépassé, l'efficacité de sorption diminue jusqu'à devenir quasi-nulle en l'absence de silice. Cela signifie d'une part que la présence de carbone impacte l'efficacité de sorption de la cendre mais que, d'autre part, ce carbone ne contribue que très modérément à la sorption à proprement parler. En d'autres termes, le carbone et la silice semblent présenter un effet synergique dans ces conditions opératoires, qui améliore les propriétés de sorption de la cendre par le biais d'une modification de la structure de la silice. Toutefois et comme le montre la Figure 32, en considérant la sorption massique de silice et non plus massique de cendre, ces conclusions divergent.

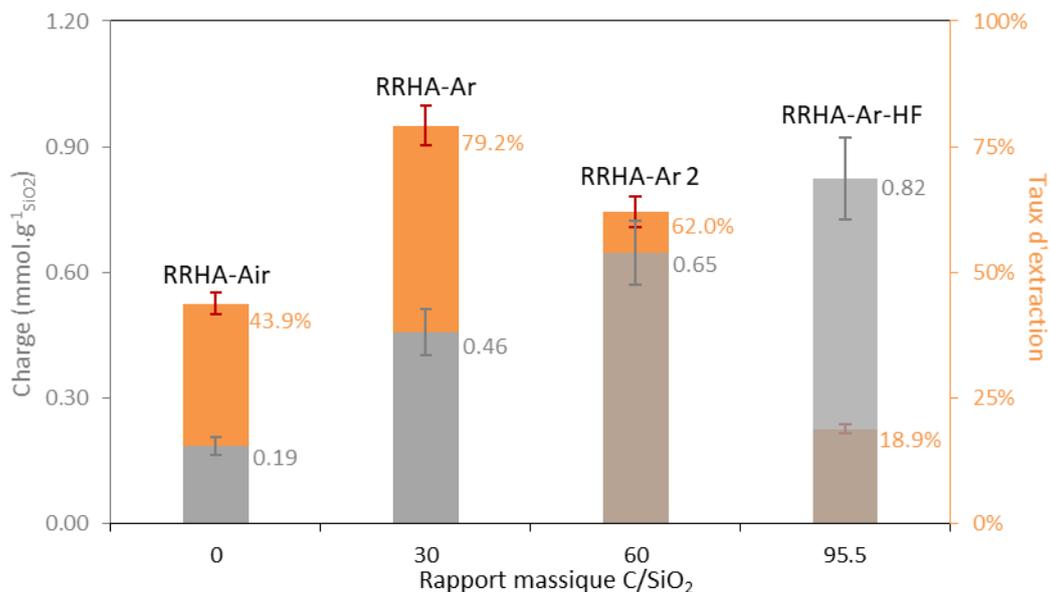


Figure 32 : Taux d'extraction (en orange) et charge de nickel (en mmol.g⁻¹SiO₂, en gris) en fonction du taux de carbone de RRHA avec [Ni(NO₃)₂] = 4 mmol.L⁻¹ (= 2 mmol.L⁻¹ pour 95,5 %_m de carbone), 10 g.L⁻¹ de sorbant et pH_i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats présentés en fonction du taux de carbone massique révèlent que la présence de carbone semble améliorer la sorption du nickel sur la partie silice de la cendre.

Afin de valider cette hypothèse, des tests de sorption ont été réalisés à l'aide d'une cendre RRHA-Ar dont la partie carbonée a ensuite été retirée. Les charges en métal, exprimées en mmol de métal par g de silice, obtenue avec ce matériau sont comparées à celles obtenues avec RRHA-Air et RRHA-Ar en Figure 33.

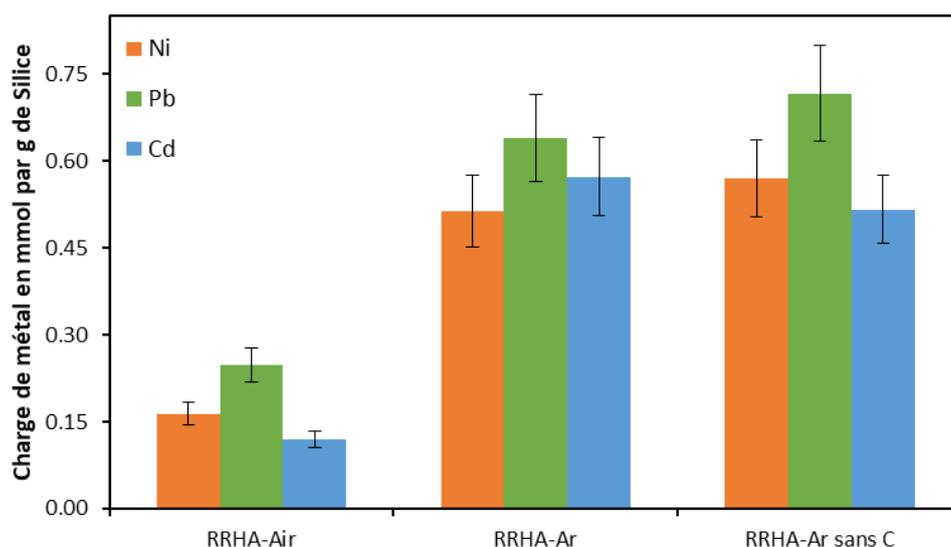


Figure 33 : Charges en métal nickel (en mmol.g⁻¹SiO₂) en fonction de la cendre avec [M(NO₃)₂] = 4 mmol.L⁻¹ (= 8 mmol.L⁻¹ pour RRHA-Ar sans C), 10 g.L⁻¹ de sorbant et pH_i ≈ 5 en régime statique pendant 24 h.

Ces résultats montrent très clairement qu'avec ou sans carbone, la capacité de la silice présente dans RRHA-Ar est similaire ce qui met en évidence que la silice est la principale responsable de la sorption des cations métalliques sur les cendres. Par ailleurs, la cendre RRHA-Ar dont le carbone a été retiré relargue environ 1,03 mmol de K par g de cendre et 0,13 mmol de Ca par g de cendre. Cela signifie que plus le métal est sorbé, plus les impuretés sont relarguées ou plutôt que plus il y a d'impuretés disponibles dans le solide, plus le métal est sorbé. **Cette observation mène à penser que c'est le taux de K et de Ca présents et disponibles dans le solide qui pilote, plus que tout autre paramètre, l'efficacité du matériau dans la sorption de composés métalliques.** Ce taux est modifié selon le traitement thermique employé pour l'obtention des cendres. Lors de la calcination sous air, une partie du K est dégagé sous forme de composés gazeux, tandis que lors de la pyrolyse, il est possible qu'il soit dégagé en moins grande quantité du fait du caractère non-oxydant de l'atmosphère employée.

III. Extraction de composés organiques

Des tests d'extraction d'un composé organique ont été réalisés avec les 4 matériaux élaborés dans le chapitre III afin de vérifier l'applicabilité des cendres dans le traitement d'effluents aqueux chargés en molécules polluantes. Le phénol est une molécule organique courante, polaire et de taille modeste (0,557 nm de diamètre moléculaire), très toxique et réputée pour sa persistance et sa bioaccumulation. Cette molécule est produite en quantité importante par de nombreuses industries (pétrochimiques, pharmaceutiques, etc) et présente donc un risque majeur pour l'environnement. Ainsi, les quatre cendres ont été mises en suspension dans des solutions concentrées à 2 mmol.L⁻¹ en phénol et agitées pendant 24 h. L'estimation de la concentration du phénol résiduel a été effectuée par spectrophotométrie UV-visible. Les spectres d'absorption obtenus avant et après extraction sont présentés en Figure 34.

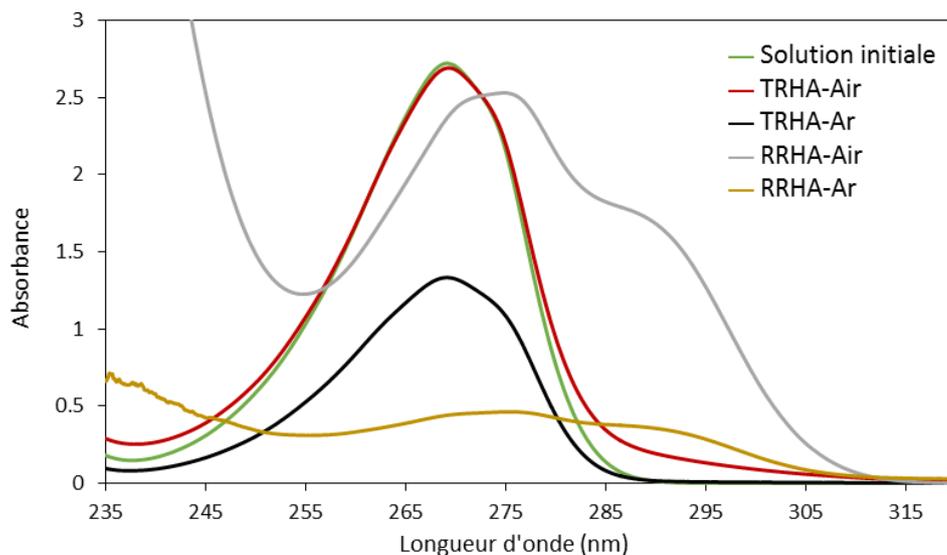


Figure 34 : Spectres d'absorption UV de solutions avant et après extraction du phénol pour les 4 cendres élaborées. Conditions expérimentales : 10 g.L^{-1} en cendres, 2 mmol.L^{-1} en phénol, agitation pendant 24 h, $\text{pH}_i \approx 6$, régime statique.

Ces spectres permettent de constater que les cendres RRHA-Air et TRHA-Air, dépourvues de carbone, ne conduisent pas à une extraction du phénol satisfaisante. En revanche, les cendres composites, RRHA-Ar et TRHA-Ar, sont efficaces pour extraire le phénol. TRHA-Ar retire environ 50 % du phénol initial et RRHA-Ar en retire 80 %. Cela signifie que seule la présence de carbone est responsable de l'extraction de composés organiques. Le décalage du pic de phénol observé pour RRHA-Air et RRHA-Ar est induit par une augmentation du pH jusqu'à 9^[32]. Cette augmentation est probablement due à l'échange qui prend place entre les protons de la solution et les impuretés de la cendre. Cette augmentation de pH conduit à la déprotonation partielle du phénol en phénolate et modifie donc son absorbance. Il est intéressant de souligner que cette augmentation de pH est plus importante que dans le cas de l'adsorption des métaux. Cela pourrait signifier que la présence de phénol conjointe à celle des cendres RRHA, tamponne la solution au pKa du phénol.

L'écart d'efficacité entre RRHA-Ar et TRHA-Ar pourrait être dû à la différence du taux de carbone dans les cendres qui est de 30 %_m pour RRHA-Ar contre 50 %_m pour TRHA-Ar. Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse, un test a été réalisé avec une cendre RRHA-Ar composée à 55 %_m de carbone. Les spectres d'absorption sont visibles en Figure 35.

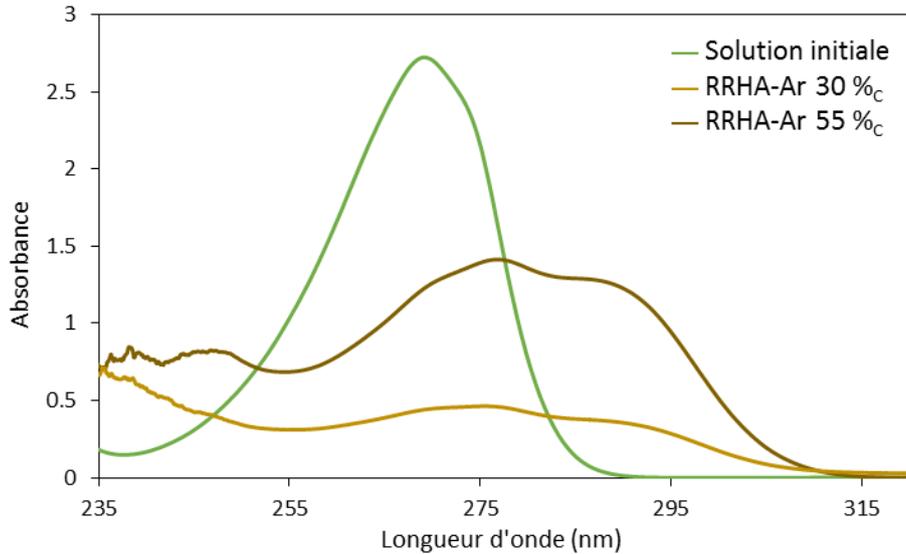


Figure 35 : Spectres d'absorption UV de solutions avant et après extraction du phénol pour RRHA-Ar à 30 et 55 %_m. Conditions expérimentales : 10 g.L⁻¹ en cendres, 2 mmol.L⁻¹ en phénol, agitation pendant 24 h, pH_i ≈ 6, régime statique.

Les spectres de la Figure 35 montrent bien que l'efficacité de l'extraction dépend du taux de carbone dans la cendre. En l'occurrence, un taux de carbone à 30 %_m pour RRHA-Ar produit une meilleure extraction (80 % d'extraction, 0,16 mmol.g⁻¹) que lorsque ce taux grimpe à plus de 50 %_m (44 % d'extraction, 0,09 mmol.g⁻¹). Ceci pourrait s'expliquer par la microporosité du carbone. En effet, de manière générale les composés organiques se sorbent par physisorption à la surface des charbons actifs. Or, si RRHA-Air 55 %_m présente un caractère microporeux plus important que RRHA-Ar 30 %_m (pores plus étroits notamment à cause de la quantité de carbone plus élevée), la molécule de phénol accède à moins de surface du carbone et la capacité d'extraction du matériau diminue.

Il est à noter que, de la même manière que pour la sorption des métaux, le modèle cinétique le plus courant pour l'extraction des composés organiques à l'aide de la balle de riz est le modèle du pseudo-second ordre^[14,26,33]. De plus, les modèles thermodynamiques les plus souvent utilisés dans le cas de la sorption de composés organiques à la surface de cendre de balle de riz sont les modèles de Freundlich^[14,33,34,35], de Langmuir^[26,33,34,35] et de Redlich-Peterson^[14,26,36,37].

IV. Conclusion

Les matériaux élaborés durant ces travaux de thèse se sont révélés être efficaces pour extraire des métaux lourds (Ni, Pb, Cd, Co, etc.) ou des composés organiques (phénol) de milieux aqueux dans les conditions étudiées ici. Les capacités obtenues pour RRHA-Air sont d'environ $0,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour les métaux et cette cendre n'est pas efficace pour l'extraction du phénol. RRHA-Ar quant à elle présente une capacité de l'ordre de $0,33 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour les métaux et d'environ $0,16 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le phénol. Cette efficacité est conservée même lors de la présence d'éléments « parasites » tels que le potassium ou le calcium. De plus, une sélectivité pour le cuivre et le mercure a pu être mise en évidence à travers les études en milieu binaire. Par ailleurs, il est à noter que ces performances se hissent parmi les meilleures au regard des capacités issues de l'étude bibliographique reporté dans la partie II.6 du chapitre I. Ceci est surtout vrai pour RRHA-Ar, que ce soit à propos des métaux ou du phénol. En revanche, ce matériau, bien que globalement plus efficace que le charbon actif ou les silices, reste moins performant que d'autres, comme les zéolithes ou les MOFs, qui présentent des capacités de l'ordre de 1 mmol.g^{-1} . Toutefois, son mode de préparation simple lui confère tout de même un intérêt certain.

Le mécanisme principal impliqué dans la sorption des composés métalliques est l'échange ionique. Il s'avère que l'efficacité de cet échange est en grande partie pilotée par le taux d'impuretés du solide ; plus le solide est impur, plus grande sera sa capacité d'échange et donc son efficacité de sorption. La cinétique est quant à elle pilotée par un phénomène de diffusion porale réactive qui engendre un processus de dissolution-précipitation de partie spécifique du solide (les silicates). Un schéma bilan de ce mécanisme est proposé en Figure 36. La réversibilité de l'extraction a également été révélée, permettant une récupération potentielle des métaux extraits. Il a par ailleurs été prouvé que la silice joue un rôle prépondérant dans la sorption des métaux, étant donné que c'est cette partie du matériau qui semble contenir les éléments échangeables avec les polluants, tandis qu'au contraire, c'est le carbone qui est indispensable à la sorption des composés organiques.

Le mécanisme proposé faisant appel à une étape d'échange ionique à laquelle les protons sont susceptibles de prendre part, il est essentiel de mener les procédés de sorption à des pH auxquels la compétition entre protons et cations métalliques peut être remportée par ces derniers, c'est-à-dire à des pH plutôt neutres. Cependant, le pH ne doit pas non plus entraîner la précipitation des métaux dans la solution et donc ne doit pas être trop basique.

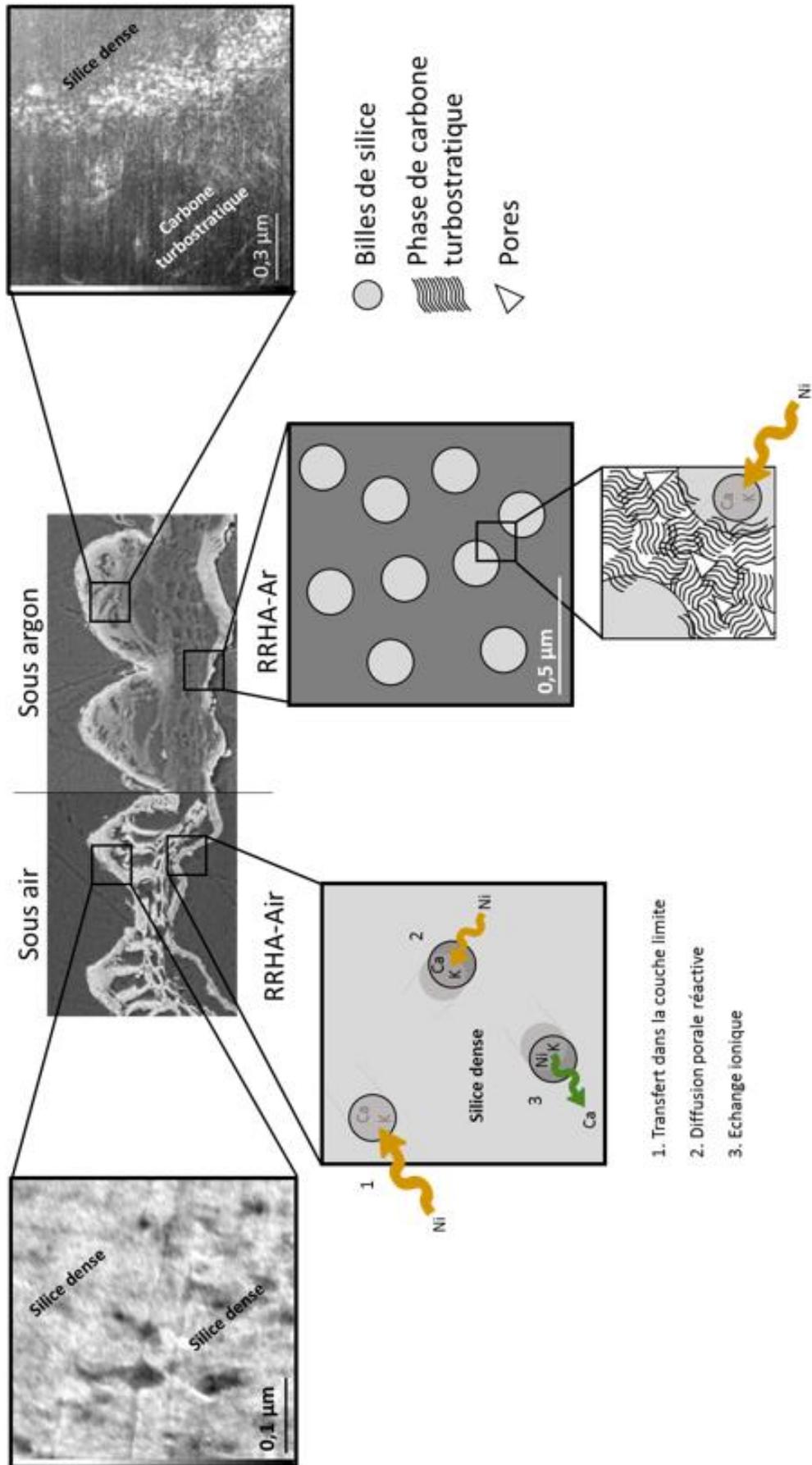


Figure 36 : Schéma bilan du mécanisme proposé lors de la sorption de cations métalliques sur de la cendre de balle de riz.

Les cendres de Soufflet ont également été testées pour la sorption de polluants métalliques et organiques (Annexe IV.7). Pour une charge en cendres de 10 g.L^{-1} , l'équilibre ne semble pas être atteint même après 20 j. Leurs capacités à 24 h sont d'environ $0,10 \text{ mmol.g}^{-1}$ de métal et $0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ de phénol, ce qui est très inférieur aux cendres RRHA-Ar. Un relargage de potassium seul de $0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ est également observé. Comme pour RRHA, les modèles qui correspondent le mieux aux données expérimentales sont celui de Bangham pour la cinétique et celui de Redlich-Peterson pour les isothermes. Cependant, puisque la quantité d'alcalins et d'alcalino-terreux relarguée est très faible par rapport à la quantité de métal sorbé, il est probable que le mécanisme par échange ionique ne soit pas le seul à prendre en compte pour ce matériau et qu'un autre phénomène soit à considérer, éventuellement un phénomène de surface qui conduirait à une charge surfacique d'environ $6 \text{ M}^{n+}.\text{nm}^{-2}$. Pour un matériau issu d'un premier recyclage, les capacités en métaux, bien que faibles, pourraient toutefois justifier l'utilisation de ces cendres pour le traitement d'effluents aqueux.

Références bibliographiques du chapitre IV

1. Stumm W (1992). Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, John Wiley & Son Inc.
2. Irving H and Williams R, 637. *The stability of transition-metal complexes*. Journal of the Chemical Society (Resumed), (1953), 3192-3210.
3. Reddad Z, Gerente C, Andres Y and Le Cloirec P, *Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies*. Environmental Science & Technology, 36(9) (2002), 2067-2073.
4. Gérente C, Couespel du Mesnil P, Andrès Y, Thibault J-F and Le Cloirec P, *Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach*. Reactive and Functional Polymers, 46(2) (2000), 135-144.
5. Viegas RMC, Campinas M, Costa H and Rosa MJ, *How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes*. Adsorption, 20(5) (2014), 737-746.
6. Badruzzaman M, Westerhoff P and Knappe DRU, *Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH)*. Water Research, 38(18) (2004), 4002-4012.
7. Axe L and Trivedi P, *Intraparticle surface diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous amorphous Al, Fe, and Mn oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 247(2) (2002), 259-265.
8. Komiyama H and Smith J, *Surface diffusion in liquid-filled pores*. AIChE Journal, 20(6) (1974), 1110-1117.
9. Stipp SL, Hochella MF, Parks GA and Leckie JO, *Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(5) (1992), 1941-1954.
10. Doremus RH, *Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface*. Journal of Non-Crystalline Solids, 19 (1975), 137-144.
11. Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S and Shoya M, *Adsorption of lead and mercury by rice husk ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 278(1) (2004), 1-8.
12. Bhattacharya A, Mandal S and Das S, *Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents*. Chemical Engineering Journal, 123(1-2) (2006), 43-51.
13. Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S and Das SK, *The sorption of lead(II) ions on rice husk ash*. Journal of Hazardous Materials, 163(2) (2009), 1254-1264.
14. Lakshmi UR, Srivastava VC, Mall ID and Lataye DH, *Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye*. Journal of Environmental Management, 90(2) (2009), 710-720.
15. Wang L-H and Lin C-I, *Adsorption of Lead(II) Ion from Aqueous Solution Using Rice Hull Ash*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(14) (2008), 4891-4897.

16. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA*. Journal of Hazardous Materials, 134(1) (2006), 257-267.
17. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V and Krimissa M, *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 22(2) (2007), 249-275.
18. Lee CKM and Stenstrom MK (1996). Competitive adsorption of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), UCLA.
19. Bhattacharya AK, Naiya TK, Mandal SN and Das SK, *Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents*. Chemical Engineering Journal, 137(3) (2008), 529-541.
20. Kaur S, Walia T and Mahajan R, *Comparative studies of zinc, cadmium, lead and copper on economically viable adsorbents*. Journal of Environmental engineering and Science, 7(1) (2008), 83-90.
21. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(1) (2009), 370-379.
22. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Equilibrium Modeling of Ternary Adsorption of Metal Ions onto Rice Husk Ash*. Journal of Chemical & Engineering Data, 54(3) (2009), 705-711.
23. Tiwari D, Singh D and Saksena D, *Hg (II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash*. Journal of Environmental Engineering, 121(6) (1995), 479-481.
24. Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, Hallajisani A and Poorkarimi S, *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*. World Journal of Modelling and Simulation, 9(4) (2013), 243-254.
25. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 312(2) (2008), 172-184.
26. Mane VS, Deo Mall I and Chandra Srivastava V, *Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash*. Journal of Environmental Management, 84(4) (2007), 390-400.
27. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA)*. Chemical Engineering Journal, 132(1) (2007), 267-278.
28. Naeem S, Zafar U, Arifa A and Asma I, *Adsorption studies of Cr (VI) on rice husk ash (RHA)*. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 31(3) (2009), 379-382.
29. Vieira MGA, Almeida Neto AFd, Silva MGCd, Carneiro CN and Melo Filho AA, *Adsorption of lead and copper ions from aqueous effluents on rice husk ash in a dynamic system*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (2014), 519-529.
30. Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Pullammanappallil P, Ok YS and Cao X, *A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 46(4) (2016), 406-433.

31. Frugier P, Gin S, Minet Y, Chave T, Bonin B, Godon N, Lartigue JE, Jollivet P, Ayrat A, De Windt L and Santarini G, *SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model*. Journal of Nuclear Materials, 380(1) (2008), 8-21.
32. Poznyak T, Tapia R, Vivero J and Chairez I, *Effect of pH to the decomposition of aqueous phenols mixture by ozone*. J Journal of the Mexican Chemical Society, 50(1) (2006), 28-35.
33. Chandrasekhar S and Pramada P, *Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue—effect of ashing temperature*. Adsorption, 12(1) (2006), 27.
34. Mbui DN, Shiundu PM, Ndonge RM and Kamau GN, *Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenyan origin*. Journal of Environmental Monitoring, 4(6) (2002), 978-984.
35. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B and Khazaei Z, *Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon*. Pak J Biol Sci, 9(10) (2006), 1905-1910.
36. Lataye DH, Mishra IM and Mall ID, *Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects*. Journal of Hazardous Materials, 154(1) (2008), 858-870.
37. Lataye DH, Mishra IM and Mall ID, *Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: equilibrium and thermodynamic study*. Chemical Engineering Journal, 147(2-3) (2009), 139-149.

Conclusion générale et Perspectives

Durant ces travaux de thèse, huit matériaux ont été élaborés et étudiés : deux balles de riz non traitées thermiquement, dont une lavée à l'acide, et six cendres de balles de riz. Parmi ces six cendres, dont la moitié était issue de balle de riz brute et l'autre moitié de balle de riz lavée à l'acide nitrique, deux étaient dépourvues de carbone, deux autres étaient dépourvues de silice tandis que les deux dernières étaient composées à la fois de carbone et de silice. Il a été prouvé que l'intérêt majeur du traitement acide est de retirer les impuretés initialement présentes dans la balle afin d'obtenir après traitement thermique des matériaux purs, développant de grandes aires spécifiques BET ($> 300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Le non-retrait de ces impuretés entraîne un frittage et une cristallisation de la partie siliceuse lors du traitement thermique de la balle qui conduit à l'obtention de matériaux présentant des aires spécifiques BET bien moindres et qui ne sont plus apportées quasiment que par la partie carbonée. Par ailleurs, la présence de carbone provoque l'apparition de microporosité dans le matériau. L'étude des cendres composées exclusivement de carbone a permis de mettre en évidence la structure turbostratique de ce dernier, structure qui se retrouve généralement dans les biochars et les charbons actifs. La silice, quant à elle, présente différentes morphologies dans le matériau, soit dense, soit sous forme de nanobilles poreuses de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. Il est probable que la silice et le carbone, bien que chimiquement indépendants, soient toutefois imbriqués physiquement l'un dans l'autre. Cela signifie que lorsque l'un de ces éléments est retiré de la cendre composite, il laisse son empreinte dans l'élément restant, modifiant ainsi la microstructure du matériau obtenu. Par conséquent, la silice obtenue par calcination et celle obtenue conjointement au carbone par pyrolyse ne sont pas identiques.

L'application potentielle de ces matériaux comme sorbants a été étudiée. Il s'est avéré que les matériaux les plus efficaces pour la rétention de métaux sont ceux préparés sans lavage préalable de la balle de riz à l'acide nitrique, et donc ceux incluant encore les impuretés initiales. Cette première observation discrédite donc une sorption par phénomène de surface puisque les matériaux les plus efficaces ne présentent pas des aires spécifiques BET élevées. Les études cinétiques et thermodynamiques réalisées ont permis de constater que l'équilibre n'est jamais vraiment atteint mais que les capacités des matériaux à 24 h avec Ni^{2+} sont de $0,15 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$ pour la cendre siliceuse et de $0,33 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$ pour la cendre composite. Ces capacités se classent parmi les plus intéressantes obtenues avec des matériaux dérivés de la balle de riz. De plus, elles sont au moins aussi bonnes, que celles du charbon actif ($0,10\text{-}0,15 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) et des silices ($0,20 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) bien qu'inférieures à celles des zéolithes ou des MOFs ($1 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$). Cependant leur mode de préparation est bien moins complexe. La bonne corrélation avec les modèles de

Bangham et de Redlich-Peterson, ainsi que le relargage des impuretés des cendres et la valeur des coefficients de diffusion (de 10^{-14} à 10^{-10} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) amènent à penser que le mécanisme est une sorte de « diffusion porale réactive » durant laquelle une phase de silicates obstruant les pores est solubilisée puis reprécipitée localement, permettant simultanément la réalisation d'un échange ionique entre les cations métalliques de la solution et les alcalins et alcalino-terreux, présents dans le solide lorsque la balle de riz est utilisée sans lavage acide. Par ailleurs, une augmentation du pH relative à l'échange entre ces mêmes alcalins et alcalino-terreux du solide et les protons de la solution est également observée, suggérant ainsi une éventuelle compétition dans l'échange ionique entre les métaux à extraire et les protons du milieu.

La différence d'efficacité observée entre les cendres avec et sans carbone n'est pas directement induite par la présence de ce dernier mais bien par la modification de la structure de la silice due à la conservation de la phase carbonée. De plus, l'efficacité de sorption est conservée même lorsque des éléments « parasites », tels que le potassium ou le calcium, sont présents en solution. Enfin, une sélectivité préférentielle pour le cuivre et le mercure est à souligner.

Concernant la sorption de composés organiques, les tests menés avec le phénol ont montré, comme attendu, que la présence de carbone est indispensable à sa rétention. La capacité maximale observée est de $0,16 \text{ mmol.g}^{-1}$. Elle a été obtenue avec des cendres présentant un taux de carbone de 30 %_m. Cette dernière précision n'est pas anodine car contrairement à ce qui pourrait apparaître comme évident, la capacité des cendres n'est pas proportionnelle à la quantité de carbone présente dans le matériau. Au contraire, près de la moitié de la capacité est perdue lorsque le taux de carbone grimpe à 55 %_m. Ceci pourrait être dû à une perte d'accessibilité des molécules de phénol aux sites actifs à l'occasion de l'augmentation du caractère microporeux du matériau lorsque le taux de carbone est élevé. Cela revient à dire que les pores deviendraient trop étroits pour laisser passer la molécule de phénol.

Les expériences réalisées durant ces travaux de thèse ont permis de révéler quels étaient les mécanismes et facteurs prépondérants de la sorption de polluants métalliques sur de la cendre de balle de riz et ont ainsi souligné l'importance des impuretés du solide dans l'échange ionique qui s'effectue. Cependant pour affiner ces résultats il serait nécessaire de confirmer le processus de « diffusion porale réactive » proposé. Pour cela, des études complémentaires seraient à effectuer comme l'analyse des cendres après sorption à l'aide de technique comme le MET-EDX afin de déterminer la localisation du métal sorbé, ou bien via l'utilisation de technique

d'analyse structurale comme l'absorption de rayons X permettant de déterminer la nature des complexes formés sur et dans la silice. Cela permettrait de clarifier le type d'interactions existant entre le métal et le site actif.

Les résultats présentés ici sont prometteurs mais doivent être validés industriellement. C'est pourquoi, un projet de prématuration financé par la région Occitanie et qui découle directement des résultats accumulés dans ce manuscrit, débutera immédiatement après la fin de ces travaux. En effet, afin de perfectionner le procédé de préparation des matériaux et d'apprécier leur efficacité en conditions réelles, il est nécessaire de réaliser encore quelques tests et expériences. Les perspectives présentées ici peuvent donc être considérées comme une feuille de route des études qui seront menées dans le cadre du projet de prématuration qui va suivre.

Si les matériaux élaborés dans ce manuscrit ont prouvé leur potentiel applicatif dans le domaine du traitement de l'eau, d'autres matériaux encore plus efficaces pourraient être développés maintenant que les paramètres influant sur la sorption sont connus. En outre, il a été mis en évidence que le taux de carbone impactait l'efficacité de sorption du phénol, il est donc possible qu'un taux optimal existe et ce dernier reste à déterminer. En d'autres termes, des voies d'amélioration des matériaux sont à trouver, que ce soit pour le traitement d'effluents chargés en polluants métalliques ou chargés en polluants organiques.

De plus, afin de démontrer l'efficacité de la cendre de balle de riz dans une mise en situation réelle, des tests de dépollution d'effluents industriels seront à réaliser, de même que des tests de dépollution d'effluents mixtes métalliques/organiques. Par ailleurs, la mise en forme en vue d'une application réelle sera à considérer, notamment par le biais d'un procédé de granulation.

Enfin, la tenue des matériaux en conditions agressives (irradiations par exemple) sera également étudiée afin de valider leur mise en œuvre pour le traitement d'effluents radioactifs.

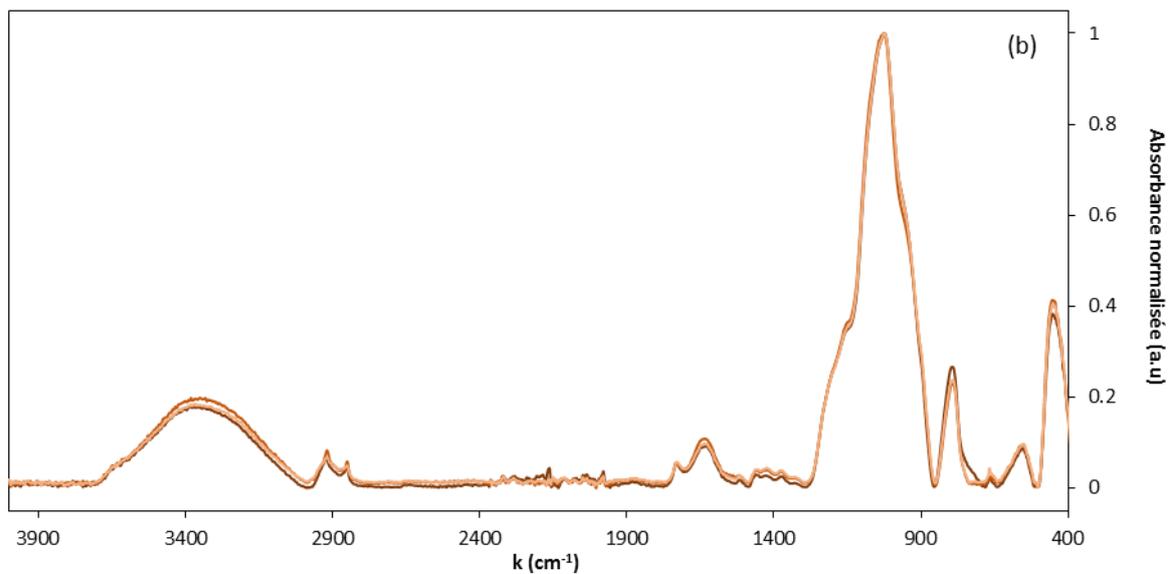
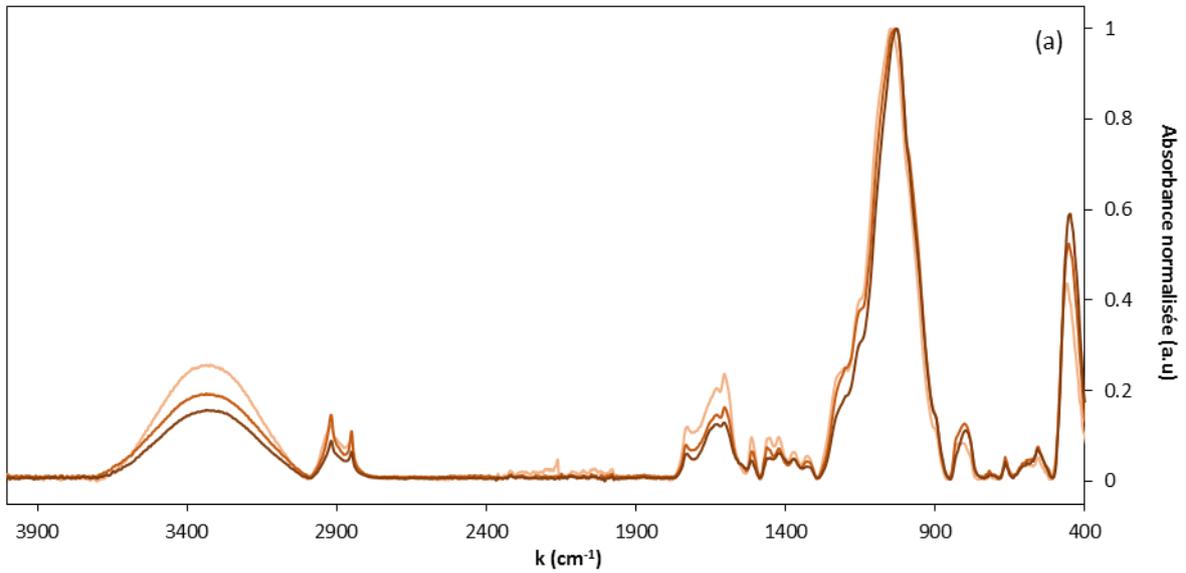
Ainsi, le projet de prématuration soutenue par la région Occitanie devrait permettre de répondre à ces interrogations scientifiques et de développer des matériaux à faible coût pour, à terme, proposer une solution écologique et écoresponsable à la problématique majeure qu'est la pollution de l'eau, s'appuyant sur une filière régionale.

Annexes

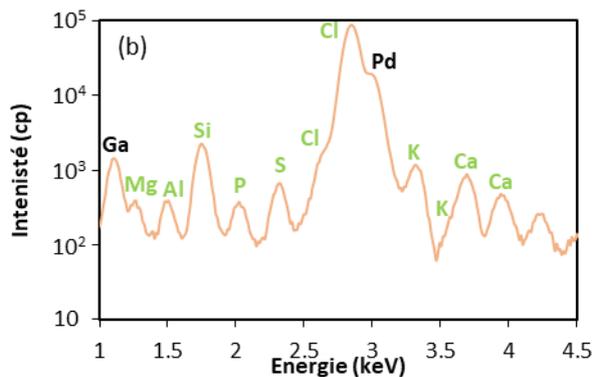
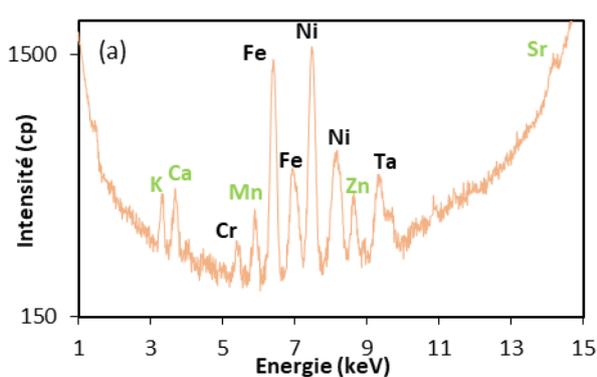
Annexes du Chapitre III

Annexe III.1 : Spectres FTIR-ATR des faces intérieures (a) et extérieures (b) de 3 balles de riz d'un même lot, choisies aléatoirement.	234
Annexe III.2 : Spectres FX de la solution d'acide nitrique après lavage de la balle de riz... ..	234
Annexe III.3 : Diffractogrammes des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par calcination sous air (a) ou par pyrolyse sous argon (b) à 600, 700 et 800 °C.	235
Annexe III.4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par calcination sous air (a) ou par pyrolyse sous argon (b) à 600, 700 et 800 °C. (Les isothermes des cendres obtenues à 600 et 700 °C sont confondues).	235
Annexe III.5 : Spectres FTIR-ATR des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 600, 700 et 800 °C.	236
Annexe III.6 : Pertes de masse obtenues par ATG de RRHA-Air et de TRHA-Air.....	236
Annexe III.7 : Diffractogrammes de TRHA-Air en suivi thermique (de 600 à 1200 °C).	236
Annexe III.8 : Calcul du taux de carbone adventice induit dans le pic de l'oxygène en XPS.	237
Annexe III.9 : Activation de TRHA-Air.	237
Annexe III.10 : Détermination de l'aire spécifique développée par RRHA-Air par SANS. .	239
Annexe III.11 : Détermination de la taille des nanobilles de silice dans TRHA-Air à partir des images MET*.	239
Annexe III.12 : Estimation de la répartition volumique des nanobilles de silice dans le matériau par analyse des images de MEB.....	239
Annexe III.13 : Détermination de l'aire spécifique développée par TRHA-Air par SAXS à l'aide de la méthode de Porod.	241
Annexe III.14 : Détermination de l'aire spécifique développée par RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF par SAXS à l'aide de la méthode de Ruland <i>et al.</i>	242
Annexe III.15 : Détermination de grandeurs caractéristiques relatives à l'agencement des feuillets de graphène de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF par l'utilisation des méthodes de Ruland, de Jafta et de Smarsly.	244
Annexe III.16 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min ⁻¹ de deux cendres RRHA-Ar différentes.....	246
Annexe III.17 : Spectres RMN CP du ²⁹ Si en phase solide de RRHA-Ar (a) et TRHA-Ar (b).	246
Annexe III.18 : Décomposition des pics du silicium, de l'oxygène, du potassium et du calcium de RRHA-Ar en XPS.	246
Annexe III.19 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de RRHA-Ar et TRHA-Ar après retrait du carbone.	247
Annexe III.20 : Analyses des cendres de Soufflet.....	247

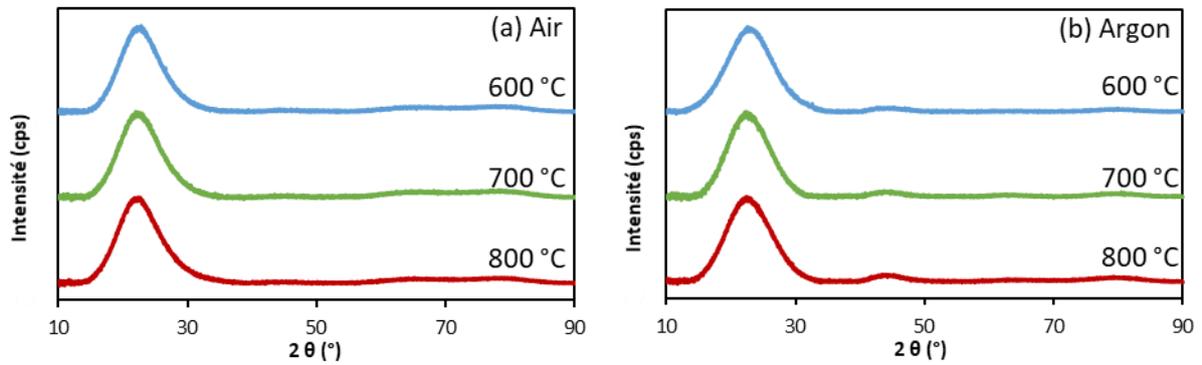
Annexe III.1 : Spectres FTIR-ATR des faces intérieures (a) et extérieures (b) de 3 balles de riz d'un même lot, choisies aléatoirement.



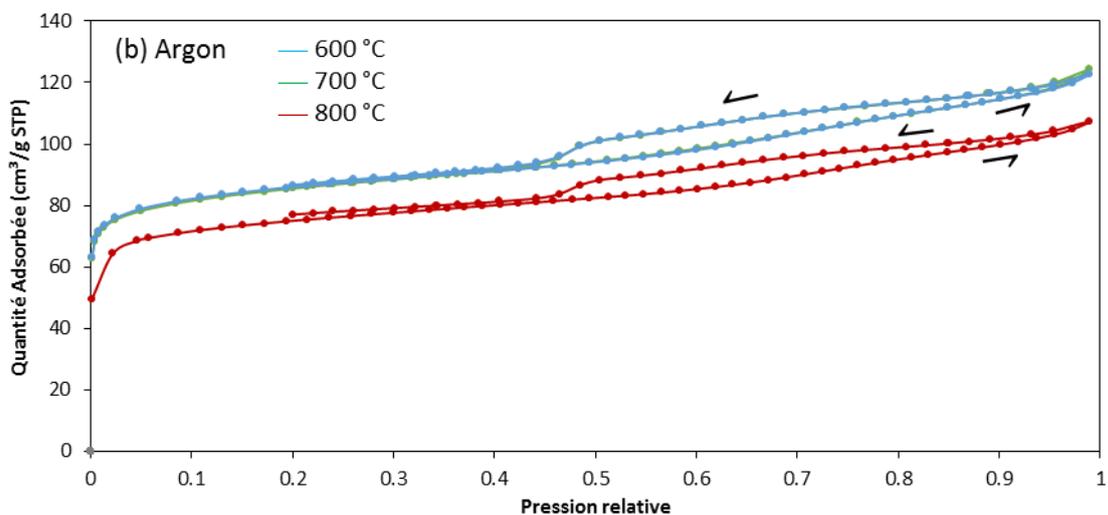
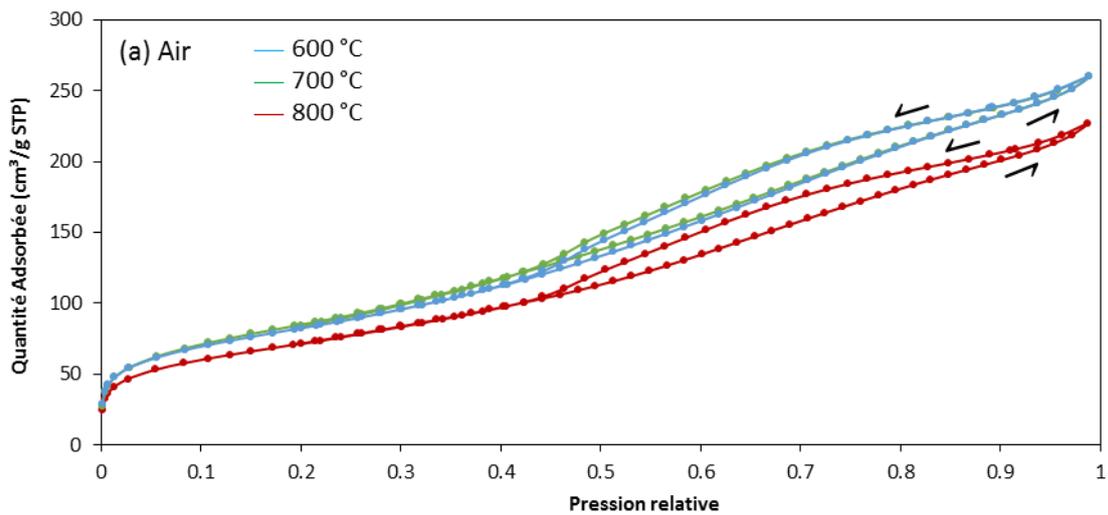
Annexe III.2 : Spectres FX de la solution d'acide nitrique après lavage de la balle de riz.



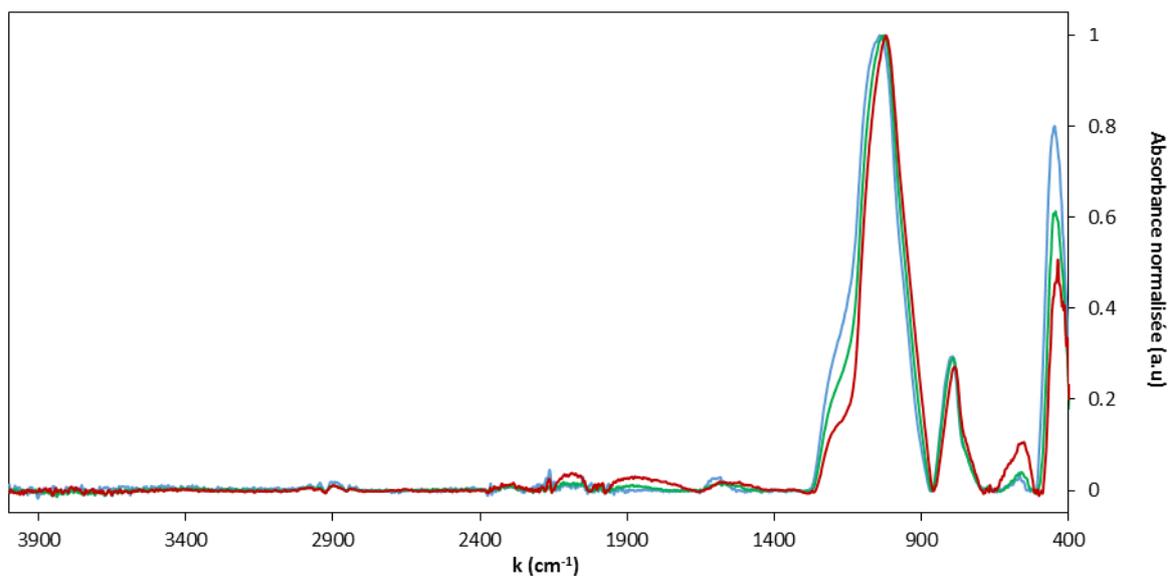
Annexe III.3 : Diffractogrammes des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par calcination sous air (a) ou par pyrolyse sous argon (b) à 600, 700 et 800 °C.



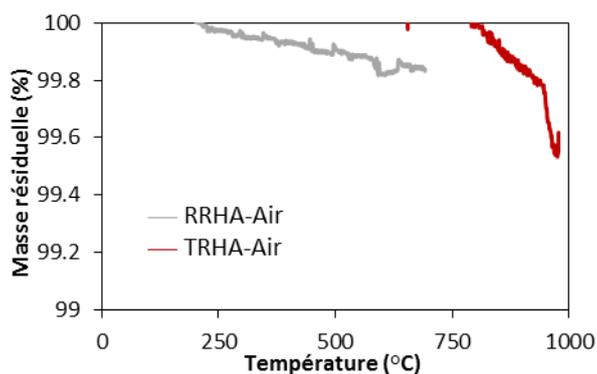
Annexe III.4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par calcination sous air (a) ou par pyrolyse sous argon (b) à 600, 700 et 800 °C. (Les isothermes des cendres obtenues à 600 et 700 °C sont confondues).



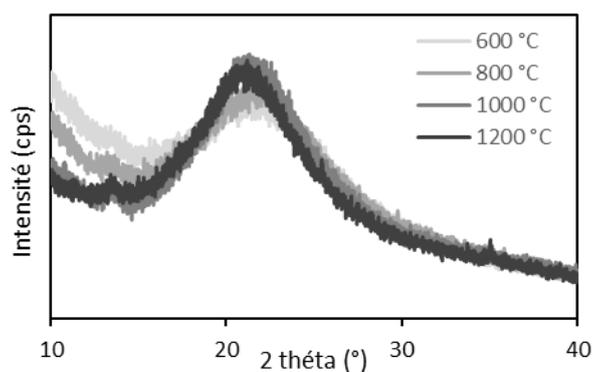
Annexe III.5 : Spectres FTIR-ATR des cendres de balle de riz lavée à l'acide obtenues par pyrolyse sous argon à 600, 700 et 800 °C.



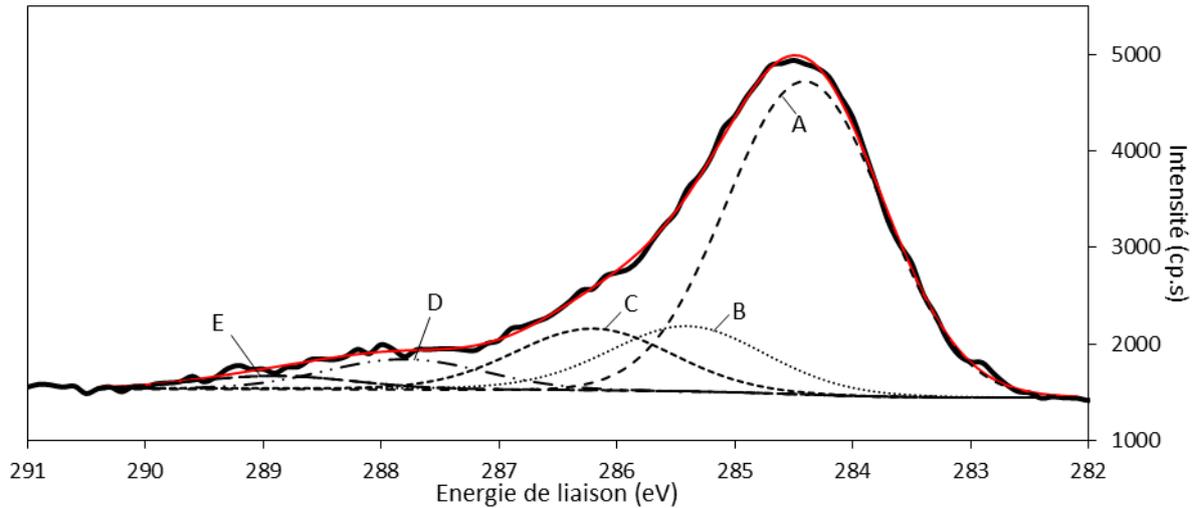
Annexe III.6 : Pertes de masse obtenues par ATG de RRHA-Air et de TRHA-Air.



Annexe III.7 : Diffractogrammes de TRHA-Air en suivi thermique (de 600 à 1200 °C).



Annexe III.8 : Calcul du taux de carbone adventice induit dans le pic de l'oxygène en XPS.



Pic A : C-C, C-H

Pic B : C-OH, C-O-C, O=C-O-C

Pic C : C=O

Pic D : O=C-O-C, O=C-OH

Pic E : CO₃

Il est supposé que pour n'importe quel échantillon de carbone adventice, les quantités des deux composés du pic D sont réparties de manière égale, de même pour les deux premiers composés du pic B qui peuvent être combinés. Par ailleurs, le dernier composé du pic B et le premier du pic D sont les mêmes et leur contribution doit donc être identique. Ainsi, le taux d'oxygène du signal induit par le carbone adventice se calcul comme suit (équation (1))^[1,2] :

$$\%O_{adventice} = \frac{O_{adventice}}{O_{total}} = C_{total} \times \left(\%_{aireB} + \%_{aireC} + \frac{\%_{aireD}}{2} + \%_{aireE} \times 3 + \frac{2}{3} \left(\%_{aireB} - \frac{\%_{aireD}}{2} \right) \right) \quad (1)$$

Annexe III.9 : Activation de TRHA-Air.

Les cendres TRHA-Air ont été activées en les plaçant dans une masse d'eau distillée 100 fois plus grande que la masse de cendre à activer et en faisant chauffer à reflux durant au moins 4 h selon un protocole trouvé dans la littérature^[3]. Afin de déterminer l'efficacité de ce protocole d'activation et la densité surfacique d'hydroxyles d_{OH} , les cendres non-activées et activées ont été caractérisées par ATG et RMN du ²⁹Si en phase solide en polarisation croisée afin de sonder les siliciums proches des protons, c'est-à-dire localisés en surface.

L'efficacité de l'activation de la surface de la silice peut être étudiée par ATG en comparant les courbes des cendres non activées et des cendres activées visibles sur la Figure 1. En considérant que la totalité de la perte de masse observée est exclusivement due à la perte des hydroxyles sous la forme d'eau selon l'équation chimique (2) et qu'à 800 °C $d_{OH} = 1$ ^[4], il est

possible d'estimer une densité surfacique de silanols du matériau via l'utilisation de l'équation (3)^[4].

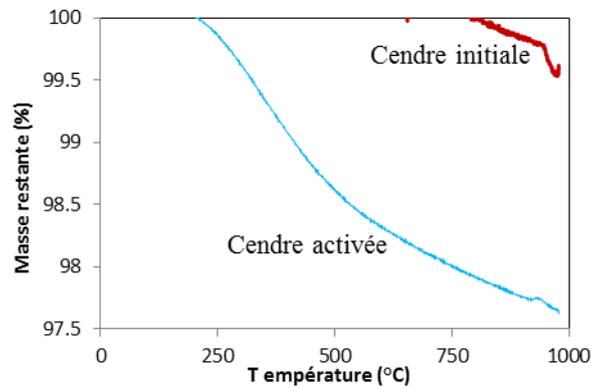
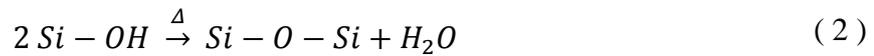


Figure 1 : Comparaison des pertes de masse obtenues par ATG pour TRHA-Air initiale et la même cendre activée à l'eau.

$$d_{OH} = \frac{(d_{OH})_{800^{\circ}\text{C}} \times A_{BET} \times m_{800^{\circ}\text{C}} + 2 \times \frac{(m_{200^{\circ}\text{C}} - m_{800^{\circ}\text{C}})}{M_{\text{H}_2\text{O}} \times N_A}}{A_{BET} \times m_{200^{\circ}\text{C}}} \quad (3)$$

avec d_{OH} la densité de OH par nm^2 , $(d_{OH})_{800^{\circ}\text{C}}$ la densité de OH par nm^2 à 800°C , A_{BET} l'aire spécifique BET en $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $m_{800^{\circ}\text{C}}$ la masse restante à 800°C en g, $m_{200^{\circ}\text{C}}$ la masse restante à 200°C en g, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse molaire de l' H_2O en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et N_A le nombre d'Avogadro en mol^{-1} .

La densité obtenue après activation est d'environ $5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^2$ ce qui semble indiquer que le protocole d'activation a fonctionné.

Ces résultats sont confirmés par RMN du ^{29}Si CP en phase solide dont les spectres sont visibles en Figure 2.

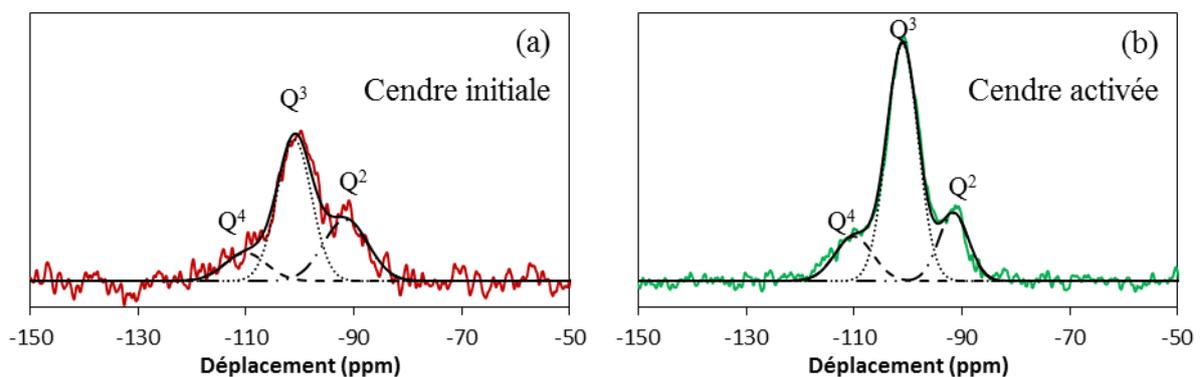


Figure 2 : Spectre RMN CP du ^{29}Si en phase solide de TRHA-Air (a) initiale et (b) activée.

En effet, dans le cas de TRHA-Air, les analyses montrent que les hydroxyles de surface sont localisés à 56 % sur des Si en Q^3 (-100 ppm), à 31 % sur des Si en Q^2 (-90 ppm) et que 13 % des Si sont en Q^4 (-110 ppm). En activant la silice, la quantité de silanols Q^3 et Q^2 augmente.

Après activation, les groupements hydroxyle sur des Si en Q^3 représentent 67 % des groupements de surface et les groupements hydroxyle sur des Si en Q^2 représentent 18 %. De plus, l'intensité du signal augmente fortement.

Annexe III.10 : Détermination de l'aire spécifique développée par RRHA-Air par SANS.

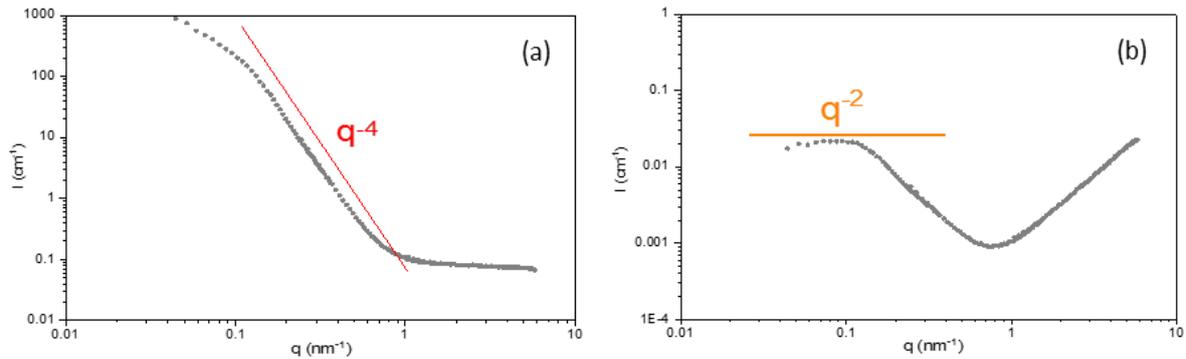


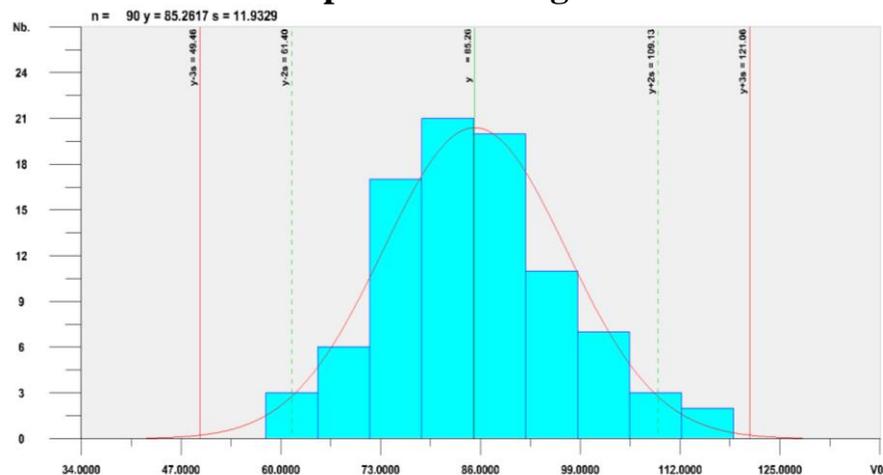
Figure 3 : (a) Courbes expérimentale de RRHA-Air dans le D_2O et (b) sa représentation de Porod en Iq^4 .

L'aire spécifique développée par les pores a été déterminée à l'aide de la représentation de Porod^[5] (équation (5)) :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2\Sigma \quad (4)$$

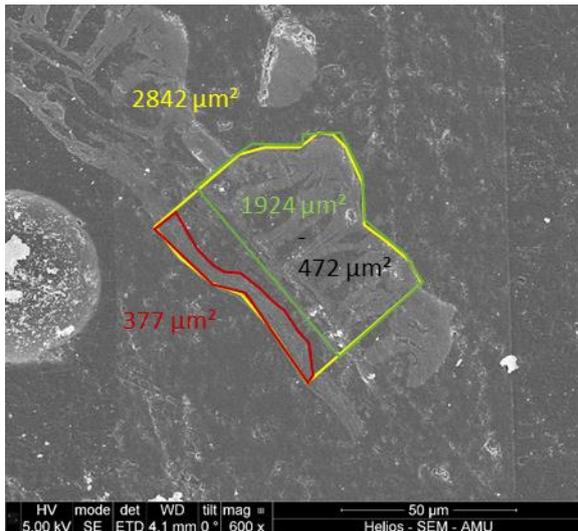
avec $\Delta\rho$ la différence de densité neutronique entre le solvant et la silice ($q.cm^{-3}$) et Σ l'aire spécifique ($m^2.g^{-1}$).

Annexe III.11 : Détermination de la taille des nanobilles de silice dans TRHA-Air à partir des images MET*.



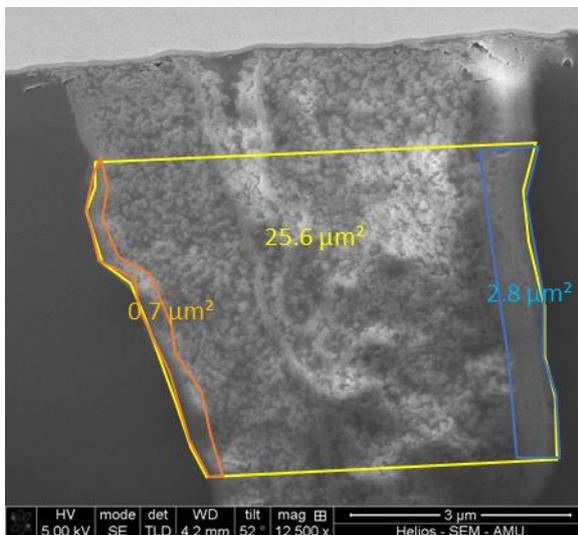
*Mesures réalisées sur 90 particules indépendantes. Taille Moyenne 83 nm (écart type 12 nm).

Annexe III.12 : Estimation de la répartition volumique des nanobilles de silice dans le matériau par analyse des images de MEB.



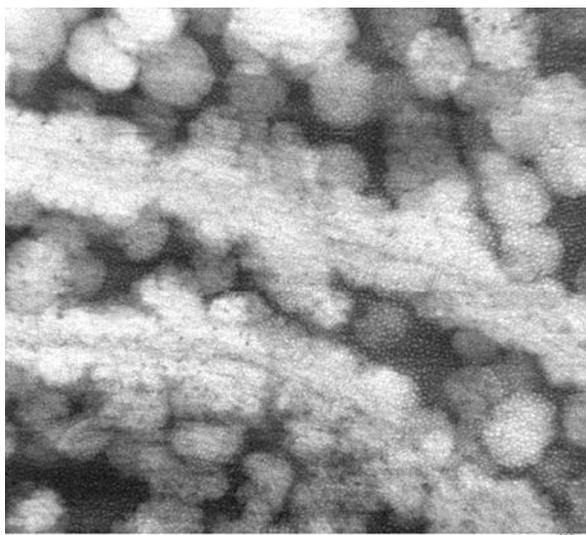
$472 \mu\text{m}^2 = \text{Aire des trous de la zone verte}$

$$\begin{aligned} \% \text{silice dense zone verte} &= (1\,924 - 472) / 1\,924 \\ &= 75,5 \%_v \end{aligned}$$



Zone bleu et orange = silice dense

$$\% \text{nanobilles} = 1 - (2,8 + 0,7) / 25,6 = 86,4 \%_v$$



$$A_{\text{totale}} = 518\,000 \text{ nm}^2$$

$$A_{\text{bille}} = 6\,500 \text{ nm}^2$$

$$A_{\text{filaments}} = 83\,000 + 87\,000 = 170\,000 \text{ nm}^2$$

$$25 \text{ billes} \rightarrow 162\,500 \text{ nm}^2$$

$$\% \text{nanobilles} = 332\,500 / 518\,000 = 64,2 \%_v$$

En considérant une répartition homogène dans le volume avec les paramètres déterminés précédemment, il est possible d'extrapoler le taux de nanobilles dans une des « bosses » de TRHA-Air.

Les valeurs ont été mesurées sur des images obtenues par MEB, à l'exception du diamètre de la bosse qui a été calculé à partir d'un carré de même aire ($r^2=c^2/\pi$).

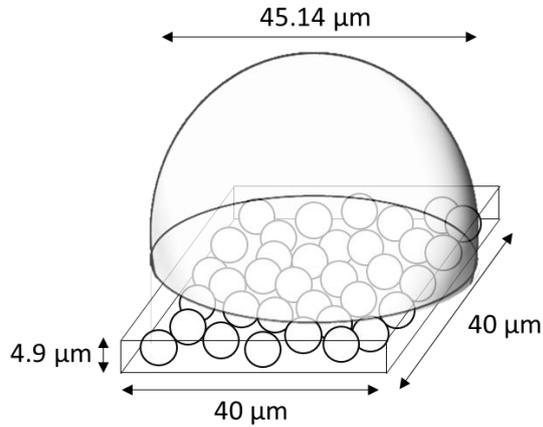
Ainsi, $A_{\text{zone basse}} = 7\,840 \mu\text{m}^3$ et

$A_{\text{zone haute}} = 24\,080 \mu\text{m}^3$.

$\% \text{ nanobilles zone basse} = 7\,840 \times 86,4 \% \times 64,2 \%$
 $= 4\,348,75 \mu\text{m}^3$

$\% \text{ silice zone haute} = 24\,080 \times 0,756 =$
 $18\,205 \mu\text{m}^3$

$\% \text{ nanobilles} = 4\,348,75 / (4\,348,75 + 18\,205)$
 $= 19,3 \%_v \approx 20 \%_v$



Annexe III.13 : Détermination de l'aire spécifique développée par TRHA-Air par SAXS à l'aide de la méthode de Porod.

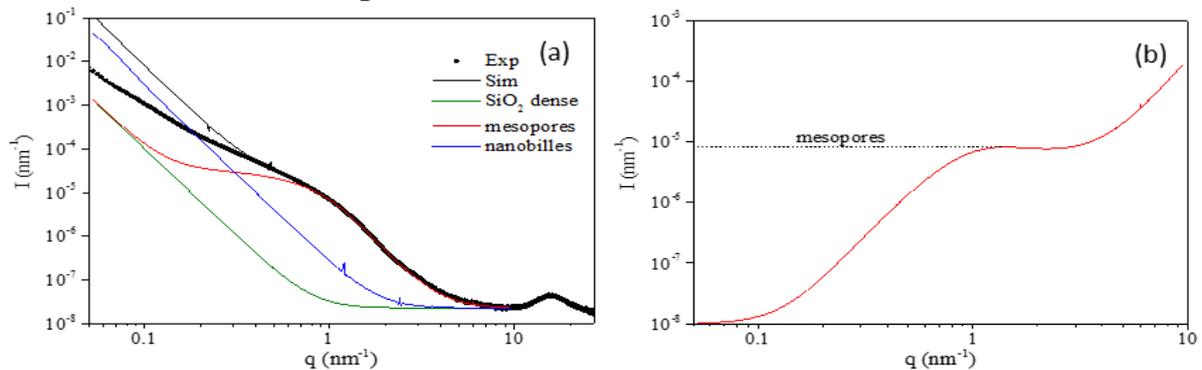


Figure 4 : (a) Courbes expérimentale et simulées de la cendre TRHA-Air ainsi que les différentes contributions utilisées dans la simulation, (b) représentation de Porod en Iq^4 de la contribution simulée des mésopores.

L'aire spécifique développée par les pores a été déterminée à l'aide de la représentation de Porod^[5] (équation (5)) :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2\Sigma \quad (5)$$

avec $\Delta\rho$ la différence de densité électronique entre l'air et la silice ($q.\text{cm}^{-3}$) et Σ l'aire spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

**Annexe III.14 : Détermination de l'aire spécifique développée par
RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF par SAXS
à l'aide de la méthode de Ruland *et al.*.**

Dans un premier temps, étant donné que le matériau est sous forme de poudre et qu'il ne remplit pas tout le volume du capillaire, la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est normalisée à la masse en divisant l'intensité diffusée normalisée par la densité apparente de la poudre ρ_f (équation (6)) :

$$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) = \frac{1}{\rho_f} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \quad (6)$$

avec $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ (cm^{-1}) la section efficace macroscopique.

La densité ρ_f est calculée à partir de la densité de la cendre déterminée par SANS, soit $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, et en considérant que le capillaire est rempli avec environ 33 % de matériau, il en résulte $\rho_f = 0,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Figure 5).

Il est possible de décrire la section efficace de diffusion macroscopique du carbone microporeux comme la superposition de 2 contributions (équation (7)) : une contribution liée aux pores dans la matrice de carbone $\frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q)$ et une contribution liée aux fluctuations des imperfections latérales et la taille finie des couches de carbone $\frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q)$ ^[6].

$$\frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q) + \frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q) \quad (7)$$

Afin de déterminer les dimensions latérales des feuillets de carbone, la loi de Porod modifiée est utilisée à grand q (équation (8)) :

$$\frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q) \xrightarrow{qL \gg 1} \frac{(2\pi)^4 P_m}{q^4} + \frac{B_{fl}}{q^2} + C \quad (8)$$

avec P_m la constant de Porod, B_{fl} est la contribution de la diffusion de la phase carbone, C le bruit de fond et L l'échelle de longueur de la structure.

Une fois la section efficace de diffusion macroscopique du carbone soustraite du bruit de fond ($C = 0,02$ déterminé pour q autour de 10 nm^{-1}), il est possible de déterminer P_m et B_{fl} d'après l'équation (9) (Figure 5.a) :

$$q^4 \frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q) \xrightarrow{qL \gg 1} (2\pi)^4 P_m + B_{fl} q^2 \quad (9)$$

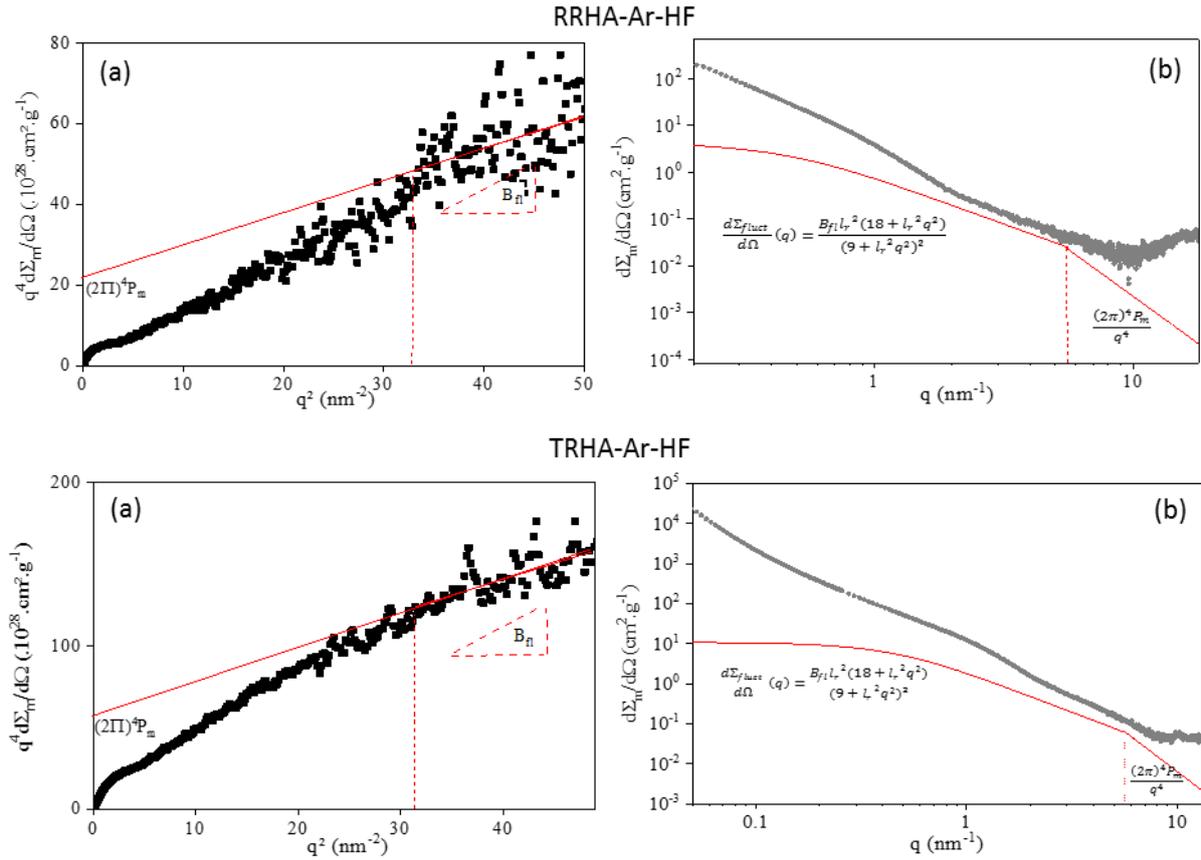


Figure 5 : (a) Fit de la loi de Porod modifiée et (b) intensité diffusée normalisée par la densité apparente de la poudre avec les contributions des imperfections du carbone et des pores pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Connaissant $P_m = \frac{P_m}{\rho_f} = \frac{\Delta\rho^2}{(2\pi)^3} \frac{S}{m}$ et $\Delta\rho$ la différence de densité entre l'air et le carbone, il est possible de calculer l'aire développée par le carbone.

Connaissant B_{fl} (0,79 et 1,95 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF), il est alors possible d'estimer la dimension latérale des feuillets de carbone l_R (nm), ou longueur de Ruland, à partir de l'équation (10). Cette longueur correspond à la taille à partir de laquelle la corrélation latérale dans les couches de carbone est perdue.

$$\frac{d\Sigma_{\text{fluct}}}{d\Omega}(q) = \frac{B_{fl} l_R^2 (18 + l_R^2 q^2)}{(9 + l_R^2 q^2)^2} \quad (10)$$

Ici, la dimension latérale des feuillets de carbone l_r est supérieure à 5 nm pour les deux cendres carbonées (Figure 5.b).

Annexe III.15 : Détermination de grandeurs caractéristiques relatives à l'agencement des feuillets de graphène de RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF par l'utilisation des méthodes de Ruland, de Jafta et de Smarsly.

En connaissant $\frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q)$ il devient alors possible de déterminer la diffusion des pores $\frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q)$ (équation (11)) pour le domaine à grand q et, par la méthode de Smarsly *et al.*^[7], de déterminer la taille principale de ces pores (Figure 6.a).

$$\frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q) = \frac{d\Sigma_m}{d\Omega}(q) - \frac{d\Sigma_{fluct}}{d\Omega}(q) \quad (11)$$

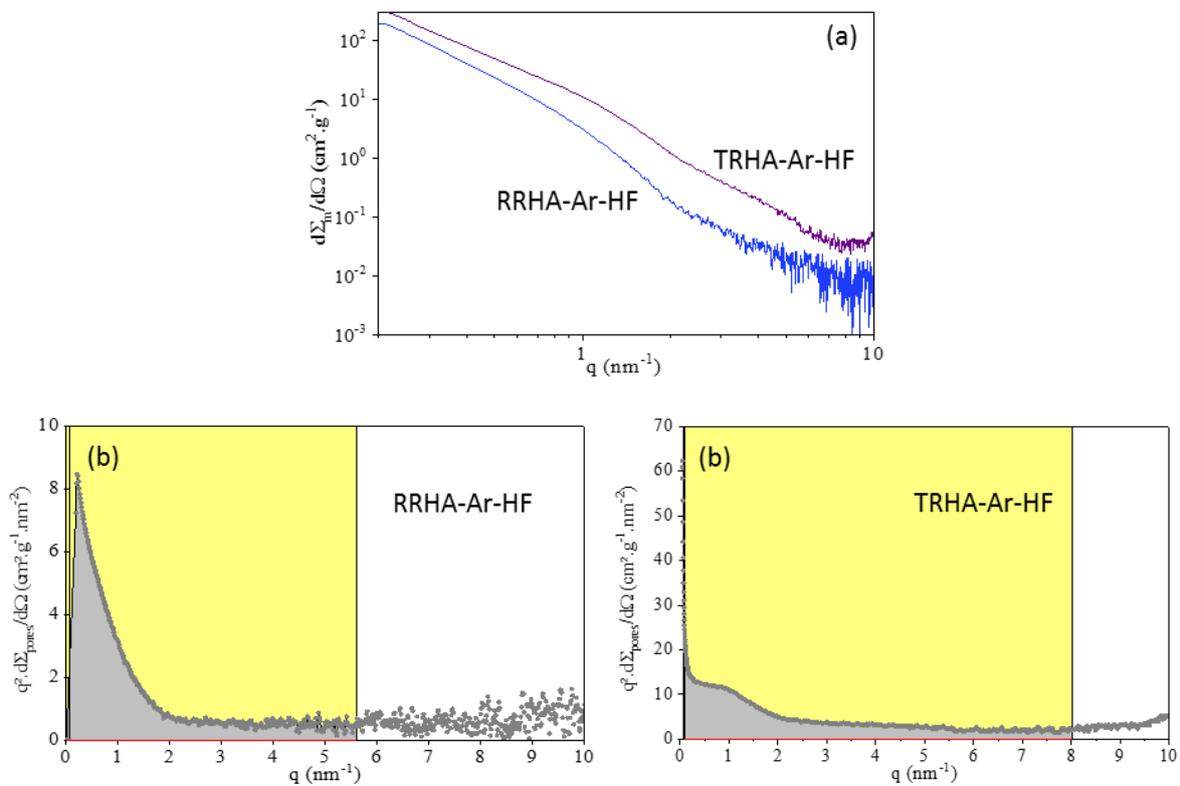


Figure 6 : (a) Intensité diffusée par les pores normalisée par la densité apparente de la poudre et (b) représentation de Kratky pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

Jafta *et al.*^[8] ont défini la longueur de corde moyenne ou longueur de Porod l_p^{SAXS} en fonction de l'invariant du système Q_m (g^{-1}), ε la porosité and l_p et l_{solid} les longueurs de cordes principales des pores et du solide :

$$l_p^{SAXS} = \frac{Q_m}{2\pi^3 P_m} = (1 - \varepsilon)l_p = \varepsilon l_{solid} \quad (12)$$

avec $l_{pore} = \frac{l_p}{1-\varepsilon}$ and $(1 - \varepsilon)l_p = \varepsilon l_{solid}$ et $l_{solid} = \frac{l_p}{\varepsilon}$.

Ainsi l'invariant, qui peut s'exprimer selon l'équation (13), est obtenu à partir de l'aire sous la courbe (Figure 6.(b)) :

$$Q_m = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q) 4\pi q^2 dq \quad (13)$$

Q_m est relié à la porosité des grains de carbone par :

$$Q_m = \frac{\Delta\rho^2}{\rho_{grain}} \varepsilon(1 - \varepsilon) \quad (14)$$

avec $\rho_{grain} = \rho_{sq}(1 - \varepsilon)$ et ρ_{sq} la densité du squelette déterminée par $\Delta\rho = \frac{N_A \rho_{sk} r_e Z_C}{A_C}$, N_A le nombre d'Avogadro, r_e le rayon de l'électron, Z_C le numéro atomique du C, A_C la masse atomique du C.

Ainsi ε peut s'exprimer comme :

$$\varepsilon = \frac{Q_m}{\rho_{sk}} \frac{A^2}{N_A^2 \rho_{sk}^2 r_e^2 Z^2} \quad (15)$$

La longueur de corde moyenne pondérée se calcule par l'aire sous la courbe selon (16) :

$$l_c = \frac{1}{2\pi Q_m} \int_0^\infty \frac{d\Sigma_{pores}}{d\Omega}(q) q dq \quad (16)$$

Enfin, il est également possible d'estimer le degré de désordre dans le carbone selon l'équation (17) à partir de la distance entre 2 feuillets de carbone, soit $d_{002} \frac{1}{4} = 0,371$ nm pour RRHA-Ar-HF et 0,375 nm pour TRHA-Ar-HF :

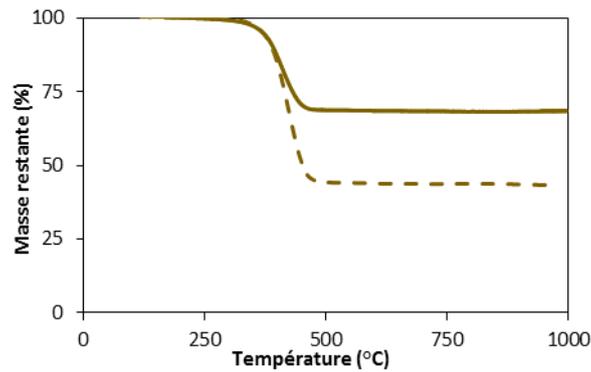
$$\frac{B_{fl}}{2\pi a_3 Q_m} = \frac{\langle \Delta^2 a_3 \rangle}{\langle a_3 \rangle^2} + \frac{\langle \Delta^2 l_R \rangle}{\langle l_R \rangle^2} \quad (17)$$

Toutes les valeurs caractéristiques calculées pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF à partir des données de SAXS et des modèles précédents sont regroupés dans le Tableau 1.

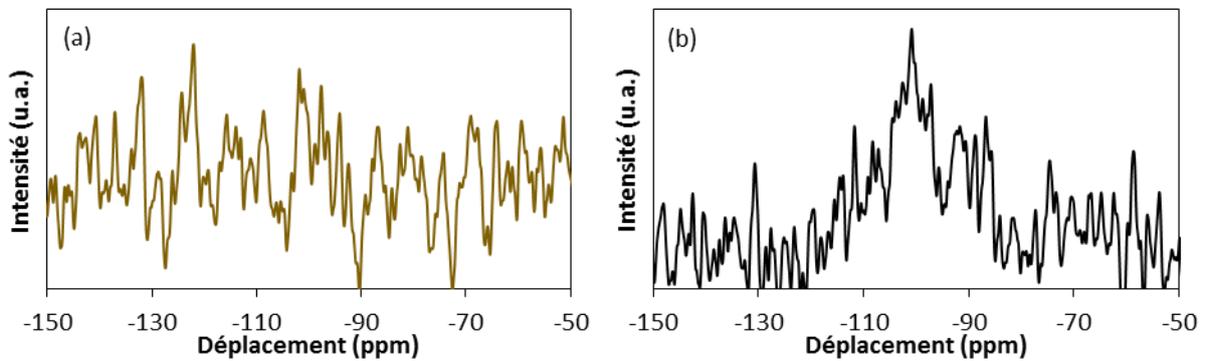
Tableau 1 : Bilan des grandeurs caractéristiques calculées à l'aide des données de SAXS et des méthodes de Ruland, Jafta et Smarsly pour RRHA-Ar-HF et TRHA-Ar-HF.

	Q_m ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$)	ε	l_c (nm)	l_p^{SAXS} (nm)	l_p (nm)	l_{solid} (nm)	Degré de désordre	Nombre de feuillets
RRHA-Ar-HF	0,40	0,04	4,52	0,51	0,53	13,6	0,04	36,6
TRHA-Ar-HF	1,82	0,17	6,26	0,73	0,87	4,30	0,09	11,1

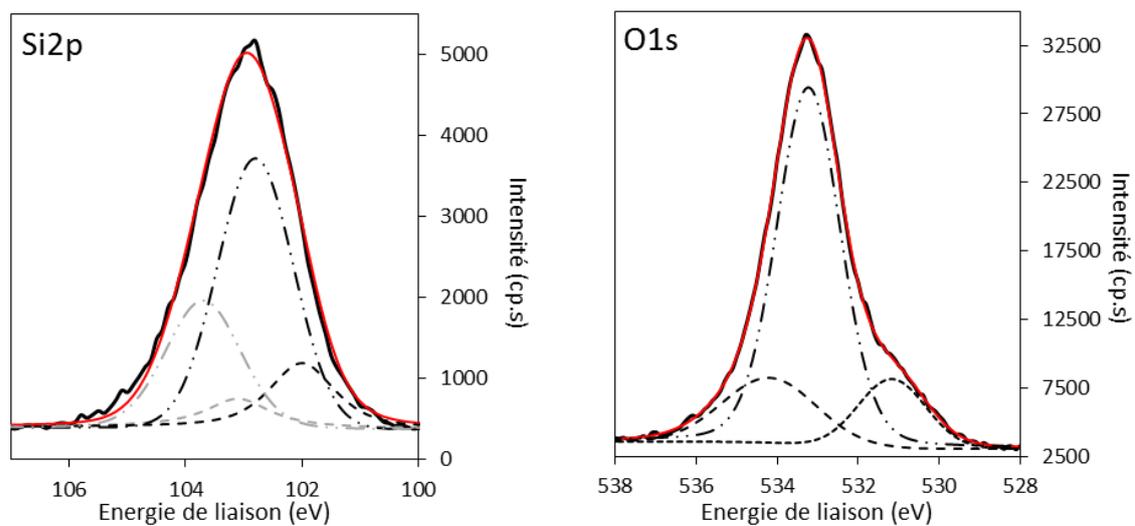
Annexe III.16 : Courbes obtenues par ATG sous air à 5 °C.min⁻¹ de deux cendres RRHA-Ar différentes.

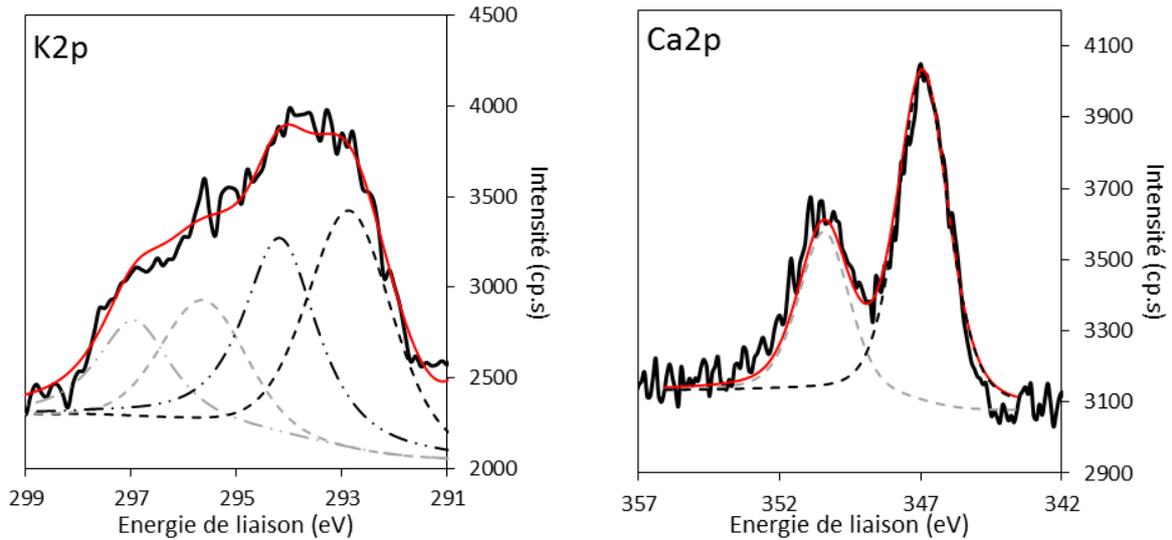


Annexe III.17 : Spectres RMN CP du ²⁹Si en phase solide de RRHA-Ar (a) et TRHA-Ar (b).



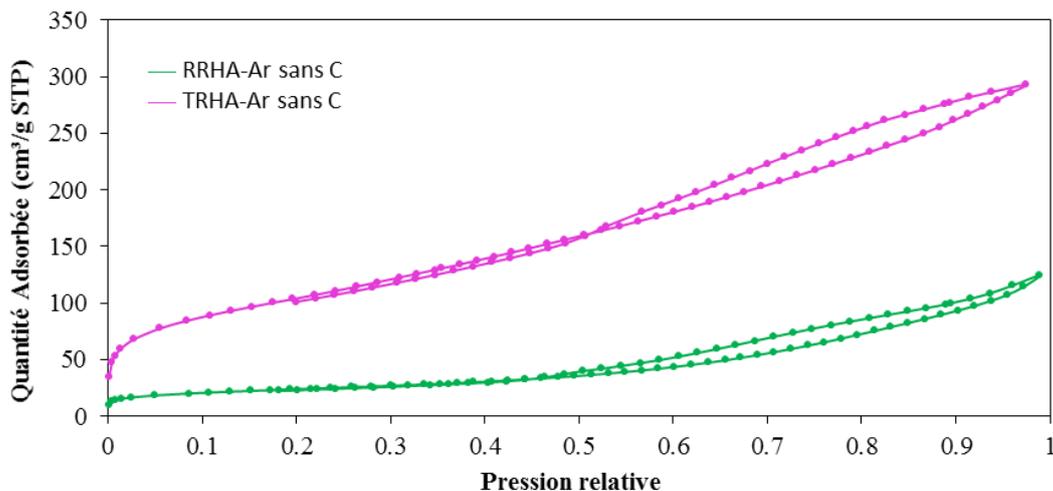
Annexe III.18 : Décomposition des pics du silicium, de l'oxygène, du potassium et du calcium de RRHA-Ar en XPS.





Si 2p : 102,0 eV (Si en $Q^{4[9]}$) et 102,7 eV (Si en $Q^{3[9]}$ et SiO_x ($x < 2$)^[10]) ; O 1s : 530,2 eV ($NBO^{[9]}$), 532,1 eV ($BO^{[9]}$), 533,4 eV (adventice^[11]) et 535,1 eV ($H_2O^{[11]}$ et carbonates^[12]) ; K 2p : 292,9 eV ($K_2O^{[9]}$) et 294,2 eV ($KCl^{[13]}$) ; Ca 2p : 346,9 eV ($CaCO_3^{[12]}$).

Annexe III.19 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K de RRHA-Ar et TRHA-Ar après retrait du carbone.



Annexe III.20 : Analyses des cendres de Soufflet.

Les différents résultats d'analyses présentés dans la suite de cette annexe sont ceux obtenus avec les cendres issues de la chaudière de Soufflet Alimentaire Camargue. Ils mettent en avant la conservation partielle de la morphologie globale du matériau (Figure 7), un taux de carbone d'environ 2,5 %_m (Figure 8), une présence de nombreuses impuretés (Figure 9.(a) et (b)), une aire spécifique BET équivalente faible ($\approx 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un volume poreux faible ($\approx 0,012 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, Figure 10), une distribution de taille de pore centrée à 3,8 nm (Figure 11), une faible présence, voire une absence, d'hydroxyles de surface (Figure 12) et une structure quasiment exclusivement cristalline (cristobalite, Figure 13 et Figure 14).

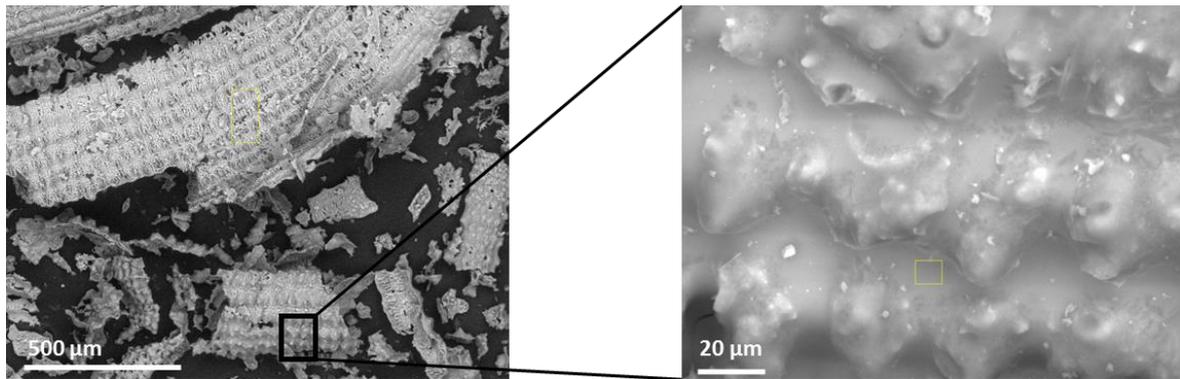


Figure 7 : Images MEB de cendres de Soufflet.

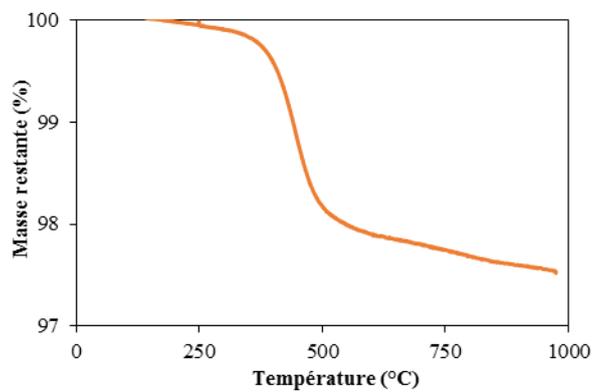


Figure 8 : Perte de masse obtenue par ATG sous air à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ des cendres de Soufflet.

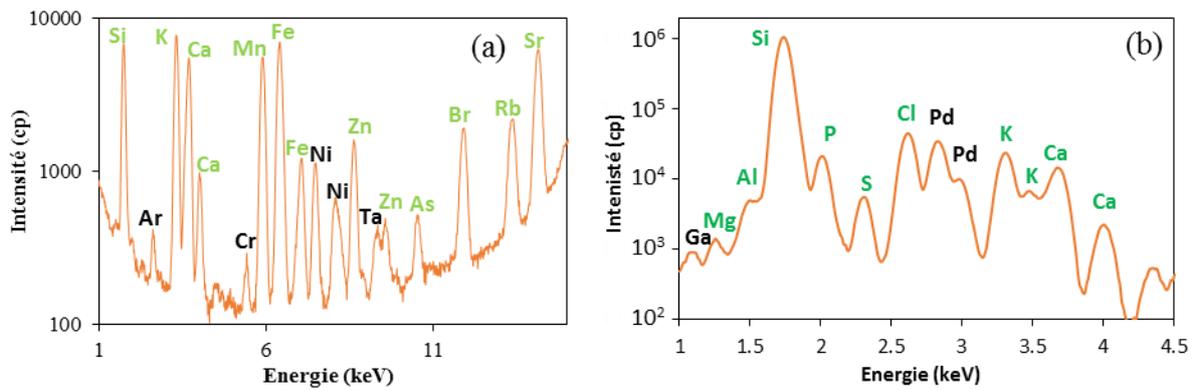


Figure 9 : Spectres de FX de cendres de Soufflet sur (a) cible de molybdène et (b) cible de HOPG (en vert les éléments constitutifs de la cendre, en noir les éléments inhérents à la machine).

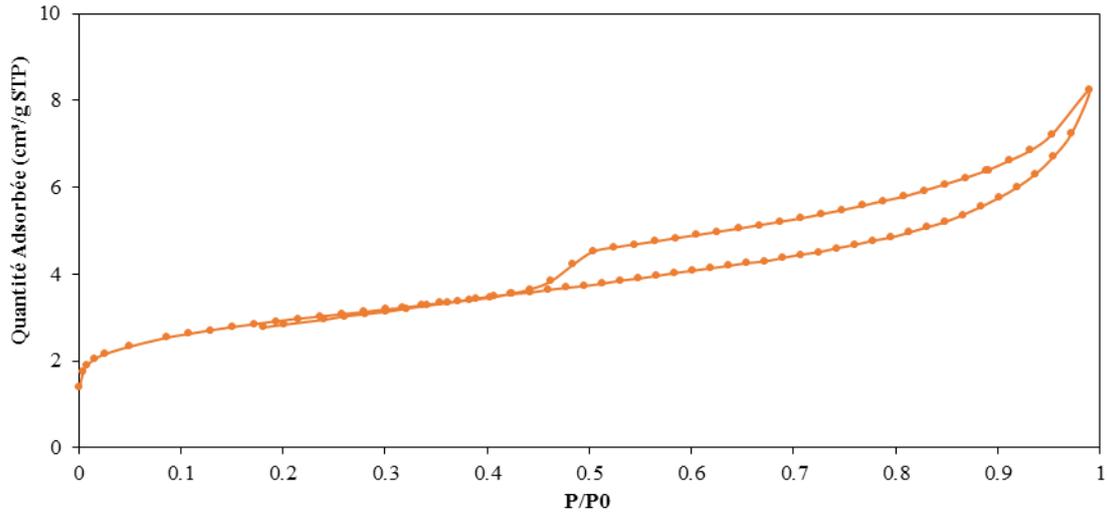


Figure 10 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les cendres de Soufflet.

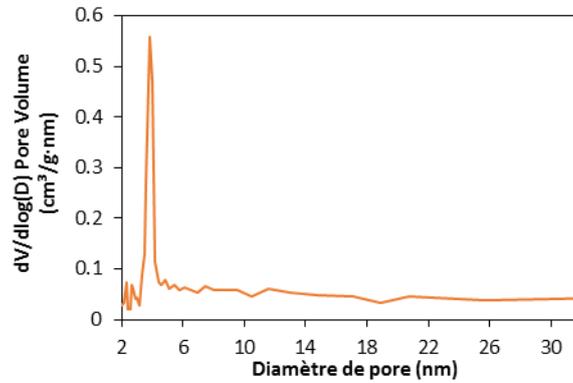


Figure 11 : Distributions de taille de pores pour les cendres de Soufflet.

Tableau 2 : Paramètres des textures poreuses des cendres de Soufflet.

Matériau	$A_{BET\acute{e}q}$ ($m^2.g^{-1}$) dont microporeux	V_p ($cm^3.g^{-1}$) dont microporeux	Diamètre moyen des pores (nm)
Cendres de Soufflet	10 ± 1 (4 ± 1)	$0,012 \pm 0,001$ ($0,002 \pm 0,001$)	3,8

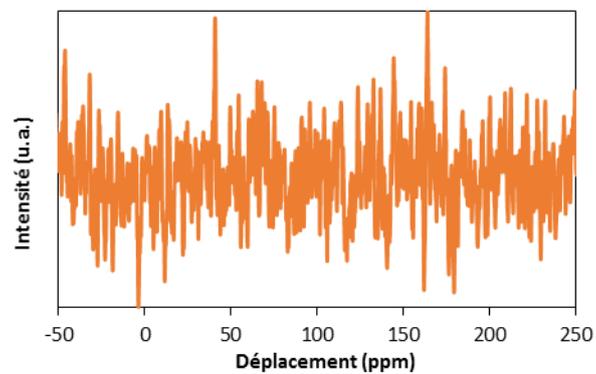


Figure 12 : Spectre RMN CP du ^{29}Si en phase solide des cendres de Soufflet.

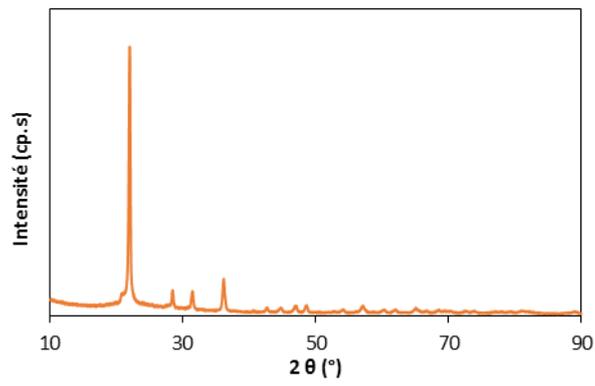


Figure 13 : Diffractogrammes des cendres de Soufflet.

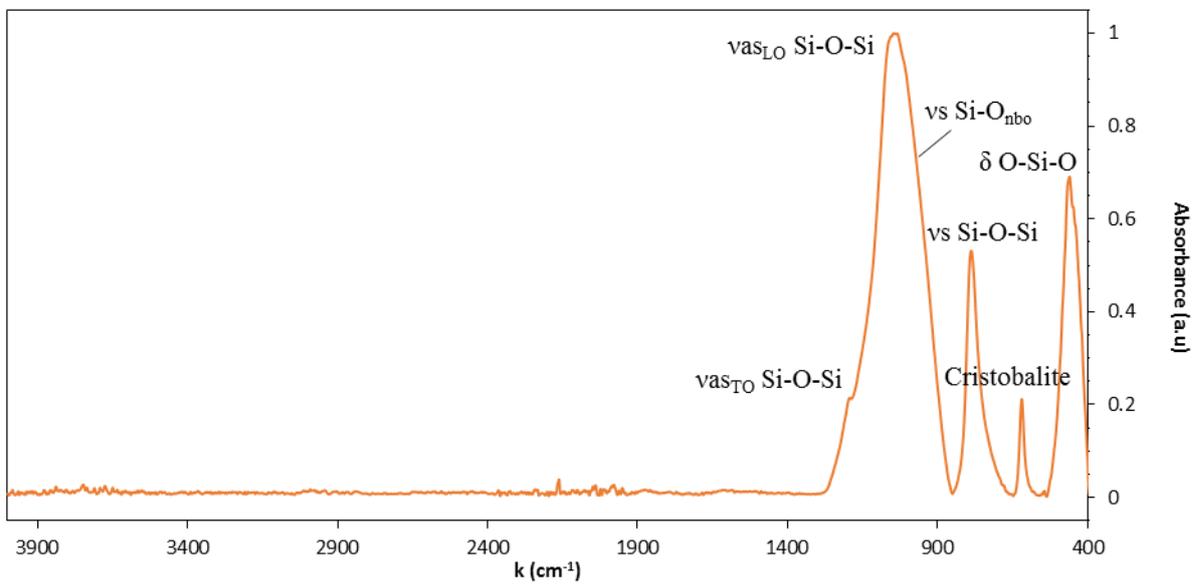


Figure 14 : Spectres FTIR-ATR des cendres de Soufflet.

1. Payne B, Biesinger M and McIntyre N, *X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces*. J Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 184(1-2) (2011), 29-37.
2. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages." Ontario UoW. 2020, from <http://www.xpsfitting.com/search/label/About%20This%20Site>.
3. Aguado J, Arsuaga JM, Arencibia A, Lindo M and Gascón V, *Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica*. Journal of Hazardous Materials, 163(1) (2009), 213-221.
4. Mueller R, Kammler HK, Wegner K and Pratsinis SE, *OH Surface Density of SiO₂ and TiO₂ by Thermogravimetric Analysis*. Langmuir, 19(1) (2003), 160-165.
5. Glatter O and Kratky O (1982). Small angle x-ray scattering.
6. Ruland W, *Carbon Fibers*. Advanced Materials, 2(11) (1990), 528-536.
7. Smarsly B, Antonietti M and Wolff T, *Evaluation of the small-angle x-ray scattering of carbons using parametrization methods*. The Journal of Chemical Physics, 116(6) (2002), 2618-2627.
8. Jafta CJ, Petzold A, Risse S, Clemens D, Wallacher D, Goerigk G and Ballauff M, *Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon: A combined small angle neutron and X-ray scattering study*. Carbon, 123 (2017), 440-447.
9. Sawyer R, Nesbitt HW and Secco RA, *High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K₂O–SiO₂ glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si*. Journal of Non-Crystalline Solids, 358(2) (2012), 290-302.
10. Finster J, Schulze D and Meisel A, *Characterization of amorphous SiO_x layers with ESCA*. J Surface Science, 162(1-3) (1985), 671-679.
11. Newberg JT, Starr DE, Yamamoto S, Kaya S, Kendelewicz T, Mysak ER, Porsgaard S, Salmeron MB, Brown GE, Nilsson A and Bluhm H, *Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS*. Surface Science, 605(1) (2011), 89-94.
12. Ni M and Ratner BD, *Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques - An XPS and TOF-SIMS study*. Surface and interface analysis : SIA, 40(10) (2008), 1356-1361.
13. Stoch J and Ladecka M, *An XPS study of the KCl surface oxidation in oxygen glow discharge*. J Applied Surface Science, 31(4) (1988), 426-436.

Annexes du Chapitre IV

Annexe IV.1 : Les modèles cinétiques.	253
IV.1.a. Transfert de matière	253
IV.1.b. Equation de Bangham.....	253
IV.1.c. Modèle de diffusion intraparticulaire	253
IV.1.d. Modèle du pseudo-premier ordre.....	254
IV.1.e. Modèle du pseudo-second ordre	254
IV.1.f. Modèle d'Elovich.....	255
Annexe IV.2 : Les modèles thermodynamiques.	255
IV.3.a Modèles de Freundlich.....	255
IV.3.b Modèles de Langmuir	256
IV.3.c Modèles de Redlich-Peterson	258
IV.3.d Modèle de Temkin.....	259
IV.3.e Modèle de Toth.....	259
Annexe IV.3 : Validation des modèles.	260
Annexe IV.4 : Spéciation des différents métaux étudiés (Cd, Co, Cu, Gd, Hg, Nd, Zn).	261
Annexe IV.5 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire.....	264
IV.2.a Modèle de Boyd.....	264
IV.2.b Modèle de Vermeulen	264
Annexe IV.6 : Décomposition des pics d'XPS du silicium, de l'oxygène et du potassium de RRHA-Air après un lavage à l'acide nitrique à 2 mol.L⁻¹.	265
Annexe IV.7 : Tests d'extraction de polluant métalliques et organiques avec les cendres de Soufflet Alimentaire Camargue.	265

Annexe IV.1 : Les modèles cinétiques.

IV.1.a. Transfert de matière

Dans le cas où le processus est principalement régi par le transfert de matière, la vitesse d'adsorption est déterminée à l'aide de l'équation suivante^[1,2,3] :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + wK_L}\right) = \ln\left(\frac{wK_L}{1 + wK_L}\right) - \left(\frac{1 + wK_L}{wK_L}\right)\beta A_e t \quad (1)$$

avec C_0 la concentration initiale du composé adsorbé (en mmol.g⁻¹), w la teneur massique de matériau sorbant (en g.L⁻¹), K_L la constante d'adsorption à l'équilibre (en L.g⁻¹), β le coefficient de transfert de matière (en cm.min⁻¹), A_e l'aire externe de l'adsorbant par unité de volume (en cm⁻¹) et t le temps d'adsorption (en min). K_L est une constante obtenue à partir des constantes de Langmuir : $K_L = L \times Q_{max}$ ^[2].

En traçant ainsi $\ln\left(\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + wK_L}\right) = f(t)$, il est possible de déduire le coefficient de transfert de matière β et donc de conclure quant à la validité de l'hypothèse selon laquelle la cinétique est gérée par le transfert de matière.

IV.1.b. Equation de Bangham

L'équation de Bangham permet de savoir si la diffusion porale est la seule étape déterminante au niveau cinétique. Le modèle peut être représenté de la manière suivante^[2,4] :

$$\log\left[\log\left(\frac{C_0}{C_0 - Q_t w}\right)\right] = \log\left(\frac{k_0 w}{2.303V}\right) + \sigma \log t \quad (2)$$

avec C_0 la quantité initiale de soluté (en mmol.g⁻¹), Q_t la charge au temps t (en mmol.g⁻¹), w la teneur massique de matériau sorbant (en g.L⁻¹), V le volume de solution (en L), t la durée d'adsorption (en min), et k_0 et σ les paramètres de Bangham (en mL.(g.L⁻¹)⁻¹) et sans dimension respectivement. Il est à noter que σ est inférieur à 1.

Si le modèle s'ajuste aux données expérimentales, il est probable que la diffusion porale soit l'étape limitante lors de l'adsorption. Dans le cas contraire, l'étape limitante est soit un autre processus, soit une combinaison de la diffusion porale et d'un autre processus. Ce modèle a été utilisé pour représenter la sorption de métaux sur de la cendre de balle de riz^[5].

IV.1.c. Modèle de diffusion intraparticulaire

Dans le cas d'une adsorption régit par la diffusion intraparticulaire, la vitesse globale est définie par l'équation de Weber-Morris^[2,6] :

$$Q_t = kt^{0.5} + I \quad (3)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g⁻¹), k la constante de vitesse d'adsorption (en mmol.g⁻¹. min^{-0.5}), t la durée d'adsorption (en min) et I une constante qui donne une indication sur l'épaisseur de la couche limite (en mmol.g⁻¹).

Si la courbe obtenue lors du tracé du graphique présente une portion de droite passant par l'origine avant le plateau, le processus d'adsorption est bien régi par la diffusion intraparticulaire. En revanche, si la droite ne passe pas par l'origine ou que deux portions de droite se distinguent avant le plateau, la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante ou alors elle est conjointe à un autre phénomène.

IV.1.d. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre peut s'appliquer lorsque l'étape limitante est l'adsorption du composé sur le site d'adsorption. Dans ce cas, il est supposé que le phénomène est réversible et il faut utiliser l'équation de Lagergren^[2,7,8] :

$$\log(Q - Q_t) = \log Q - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), k_1 la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (en $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et t la durée d'adsorption (en min).

k_1 peut donc être obtenu par traitement de la courbe $\log(Q - Q_t) = f(t)$.

IV.1.e. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre, élaboré par Ho et McKay, permet de déterminer la cinétique d'adsorption d'un composé en prenant en compte la présence de 2 types de sites sur le matériau sorbant ; les sites réactifs, sur lesquels la sorption sera rapide, et les sites moins réactifs, pour lesquels la fixation sera plus lente^[2,8] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q^2} + \frac{1}{Q} t \quad (5)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), k_2 la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (en $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et t la durée d'adsorption (en min).

La vitesse de sorption initiale peut également être obtenue à partir de la constante de vitesse selon l'équation (6)^[9] :

$$h = k_2 Q^2 \quad (6)$$

avec h la vitesse de sorption initiale (en $\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Ce modèle a déjà été plusieurs fois utilisé et validé dans le cas de l'adsorption de métaux sur de la cendre de balle de riz^[2,3,6,10] et est significatif d'un mécanisme de chimisorption^[11].

IV.1.f. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich est basé sur la chimisorption et s'exprime comme suit^[9,12] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = a \exp(-bQ_t) \quad (7)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g⁻¹), a la constante de vitesse d'adsorption initiale (en mmol.g⁻¹.min⁻¹), b la constante d'Elovich (en g.mmol⁻¹) et t la durée d'adsorption (en min).

Il est possible de simplifier cette équation en supposant que $t \gg 1/ab$. Dans ce cas, et lorsque les conditions limites sont $Q = 0$ mmol.g⁻¹ à $t = 0$ min et $Q = Q$ à $t = t$, l'intégration de l'équation précédente donne^[9] :

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (8)$$

Annexe IV.2 : Les modèles thermodynamiques.

IV.3.a Modèles de Freundlich

Parmi les modèles les plus couramment utilisés, on trouve le modèle empirique de Freundlich dont l'équation est^[13,14] :

$$Q = FC^{1/n} \quad (9)$$

avec F une constante de Freundlich qui correspond à l'adsorption totale en L.g⁻¹ et $1/n$ une autre constante qui correspond à l'intensité de l'adsorption hétérogène.

Il est possible de linéariser l'équation de la manière suivante^[13,14] :

$$\log Q = \log F + \frac{1}{n} \log C \quad (10)$$

En traçant $\log(Q) = f(\log(C))$, il est possible de déduire $\frac{1}{n}$ à partir de la pente et $\log(F)$ à partir de l'ordonnée à l'origine. Une pente élevée (n faible) correspond à une énergie d'adsorption faible tandis qu'une pente faible (n élevé) correspond à une énergie d'adsorption élevée. Il est également possible d'écrire l'équation de Freundlich sous la forme^[13,14] :

$$Q = FC^n \quad (11)$$

Dans ce cas, l'interprétation de n doit être ajustée en conséquence.

Ce modèle s'accorde préférentiellement aux isothermes ne disposant pas de plateau défini.

Une modification de cette équation a été apportée par Sheindorf, Rebuhn et Sheintuch^[13,14,15] afin de modéliser une isotherme dans le cas d'une compétition entre N

éléments. Cette équation, appelée modèle SRS, correspond à l'un des modèles de Freundlich modifiés et s'exprime sous la forme suivante :

$$Q_i = F_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{i,j} C_j \right)^{n_i-1} \quad (12)$$

avec a_{ij} le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j , F_i et n_i les constantes de Freundlich de l'espèce i obtenus individuellement à l'aide du modèle de Freundlich simple.

Cette modification a été appliquée avec succès pour l'adsorption de cations et d'anions dans les sols et également pour l'adsorption de composés organiques sur du carbone organique actif^[13].

Il existe également une équation étendue de Freundlich pour les systèmes binaires, élaborée par Fritz *et al.*^[15,16,17,18,19], qui se présente sous la forme :

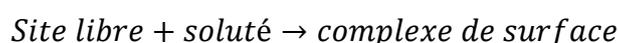
$$Q_1 = \frac{F_1 C_1^{n_1+x_1}}{C_1^{x_1} + y_1 C_2^{z_1}} \quad Q_2 = \frac{F_2 C_2^{n_2+x_2}}{C_2^{x_2} + y_2 C_1^{z_2}} \quad (13)$$

avec F_i et n_i les constantes de Freundlich de l'espèce i obtenus individuellement à l'aide du modèle de Freundlich simple, x_1 , y_1 et z_1 et x_2 , y_2 et z_2 des constantes corrélatives obtenues expérimentalement en milieu binaire en minimisant l'erreur lors de l'analyse par régression non-linéaire^[16].

Cette équation a, entre autre, permis de modéliser de manière convaincante l'adsorption compétitive du cadmium et du nickel sur de la cendre de balle de riz^[19].

IV.3.b Modèles de Langmuir

Un autre des modèles les plus utilisés est celui de Langmuir qui regroupe plusieurs hypothèses réactionnelles à propos des sites d'adsorption. Ces derniers sont supposés être tous identiques et indépendants les uns des autres, et chaque site ne retient qu'une unité de composé sorbable^[13,14,16]. De plus, ce modèle considère que le solide dispose d'une limite d'adsorption en monocouche et engendre donc une isotherme de type 'L' avec plateau ou 'H'^[13,14]. La réaction d'adsorption considérée est donc :



L'équation de Langmuir est^[13,14,15,16,17] :

$$Q = Q_{max} \frac{LC}{1 + LC} \quad (14)$$

avec Q_{max} la quantité maximale de composés adsorbés sur le solide en monocouche (en $mmol.g^{-1}$) et L la constante de Langmuir qui représente l'énergie d'adsorption du composé sur le solide (en $L.mmol^{-1}$).

En linéarisant l'équation précédente:

$$\frac{Q}{C} = Q_{max}L - LQ \quad (15)$$

Ainsi, en traçant $\frac{Q}{C} = f(Q)$, il est possible d'obtenir les valeurs de $-L$ et de $Q_{max}L$ à partir, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Il est possible d'assimiler $Q_{max}L$ au coefficient de distribution K_d lorsque la concentration est suffisamment faible pour justifier cette approximation^[13].

Bien que ce modèle soit largement utilisé, il n'est pas toujours le plus fiable en raison des hypothèses formulées et ne convient que pour des systèmes simples. C'est pour combler ces lacunes qu'un certain nombre de modifications ont été apportées à ce modèle. Dans un premier temps, l'équation a été généralisée afin de pouvoir être appliquée dans le cas de mélanges complexes. Le modèle de Langmuir étendu a la forme suivante pour un mélange de N composés^[13,14,16,17,18,19] :

$$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N L_j C_j} \quad (16)$$

avec $Q_{max,i}$ la quantité maximale du composé i adsorbé sur le solide et L_i la constante de Langmuir qui représente l'énergie d'adsorption du composé i sur le solide (ces constantes sont déterminées individuellement à partir du modèle de Langmuir simple).

Toutefois, comme l'énergie d'adsorption varie en présence de plusieurs composés, ce modèle ne convient pas pour décrire la complexité de la sorption pour des milieux dans lesquels l'adsorption de plusieurs éléments peut rentrer en compétition. Il est alors nécessaire d'introduire un facteur de correction. Ainsi, le modèle de Langmuir étendu et modifié est défini comme^[16,17,18,19] :

$$Q_i = Q_{max,i} \frac{L_i (C_i / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N L_j (C_j / \eta_j)} \quad (17)$$

avec η_i le facteur d'interaction entre le composé i et l'ensemble des autres composés présents en solution, déterminé à partir de la régression des données expérimentales d'un système multi-composés.

En intégrant ce facteur de correction, le modèle permet de s'ajuster d'avantage aux données expérimentales^[16].

IV.3.c Modèles de Redlich-Peterson

Le modèle proposé par Redlich et Peterson combine les modèles de Freundlich et de Langmuir. Cette équation peut être appliquée pour une large gamme de concentration mais également en milieu homogène ou hétérogène^[16,17,19,20,21,22] et s'exprime comme suit :

$$Q = \frac{K_R C}{1 + a_R C^\beta} \quad (18)$$

avec K_R une constante de Redlich-Peterson (en $L.g^{-1}$), a_R une autre constante du modèle (en $(L.mmol^{-1})^{1/\beta}$) et β un exposant compris entre 0 et 1.

Dans ce modèle, le mécanisme d'adsorption est hybride et ne suit pas une adsorption en monocouche idéale. De plus, le rapport $\frac{K_R}{a_R}$ donne la capacité du matériau^[23]. En présence d'une sorption de surface limitée, l'équation correspond à l'isotherme de Langmuir, tandis qu'à forte concentration de soluté, le modèle suit celui de Freundlich^[16,20,21,22].

Il est possible de linéariser l'équation de la manière suivante^[20,21] :

$$\ln \left(K_R \frac{C}{Q} - 1 \right) = \ln a_R + \beta \ln C \quad (19)$$

Il est ainsi possible de résoudre l'équation en maximisant le facteur de corrélation entre les valeurs de Q prédites et les données expérimentales.

Une version étendue du modèle a été élaborée afin d'être appliquée dans le cas d'une adsorption entre N éléments compétiteurs^[16,19] :

$$Q_i = \frac{K_{R,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^N (a_{R,j} C_j^{\beta_j})} \quad (20)$$

avec $K_{R,i}$, $a_{R,j}$ et β_j les constantes de Redlich-Peterson pour les composés considérés, obtenues individuellement à partir du modèle de Redlich-Peterson simple.

Afin d'améliorer encore la validité du modèle, une modification a été apportée en prenant en compte l'impact de chaque soluté sur le soluté considéré^[16,19] :

$$Q_i = \frac{K_{R,i}(C_i/\eta_{R,i})}{1 + \sum_{j=1}^N (a_{R,j}(C_j/\eta_{R,j})^{\beta_j})} \quad (21)$$

avec $\eta_{R,i}$ le paramètre d'interaction entre le composé considéré et les autres composés présents. Ce terme peut être déterminé à partir des données expérimentales en minimisant l'erreur lors de la régression non-linéaire du système considéré.

Cette version modifiée du modèle de Redlich-Peterson permet de mieux refléter la réalité que le modèle non-modifié^[16].

IV.3.d Modèle de Temkin

Un autre modèle répandu est le modèle de Temkin. Ce modèle prend explicitement en compte un facteur d'interaction entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Il s'exprime comme suit^[24,25,26] :

$$Q = B_1 \ln(K_T C) \quad \text{ou} \quad Q = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C \quad (22)$$

avec K_T la constante de liaison maximale à l'équilibre en $L.mol^{-1}$ et B_1 une constante liée à la chaleur d'adsorption ($B_1 = RT/b_T$ avec b_T en $J.mol^{-1}$). Ces constantes sont déterminées respectivement à l'aide de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite $Q=f(\ln C)$.

Cette isotherme se base sur 2 hypothèses^[26] ; la première est que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en fonction du taux de recouvrement à cause des interactions composé adsorbé-adsorbant. La deuxième hypothèse est que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une énergie maximale. Ce modèle est plus souvent utilisé pour l'adsorption de gaz que pour les équilibres liquide-solide^[25].

IV.3.e Modèle de Toth

Le modèle de Toth quant à lui est dérivé de la théorie de potentiel, relative à l'étude des fonctions harmoniques, et est applicable dans le cas d'une adsorption hétérogène. Il suppose une distribution en énergie quasi-gaussienne et la plupart des sites ont une énergie d'adsorption inférieure à l'énergie maximale. L'équation de l'isotherme est la suivante^[17,24] :

$$Q = Q_{max} \frac{C}{[K_{Th} + C^\gamma]^{1/\gamma}} \quad (23)$$

avec K_{Th} la constante de Toth en $(mmol.L^{-1})^\gamma$ et γ une constante sans dimension, généralement inférieure à 1. Ces 2 paramètres sont spécifiques à un couple soluté-adsorbant et plus γ est éloigné de 1, plus le système est hétérogène.

En linéarisant l'équation, il est possible d'en extraire les constantes K_{Th} et γ . l'équation devient ainsi :

$$\ln\left(\frac{Q^\gamma}{Q_{max}^\gamma - Q^\gamma}\right) = \gamma \ln C - \ln K_{Th} \quad (24)$$

Ce modèle a déjà été sélectionné pour représenter l'adsorption de métaux lourds sur des cendres de balle de riz^[24].

Annexe IV.3 : Validation des modèles.

L'utilisation d'un modèle ou d'un autre ne se fait pas de manière arbitraire ou aléatoire. Afin de savoir quel modèle correspond le mieux à un système donné, il est nécessaire de faire appel à des indices statistiques.

Pour les systèmes simples à un seul composé adsorbé, plusieurs indices peuvent être utilisés^[2,15,17] :

Facteur de biais

$$B_F = 10^{(\sum \log_{10}(Q_{calc}/Q_{exp})/d)}$$

Facteur de d'exactitude

$$A_F = 10^{(\sum |\log_{10}(Q_{calc}/Q_{exp})|/d)}$$

Erreur quadratique moyenne

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (Q_{exp} - Q_{calc})^2}{d}}$$

Erreur type de précision

$$SEP = \frac{RMSE}{\sum Q_{exp}/d} \times 100$$

Déviation standard normalisée

$$NSD = \sqrt{\frac{\sum [(Q_{exp} - Q_{calc})/Q_{exp}]^2}{d}} \times 100$$

Déviation normalisée

$$ND = \sum \left| \frac{Q_{exp} - Q_{calc}}{Q_{exp}} \right| \times \frac{100}{d}$$

Khi-carrée

$$\chi^2 = \sum \frac{(Q_{exp} - Q_{calc})^2}{Q_{calc}}$$

avec Q_{exp} et Q_{calc} les valeurs de Q expérimentale et calculée respectivement et d le nombre de données expérimentales.

Dans le cas d'un système à N composés adsorbés, l'erreur relative moyenne peut être utilisée pour estimer la justesse d'un modèle^[17] :

$$ARE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^d \left(1 - \frac{Q_{i,j,calc}}{Q_{i,j,exp}}\right)^2} \times \frac{100}{d} \quad (25)$$

avec N le nombre de composés différents et d le nombre de données expérimentales pour 1 composé.

Lorsqu'il chaque paramètre ne peut pas être ajusté séparément, il devient impossible de leur donner une signification physique et un critère adéquat doit être employé pour discriminer chaque modèle.

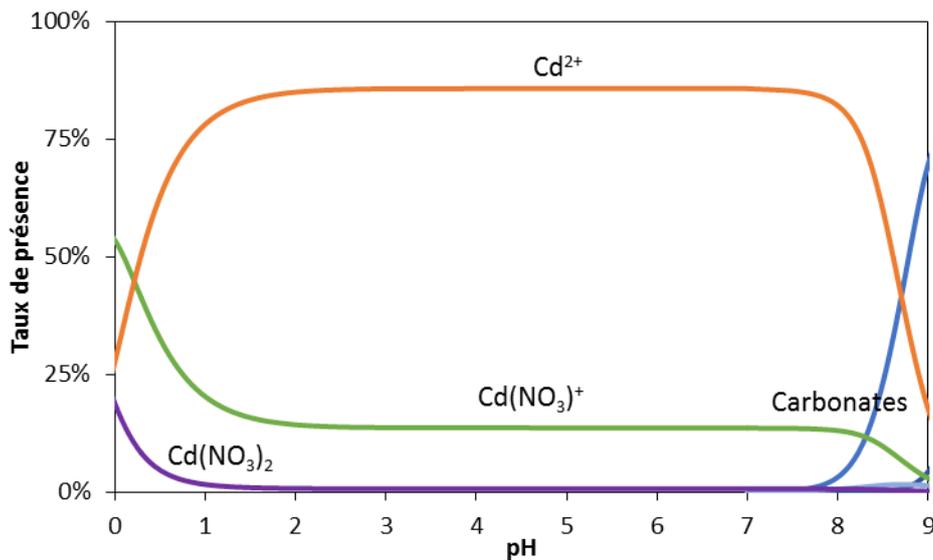
Un critère de sélection du modèle a donc été élaboré^[13] :

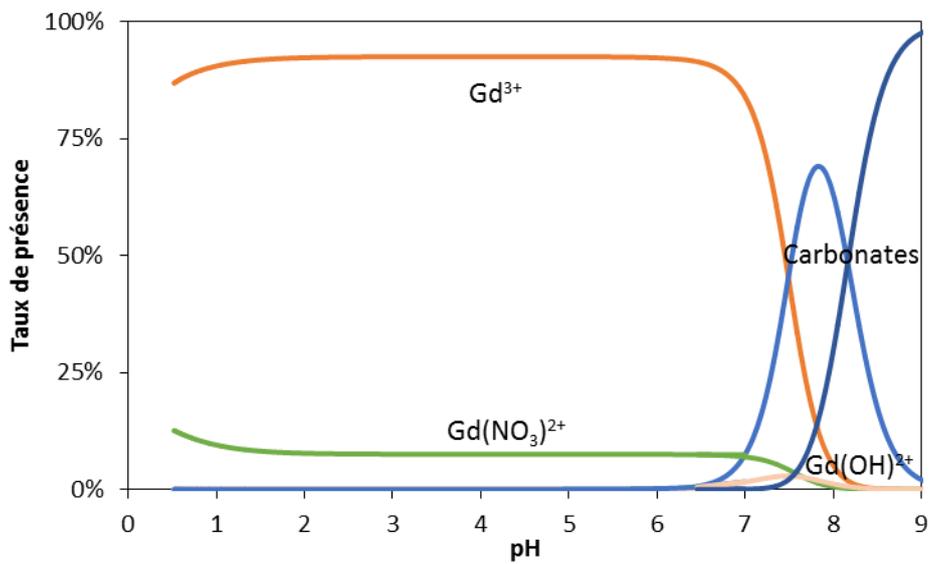
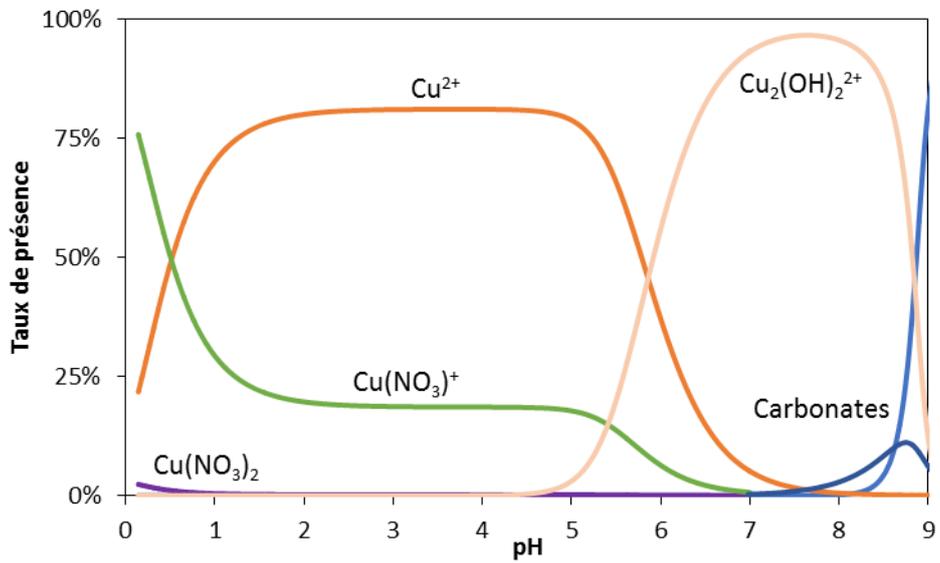
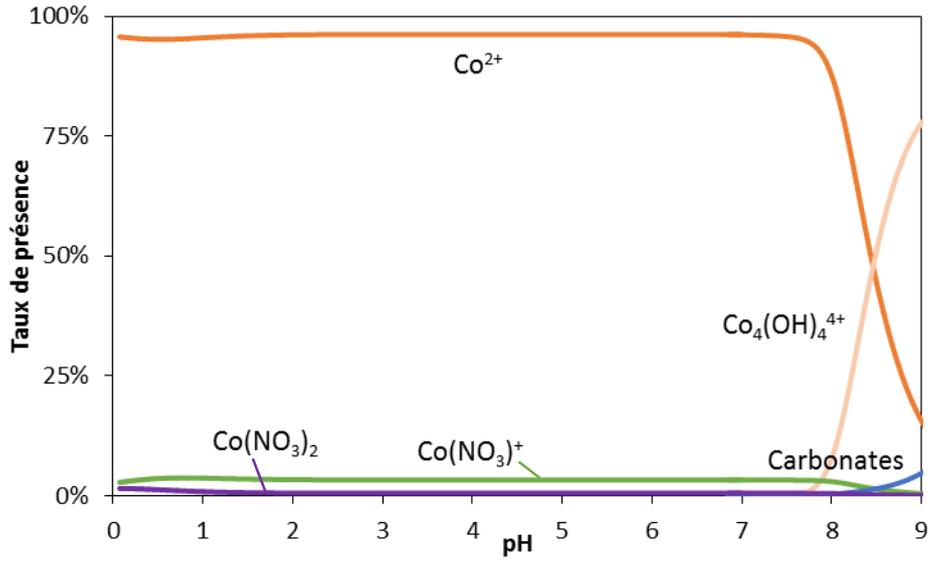
$$MSC = \ln \left(\frac{\sum_{k=1}^R w_k (C_{k,exp} - C_{exp})^2}{\sum_{k=1}^R w_k (C_{k,exp} - C_{k,calc})^2} \right) - \frac{2\lambda}{d} \quad (26)$$

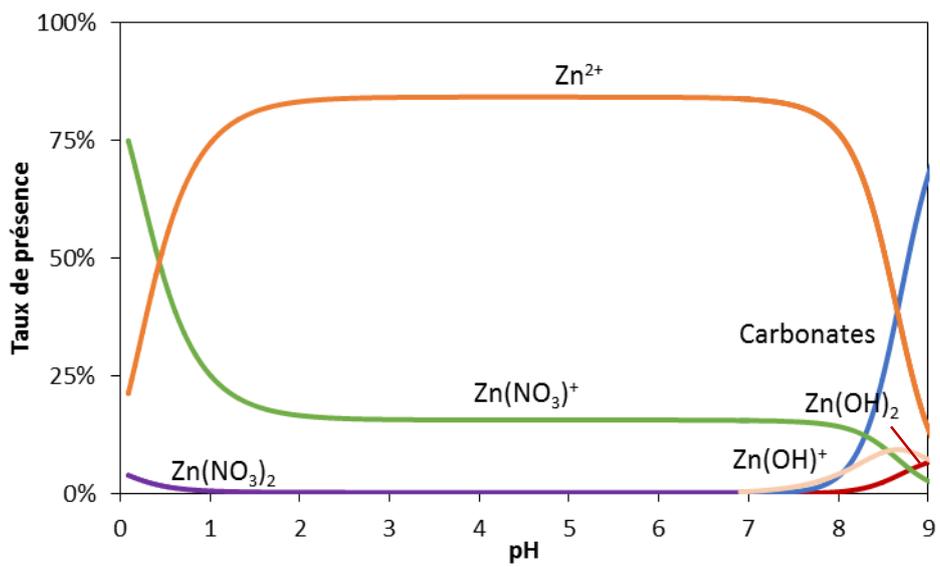
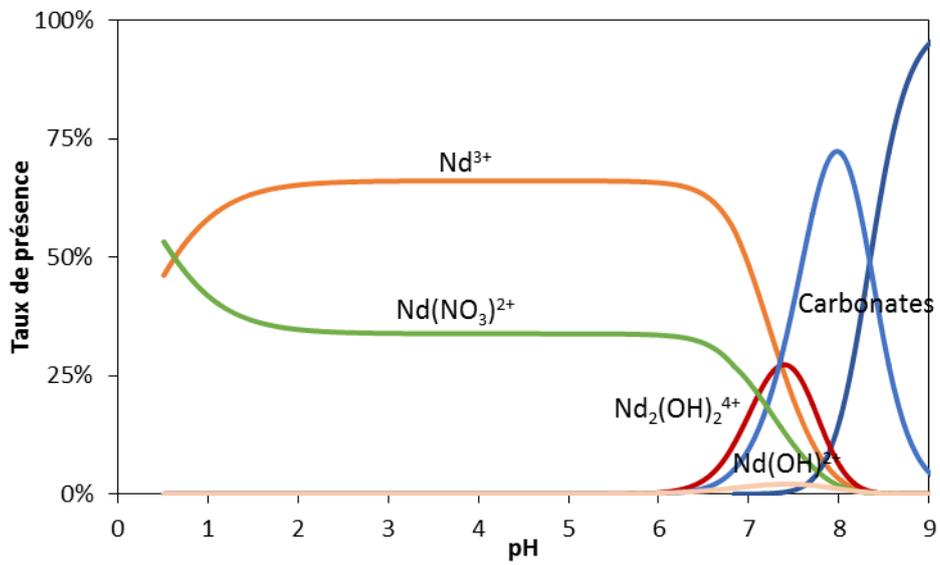
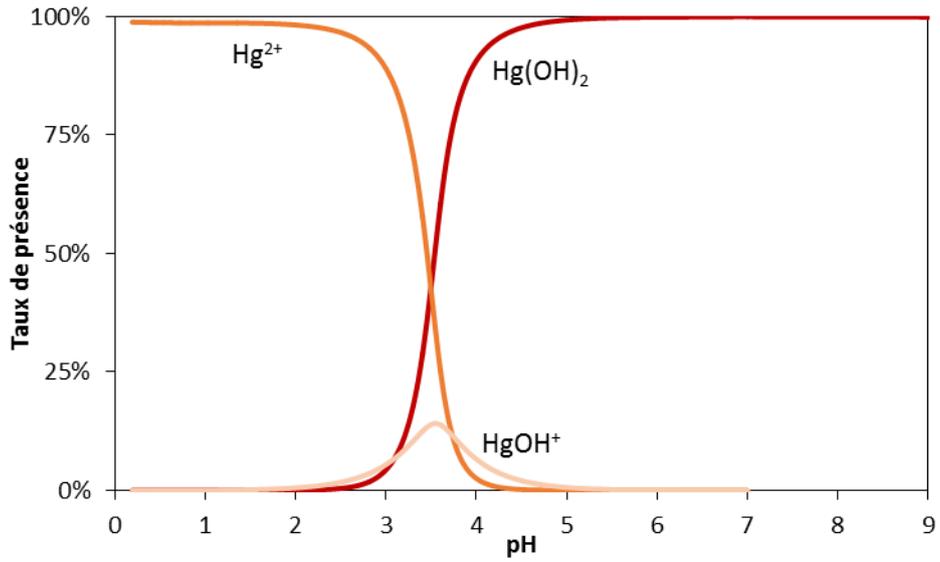
avec $C_{k,exp}$ et $C_{k,calc}$ les concentrations expérimentales et calculées respectivement pour la réplique k , R le nombre de répétitions d'une expérience, C_{exp} la concentration moyenne de l'ensemble des répliques, λ le nombre de paramètres ajustés, d le nombre de points expérimentaux et w_k le facteur de poids si besoin.

Plus la valeur de ce critère est élevée, plus le modèle peut être considéré comme fiable.

Annexe IV.4 : Spéciation des différents métaux étudiés (Cd, Co, Cu, Gd, Hg, Nd, Zn).







Annexe IV.5 : Détermination du coefficient de diffusion intraparticulaire

IV.2.a Modèle de Boyd

En formulant l'hypothèse que la concentration en soluté reste constante durant l'expérience, donc qu'il n'y a aucun phénomène de sorption impliqué, et que les particules adsorbantes sont des sphères poreuses, il est possible d'utiliser le modèle de Boyd pour déterminer le coefficient de diffusion intraparticulaire du soluté^[27,28] :

$$\frac{Q_t}{Q} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_{ip} n^2 \pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (27)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), r_0 le rayon de la particule adsorbante (en m), D_{ip} le coefficient de diffusion intraparticulaire (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s).

Cette équation, suite à quelques approximations^[28,29], peut être exprimée comme suit :

$$\frac{Q_t}{Q} = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D_{ip} t}{\pi}} \quad (28)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), r_0 le rayon de la particule adsorbante (en m), D_{ip} le coefficient de diffusion intraparticulaire (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s).

Toutefois, ce modèle n'est valide qu'aux tous premiers instants de la réaction puisqu'il ne considère aucune variation de concentration ($\frac{Q_t}{Q} < 0,05$) et pour des coefficients de diffusion faibles et/ou des tailles de particules élevées.

IV.2.b Modèle de Vermeulen

Vermeulen *et al.* ont établi une approximation de l'équation (27) qui permet de couvrir l'ensemble de la gamme $0 < \frac{Q_t}{Q} < 1$ et qui s'exprime de la manière suivante^[6,30] :

$$\frac{Q_t}{Q} = \sqrt{1 - \exp\left(\frac{-D_{ip} \pi^2 t}{r_0^2}\right)} \quad (29)$$

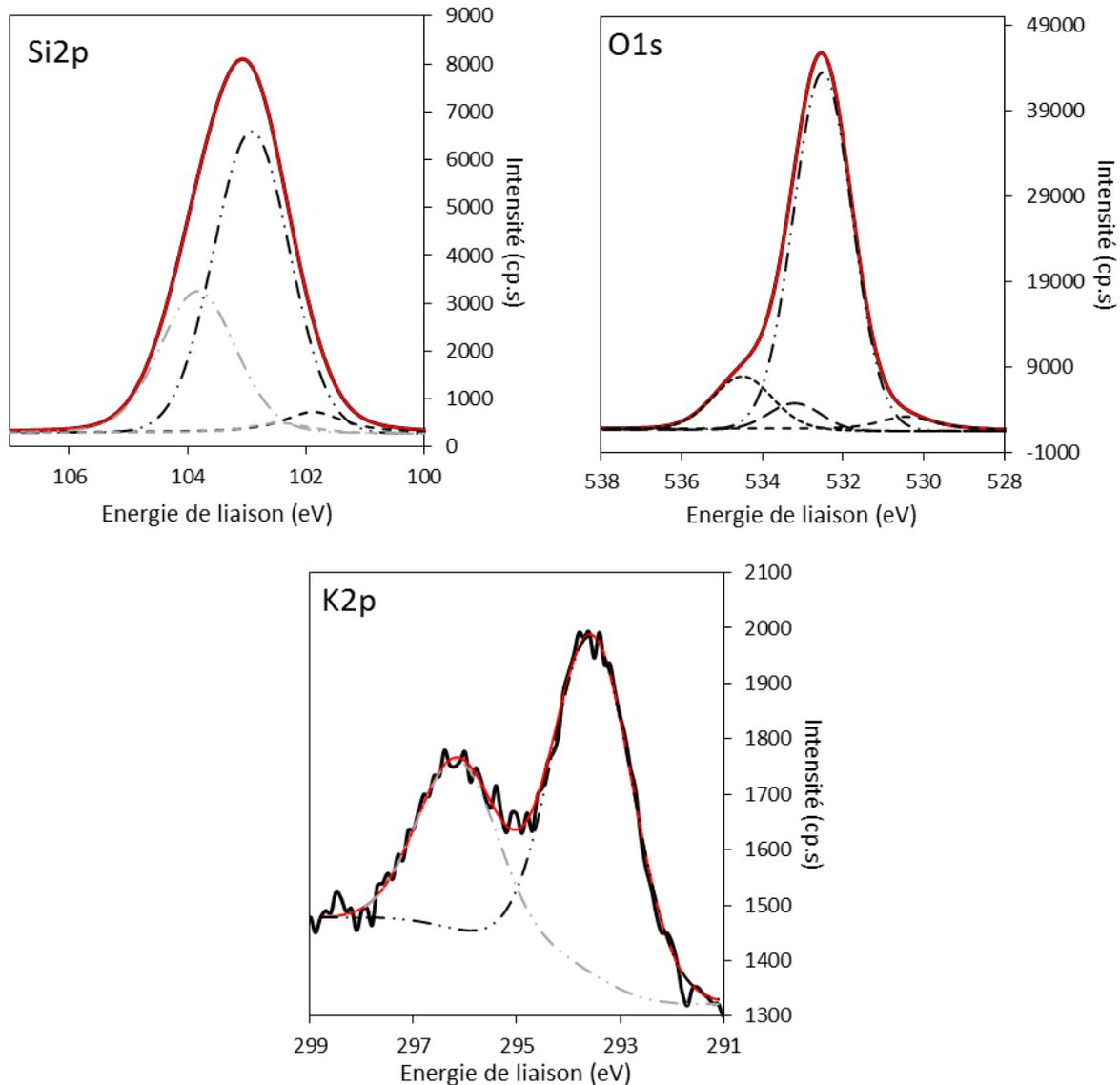
avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), r_0 le rayon de la particule adsorbante (en m), D_{ip} le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s).

qui est équivalent à :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - \left(\frac{Q_t}{Q}\right)^2}\right) = \frac{D_{ip} \pi^2 t}{r_0^2} \quad (30)$$

avec Q_t la charge au temps t (en mmol.g^{-1}), Q la capacité du matériau (en mmol.g^{-1}), r_0 le rayon de la particule adsorbante (en m), D_{ip} le coefficient de diffusion (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t le temps (en s).

Annexe IV.6 : Décomposition des pics d'XPS du silicium, de l'oxygène et du potassium de RRHA-Air après un lavage à l'acide nitrique à 2 mol.L⁻¹.



Annexe IV.7 : Tests d'extraction de polluant métalliques et organiques avec les cendres de Soufflet Alimentaire Camargue.

Les différents résultats de sorption présentés dans la suite de cette annexe sont ceux obtenus avec les cendres issues de la chaudière de Soufflet Alimentaire Camargue. Sont présentés : une étude cinétique (Figure 1) ainsi que les paramètres des différents modèles employés (Tableau 2), une étude de la charge de la cendre pour différents métaux à 24 h (Figure 2), un suivi du relargage d'éléments durant la sorption de nickel (Figure 3) et les spectres d'absorption UV de solutions avant et après sorption du phénol (Figure 4).

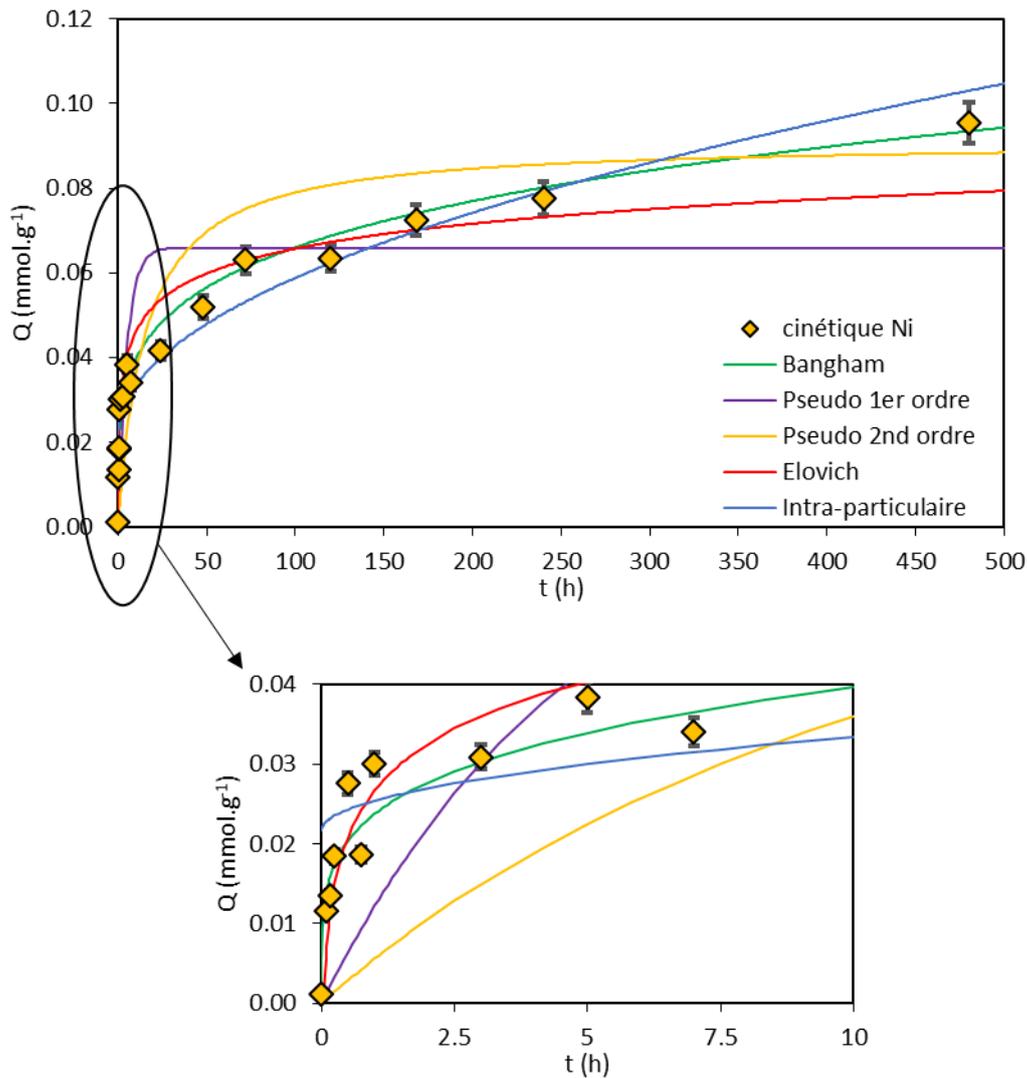


Figure 1 : Cinétiques de sorption du plomb avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de cendres de Soufflet ($S/V = 100\ 000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique. Plusieurs modèles dont les paramètres ont été ajustés aux données expérimentales sont aussi présentés.

Tableau 2 : Paramètres des différents modèles utilisés pour représenter la cinétique de sorption du nickel par les cendres de Soufflet avec $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} de cendres ($S/V = 100\ 000 \text{ m}^{-1}$) et $\text{pH}_i \approx 5$ en régime statique.

Cendres de Soufflet	Bangham		Elovich		Intra-particulaire	
	σ (-)	k_0 ($\text{mL} \cdot (\text{g.L}^{-1})^{-1}$)	a ($\text{mmol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	b ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1}$)	l (mmol.g^{-1})	k ($\text{mmol.g}^{-0.5} \cdot \text{min}^{-1}$)
Ni	0,22	0,00005	0,19	2,01	1,27	0,0281
R^2		0,9492		0,9190		0,9373
χ^2		0,4799		1,1204		1,1367
RMSE		0,2340		0,4053		0,3566

Cendres de Soufflet	Pseudo-premier ordre		Pseudo-second ordre		
	Q (mmol.g^{-1})	k_1 ($\text{mmol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Q (mmol.g^{-1})	k_2 ($\text{mmol.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	h ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Ni	3,87	0,0034	5,34	0,00	0,0058
R^2		0,6911		0,9753	
χ^2		15,8328		59,7998	
RMSE		1,9563		0,8913	

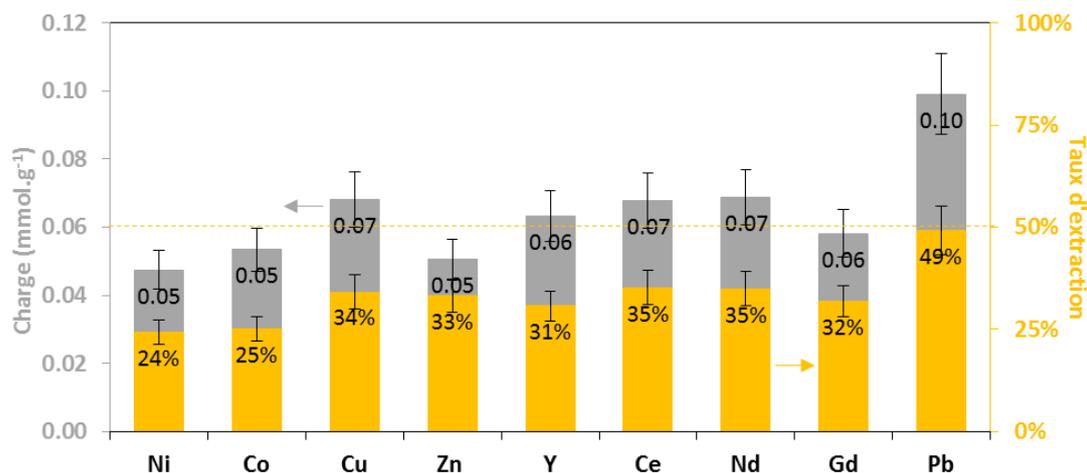


Figure 2 : Charges en métal pour les cendres de Soufflet obtenus lors d'expériences de sorption mono-élémentaires avec $[M(NO_3)_n] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$ pour 10 g.L^{-1} de cendres ($S/V = 100 \text{ 000 m}^{-1}$).

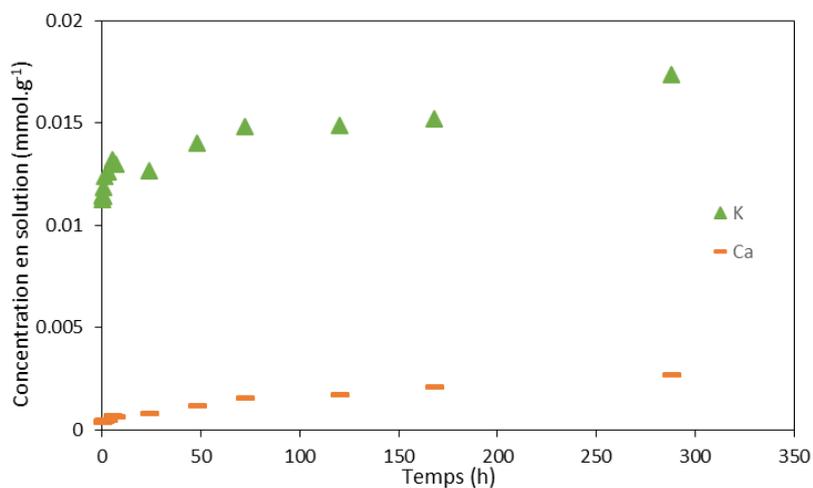


Figure 3 : Suivi du relargage d'éléments durant la sorption du nickel sur les cendres de Soufflet avec $[Ni(NO_3)_2] = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$, 5 g.L^{-1} de cendres ($S/V = 50 \text{ 000 m}^{-1}$) et $pH_i \approx 5$ en régime statique.

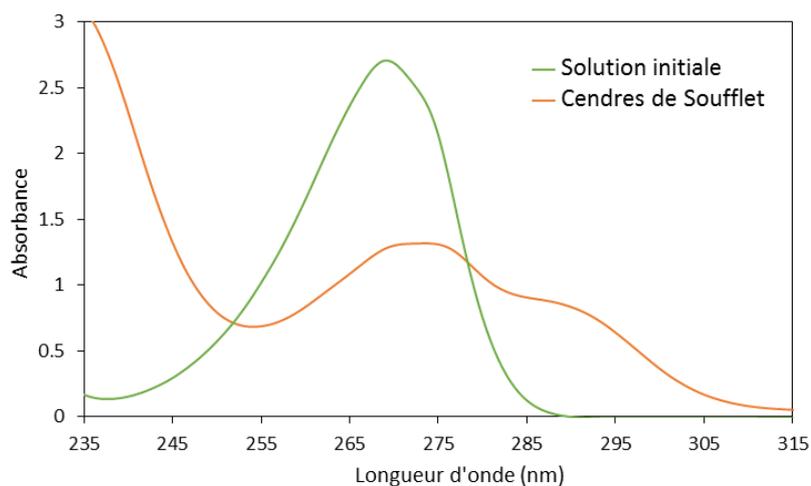


Figure 4 : Spectres d'absorption UV de solutions avant et après extraction du phénol par les cendres de Soufflet. Conditions expérimentales : 100 g.L^{-1} en cendres, 2 mmol.L^{-1} en phénol, agitation pendant 24 h, $pH_i \approx 6$, régime statique.

1. McKay G, Otterburn MS and Sweeney AG, *Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica*. Water Research, 15(3) (1981), 327-331.
2. Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S and Das SK, *The sorption of lead(II) ions on rice husk ash*. Journal of Hazardous Materials, 163(2) (2009), 1254-1264.
3. Wang L-H and Lin C-I, *Adsorption of Lead(II) Ion from Aqueous Solution Using Rice Hull Ash*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(14) (2008), 4891-4897.
4. Aharoni C, Sideman S and Hoffer E, *Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 29(7) (1979), 404-412.
5. Feng Q, Lin Q, Gong F, Sugita S and Shoya M, *Adsorption of lead and mercury by rice husk ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 278(1) (2004), 1-8.
6. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA*. Journal of Hazardous Materials, 134(1) (2006), 257-267.
7. Yuh-Shan H, *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 59(1) (2004), 171-177.
8. Ho YS and McKay G, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochemistry, 34(5) (1999), 451-465.
9. Ho YS and McKay G, *Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat*. Adsorption Science & Technology, 20(8) (2002), 797-815.
10. Lakshmi UR, Srivastava VC, Mall ID and Lataye DH, *Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye*. Journal of Environmental Management, 90(2) (2009), 710-720.
11. Inyang MI, Gao B, Yao Y, Xue Y, Zimmerman A, Mosa A, Pullammanappallil P, Ok YS and Cao X, *A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 46(4) (2016), 406-433.
12. Wu F-C, Tseng R-L and Juang R-S, *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*. Chemical Engineering Journal, 150(2-3) (2009), 366-373.
13. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, Szenknect S, Barthès V and Krimissa M, *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 22(2) (2007), 249-275.
14. Lee CKM and Stenstrom MK (1996). Competitive adsorption of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), University of California.
15. Zhang L, Wei J, Zhao X, Li F, Jiang F, Zhang M and Cheng X, *Competitive adsorption of strontium and cobalt onto tin antimonate*. Chemical Engineering Journal, 285 (2016), 679-689.
16. Girish C, *Various isotherm models for multicomponent adsorption: a review*. International Journal of Civil Engineering and Technology, 8(10) (2017), 80-86.
17. Kumar S, Zafar M, Prajapati JK, Kumar S and Kannepalli S, *Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 185(1) (2011), 287-294.

18. Luo X, Zhang Z, Zhou P, Liu Y, Ma G and Lei Z, *Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions (Cu²⁺/Ni²⁺) onto activated carbon and its mechanisms*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 27 (2015), 164-174.
19. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(1) (2009), 370-379.
20. Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, Hallajisani A and Poorkarimi S, *A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon*. World Journal of Modelling and Simulation, 9(4) (2013), 243-254.
21. Wu F-C, Liu B-L, Wu K-T and Tseng R-L, *A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes*. Chemical Engineering Journal, 162(1) (2010), 21-27.
22. Belhachemi M and Addoun F, *Adsorption of congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium*. Desalination and Water Treatment, 37(1-3) (2012), 122-129.
23. Belhachemi M and Addoun F, *Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons*. Applied Water Science, 1(3) (2011), 111-117.
24. Srivastava VC, Mall ID and Mishra IM, *Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA)*. Chemical Engineering Journal, 132(1) (2007), 267-278.
25. Foo KY and Hameed BH, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 156(1) (2010), 2-10.
26. Mane VS, Deo Mall I and Chandra Srivastava V, *Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash*. Journal of Environmental Management, 84(4) (2007), 390-400.
27. Boyd G, Adamson A and Myers Jr L, *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics I*. Journal of the American Chemical Society, 69(11) (1947), 2836-2848.
28. Simonin J-P and Bouté J, *Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, 15(1) (2016), 161-173.
29. Crank J (1975). The mathematics of diffusion, 414 p, Oxford University Press, New York.
30. Vermeulen T, *Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion*. Industrial & Engineering Chemistry, 45(8) (1953), 1664-1670.

Résumé

Le riz est la deuxième céréale la plus produite au monde et est notamment cultivé en Camargue. La balle de riz, qui constitue la coquille protectrice qui entoure le grain de riz durant sa croissance, est composée en partie de silice et de biopolymères organiques et représente environ 20 % de la masse de la céréale juste après récolte. Lorsque cette balle de riz est traitée thermiquement, la cendre présente des propriétés intéressantes pour le traitement de l'eau.

Durant ces travaux de thèse, huit matériaux différents ont été élaborés par traitements chimiques et/ou thermiques sous air ou sous argon à partir de balle de riz de Camargue. La caractérisation poussée de ces cendres a permis de mettre en évidence qu'un prétraitement chimique permet de retirer les impuretés de la balle. Lorsque ces impuretés sont retirées, les matériaux obtenus présentent une surface spécifique de quelques centaines de m² après traitement thermique et sont soit composés de silice dense et sous forme de nanobilles, soit d'un mélange silice/carbone selon le gaz utilisé. Lorsque les impuretés sont conservées, la silice a tendance à fritter ce qui entraîne une perte de surface spécifique et cette silice ne possède pas la même structure que la silice obtenue à partir de la balle prétraitée chimiquement. Ces résultats ont aussi montré qu'en pyrolysant la balle de riz au lieu de la calciner, une partie importante du carbone organique est convertie en carbone turbostratique,

Il s'est avéré que les matériaux les plus efficaces pour la rétention de métaux sont ceux préparés sans prétraitement chimique et donc ceux incluant encore les impuretés initiales. Les capacités de sorption de ces matériaux pour les métaux sont de 0,15 mmol.g⁻¹ pour la cendre silicique et de 0,33 mmol.g⁻¹ pour la cendre composite à 24 h de temps de contact. Le processus de sorption supposé est une « diffusion porale réactive » durant laquelle une phase de silicates obstruant certains pores est solubilisée puis les espèces dissoutes reprécipitent localement en intégrant les métaux à extraire, permettant ainsi la réalisation d'un échange ionique entre les cations métalliques de la solution et les alcalins et alcalino-terreux du solide. La capacité observée pour le phénol est quant à elle de 0,16 mmol.g⁻¹ pour la cendre composite. Ces travaux ont ainsi permis de mettre en évidence que la cendre de balle de riz, peut être utilisée comme matériau sorbant dans le domaine du traitement de l'eau, et ce pour la sorption de cations métalliques et/ou de composés organiques.

Mots-clés : cendre de balle de riz, traitement de l'eau, matériau sorbant, métaux lourds, polluants organiques.

Abstract

Rice is the second most produced cereal worldwide and is also produced in Camargue. The rice husk, which is the protective part surrounding the rice grain during its growing, is composed of silica and organic biopolymers and represents 20 % of the total mass of the cereal immediately after the harvest. When this rice husk is thermally treated, the resulting ashes show promising properties in wastewater treatment.

During this thesis, eight different materials have been elaborated with chemical and/or thermal treatments under air or argon atmosphere. The characterization of these materials has shown that an acidic pretreatment of rice husk removed its impurities. When those impurities are removed, resulting materials show a large specific surface area (several hundred of m².g⁻¹) after thermal treatment and either consist of dense silica and silica nanoparticles or a silica/carbon mix depending to the used gas. When impurities are kept, the silica sinters which leads to a decrease of the specific surface area. In that case, the silica presents a different structure from the one obtained from the chemically pretreated rice husk. The results also show that the thermal treatment under argon allow the formation of turbostratic carbon.

It has been found that the most efficient materials for the metals extraction are those who are prepared without chemical pre-treatment. Sorption capacities of metals for these materials are 0.15 mmol.g⁻¹ for the siliceous ash and 0.33 mmol.g⁻¹ for the composite material after 24 h of contact time. To explain these results, a "reactive poral diffusion" process is proposed. Such process occurs as follow: a silicate phase sealing some pores is dissolved, the dissolved species precipitate integrating the metals and lead to an ionic exchange. This exchange occurs between the metal cations from the solution and the alkali and alkaline earth elements from the solid. The capacity for phenol was 0.16 mmol.g⁻¹ with the composite ash. These experiments show that rice husk ash can be used as sorbants materials for wastewater treatment, in both cases for metallic or/and organic pollution.

Key words: rice husk ash, wastewater treatment, sorbant material, heavy metals, organics pollutants.