



**HAL**  
open science

# Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif

Mohamed Zarrouki

► **To cite this version:**

Mohamed Zarrouki. Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. NNT : 1990INPG4201 . tel-00845070

**HAL Id: tel-00845070**

**<https://theses.hal.science/tel-00845070>**

Submitted on 16 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

Présentée par

**Mohamed ZARROUKI**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE DE L'ADSORPTION DANS UN SYSTEME LIQUIDE-SOLIDE :  
SOLUTION D'ION DICYANOAUATE-CHARBON ACTIF**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 29 Novembre 1990

**COMPOSITION du JURY :**

<b>Monsieur</b>	<b>J. ROUQUEROL</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>A. BENHASSAINE J.L. GINOUX</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Messieurs</b>	<b>BERNACHE-ASSOLANT M. SOUSTELLE G. THOMAS</b>	<b>Examineurs</b>



**THESE**

Présentée par

**Mohamed ZARROUKI**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE DE L'ADSORPTION DANS UN SYSTEME LIQUIDE-SOLIDE :  
SOLUTION D'ION DICYANOAUATE-CHARBON ACTIF**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 29 Novembre 1990

***COMPOSITION du JURY :***

<b>Monsieur</b>	<b>J. ROUQUEROL</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	<b>A. BENHASSAINE J.L. GINOX</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Messieurs</b>	<b>BERNACHE-ASSOLANT M. SOUSTELLE G. THOMAS</b>	<b>Examineurs</b>

Thèse préparée au département de Chimie - Physique des Processus Industriels



# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur délégué	:	M. Michel DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation	:	M. Jean CHEVALIER
Directeur de la recherche	:	M. François MUDRY
Secrétaire général	:	M. Jean-Claude PIATEK

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Economie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Matériaux
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

## DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

## MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Chimie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

## PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMET	Roland	Stratégie du Développement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURIOT	Dominique	Matériaux
MM.	GUY	Bernard	Géologie
	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

## PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)



# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut  
Monsieur Georges LESPINARD

## PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOUME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYO T	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean .....		30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. ..		30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles .....		30/09/1991

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME  
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

**CHERCHEURS DU C.N.R.S.**

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUDIER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE  
( DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE )

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
---------------	---	---

<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
---------------	-------	--------

<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
---------------	--	--

<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
---------------	------	-------

<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
----------------	---------	---------

<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
----------------	--	--

Laboratoire extérieurs :

<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves
-----------------	--	--------------------------------------

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

*Ce travail a été réalisé au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je remercie Monsieur le Professeur M. Soustelle, Directeur de ce Département, pour m'avoir permis d'effectuer ce travail et pour l'intérêt qu'il lui a porté.*

*Monsieur G. Thomas a assuré la direction de cette thèse avec dynamisme. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'aide et les conseils avisés qu'il m'a toujours prodigués.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur J. Rouquerol du C.N.R.S. de Marseille pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur A. Benhassaine de l'Ecole des Mines d'Alès et Monsieur J.L. Ginoux de l'I.N.P.G. qui ont voulu examiner le mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur D. Bernache-Assolant de l'Université de Dijon pour s'être intéressé à ce travail et pour sa participation au jury.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres du personnel du Département pour leur gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.*

*Que Mademoiselle N. Berne qui a exécuté la frappe du manuscrit, trouve ici toute ma reconnaissance.*

*A ma famille,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# SOMMAIRE

	page
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>5</b>
I.1. Etat naturel de l'or	5
I.2. Dissolution de l'or	5
I.3. Propriétés de l'ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	6
I.4. Mécanisme d'adsorption	8
I.5. Conclusion	11
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>13</b>
II.1. pHmétrie	13
II.2. Titrimétrie	13
II.3. Potentiométrie	14
II.4. Potentiel électrocinétique	14
II.5. Calorimétrie	16
II.6. Spectrographie U.V	16
II.7. Spectrométrie d'adsorption atomique	17
II.8. Chromatographie ionique	19
II.9. Mesure des surfaces spécifiques	19
II.10. Porosimétrie au mercure	21
II.11. Diffraction des rayons X	21

II.12. Fluorescence X	22
II.13. Microscopie électronique à balayage M.E.B.	22
II.14. Spectrophotométrie infrarouge	22
II.15. Analyse de surface par thermodésorption	23
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CHARBONS</b>	<b>25</b>
Introduction	25
III.1. Caractérisation microstructurale	27
III.1.1. Mesure de la surface spécifique BET	27
III.1.2. Etude de la porosité	25
III.1.3. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77°K sur charbons actif	28
III.1.4. Morphologie	33
III.2. Caractérisation physico-chimique	35
III.2.1. Analyse chimique	35
III.2.2. Etude des propriétés acido-basiques et rédox	37
III.2.2.1. pHmétrie	37
III.2.2.2. Titrimétrie	43
III.2.2.3. Analyse par fluorescence x, microscopie électronique et zétamétrie	47
III.2.2.3.1. <i>Analyse par fluorescence X et microscopie électronique</i>	48
III.2.2.3.2. <i>Etude du potentiel zéta</i>	50
III.2.2.4. Potentiométrie	52
III.3. Adsorption	58
III.4. Etude de thermodésorption (TD)	59

III.4.1. Spectres de thermodésorption (TD) des charbons bruts	59
III.4.2. Spectres de thermodésorption des charbons après mise en contact avec de l'eau, ou une solution de $\text{Na}^+, \text{CN}^-$ , ou une solution de $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$	63
III.4.2.1. Spectres de thermodésorption des charbons après mise en contact avec l'eau	64
III.4.2.2. Spectres de thermodésorption des charbons après mise en contact avec une solution de $\text{Na}^+, \text{CN}^-$	64
III.4.2.2.1. <i>Charbon MERCK</i>	64
III.4.2.2.2. <i>Charbon NORIT</i>	65
III.4.2.3. Spectres de thermodésorption des charbons après mise en contact avec une solution de $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$	66
III.4.2.3.1 <i>Charbon MERCK</i>	66
III.4.2.3.2 <i>Charbon NORIT</i>	67
Conclusion	69

## CHAPITRE IV : ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUATE 71

IV.1. Protocole opératoire	71
IV.2. Isotherme de LANGMUIR	73
IV.3. Isotherme de FREUNDLICH	76
IV.4. Isotherme de TEMKIN	78
IV.5. Equation de FOWLER GUGGENHEIM	79
IV.6. Equation de KISELEV	81
IV.7. Equation de HILL et DE BOER	82

IV.8. Influence de la température	87
IV.9. Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption	90
IV.10. Etude calorimétrique	93
IV.11. Conclusion	96

## CHAPITRE V : INFLUENCE DES ELEMENTS ETRANGERS 97

### ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DU CHARBON

### SUR L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUATE

V.1. Produits utilisés	97
V.2. Isothermes d'adsorption de différents complexes métalliques purs	97
V.3. Comparaison de l'adsorption de l'or à partir de solutions aqueuses de $\text{AuCl}_4^-$ et $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	106
V.4. Influence des éléments étrangers sur la coadsorption	106
V.4.1. Ajouts de composés minéraux	106
V.4.1.1. Influence de l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	106
V.4.1.2. Influence des ions $\text{CN}^-$	108
V.4.1.3. Influence de l'ion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	108
V.4.1.4. Influence de l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	108
V.4.1.5. Influence de la nature du cation	110
V.4.1.6. Influence de la nature de l'anion	110
V.4.1.7. Influence de la concentration en calcium	114
V.4.2. Ajouts de composés organiques	121
V.4.2.1. Influence de l'alcool éthylique	121
V.4.2.2. Influence de l'amyle xanthate de potassium	121
V.5. Influence de la nature et de la pression du gaz	123
V.6. Influence du traitement thermique	126

V.6.1. Influence de la température	126
V.6.1.1. A pression d'oxygène constante	126
V.6.1.2. A pression de CO <sub>2</sub> constante	131
V.6.1.3. Sous vide	131
V.6.2. Influence de la pression du gaz	131
V.6.3. Influence de la durée du traitement	139
V.7. Conclusion	139

## CHAPITRE VI : ETUDE CINETIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUATE 141

VI.1. Les paramètres du système	141
VI.1.1. Paramètres liés au solide	141
VI.1.2. Paramètres liés à la solution	141
VI.1.3. Paramètres liés à la suspension	141
VI.2. Paramètres physiques	142
VI.2.1. Influence de la vitesse et du mode d'agitation	143
VI.2.2. Influence de la dimension des particules	143
VI.2.3. Influence du rapport solide-liquide	146
VI.3. Paramètres chimiques	150
VI.3.1. Influence de la concentration initiale	150
VI.3.2. Influence de la température	150
VI.3.3. Représentation des résultats par diagramme isochrone	153
VI.4. Influence des éléments étrangers	154
VI.4.1. Influence de la nature des gaz	154
VI.4.2. Influence de l'ion Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	154
VI.4.3. Influence des électrolytes	154

VI.4.4. Influence de l'alcool éthylique	157
VI.5. Etude comparative de la cinétique d'adsorption des différents complexes métalliques pur	158
VI.6. Modèle cinétique d'adsorption	159
VI.6.1. Hypothèses et formulation	159
VI.6.2. Détermination de la loi cinétique	160
VI.6.2.1. <i>Expression des vitesses</i>	160
VI.6.2.2. <i>Equation de bilan de matière</i>	161
VI.6.2.3. <i>Résolution</i>	162
VI.6.2.3.1. <i>C<sub>i</sub> est faible</i>	163
VI.6.2.3.2. <i>C<sub>i</sub> est grand</i>	164
VI.7. Interprétation des variations des paramètres cinétiques	166
VI.7.1. Influence de la concentration initiale	166
VI.7.2. Influence de la vitesse d'agitation $\omega$	167
VI.7.3. Influence du rapport R	167
VI.7.4. Influence de la dimension L des grains	168
VI.7.5. Influence de la température	168
VI.7.6. Influence d'éléments étrangers	168
VI.7.6.1. Influence de PO <sub>2</sub> et PCO <sub>2</sub>	168
VI.7.6.2. Influence de l'ion Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	169
VI.7.6.3. Influence de l'alcool éthylique	169
VI.8. Conclusion	169

**CHAPITRE VII : ETUDE DE LA DESORPTION DE  
L'ION DICYANOAUATE** 171

**CONCLUSION** 175

**ANNEXES**

**177**

**BIBLIOGRAPHIE**

**201**



## INTRODUCTION

Le principe de la récupération des métaux précieux par le charbon actif repose sur les propriétés de sorption marquées des matières carbonées activées vis à vis des complexes cyanurés de ces métaux en solution.

L'utilisation effective des charbons actifs comme adsorbant dans cette application est relativement récente. Elle est due en grande partie à la mise au point d'un procédé de désorption [99] vers 1950 permettant leur recyclage, au lieu du grillage qui était effectué au début du siècle.

Depuis cette découverte, plusieurs procédés fondés sur l'utilisation des charbons actifs ont été développés. Parmi eux, le plus couramment utilisé dans l'industrie de traitement des minerais est le procédé "carbon in pulp" (C.I.P.) : après broyage suivi d'une éventuelle flottation, et de l'étape de cyanuration, la pulpe de minerai est mélangée avec le charbon dans une série de réacteurs agités. Le charbon est amené en contact avec la pulpe par un système à contre courant. A la fin de la mise en contact avec la suspension un criblage permet de séparer la pulpe de minerai stérile du charbon chargé en métal. Ce procédé présente l'avantage par rapport au procédé conventionnel de cyanuration-précipitation par la poudre de zinc, d'éviter des étapes de séparation solide-liquide (filtration-clarification) et de désaération, qui sont des étapes délicates et coûteuses. Il est particulièrement adapté au cas de minerais qu'on peut difficilement filtrer ou décanter.

Notre travail a pour objectif de mieux comprendre les interactions entre charbon actif et solutions de métaux précieux.

Vu l'importance économique particulière de l'or, nous avons choisi d'étudier les interactions entre une solution aqueuse d'ion dicyanoaurate et un charbon actif utilisé soit au laboratoire ou dans l'industrie dans le procédé C.I.P..

Nous étudierons les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'un de ces systèmes-modèles dans le but de comprendre les mécanismes fondamentaux de l'adsorption d'un ion sur une surface microporeuse, et d'essayer de proposer un moyen pour améliorer la capacité d'adsorption d'un charbon actif.

Les phénomènes d'adsorption sont tributaires de nombreux paramètres. Ainsi l'adsorption de l'ion dicyanoaurate dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant d'une part et de la solution d'autre part.

Nous entamerons notre étude par une revue bibliographique qui fera l'objet du chapitre I. Cette revue permettra d'avoir un aperçu sur les différentes recherches concernant la récupération de l'or par adsorption sur des charbons actifs.

Le chapitre II expose les différentes techniques expérimentales qui seront utilisées dans ce travail. Elles permettent d'une part de caractériser la phase liquide et d'autre part la phase solide.

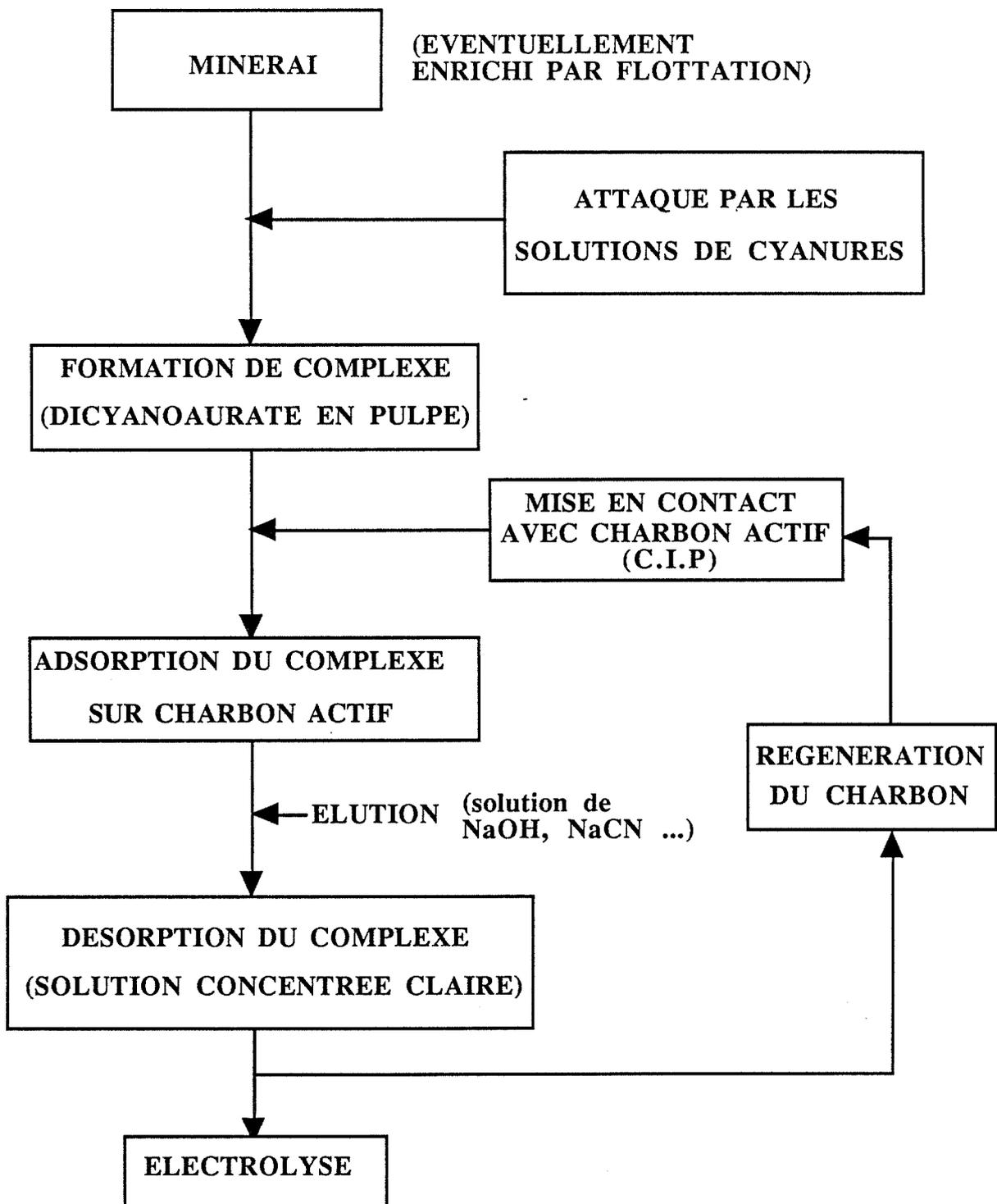
Dans le chapitre III, nous proposons de faire une étude de caractérisation des interactions entre un charbon actif et une solution par différentes techniques expérimentales : La pHmétrie, la titrimétrie, la fluorescence X, la micrographie électronique, la zétamétrie, la potentiométrie et la thermodesorption. Ces différentes techniques nous permettront de préciser et de suivre l'évolution de certains facteurs qui agissent sur le système, d'avoir des renseignements sur la nature des groupements fonctionnels existant à la surface du solide et la forme sous laquelle l'or est susceptible de se fixer en surface. Ces groupements constituent les sites d'adsorption des complexes métalliques .

Le chapitre IV sera consacré à l'étude thermodynamique de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur charbon actif NORIT. A l'issue de cette étude nous essayerons d'interpréter nos résultats à l'aide de différentes approches théoriques, de déterminer la nature des interactions entre molécules et les énergies mises en jeu au moyen des isothermes d'adsorption et par la calorimétrie dans le domaine où le degré de recouvrement est très faible.

Dans les minerais, l'or est souvent accompagné d'autres métaux. Après complexation par les ions  $\text{CN}^-$ , ces métaux sont dissous et peuvent s'adsorber en même temps que les ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Cette coadsorption peut se traduire par une diminution de la quantité d'or adsorbée. Aussi, dans le chapitre V, nous étudierons la sélectivité du charbon vis à vis de ces métaux et leur influence sur la quantité de complexe  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  fixé à la surface. De même, l'influence de certains produits organiques et de cations alcalins ou alcalino-terreux sera examinée. Puis nous rechercherons une méthode pour agir sur la nature des sites et leur répartition, afin d'améliorer les capacités d'adsorption du solide.

Dans le chapitre VI, nous étudierons l'influence de divers paramètres physico-chimiques : la température, la concentration initiale en complexe, les conditions hydrodynamiques comme la vitesse d'agitation et le rapport solide/liquide, la nature des substances étrangères et la nature des gaz en contact avec le système sur la cinétique afin de mieux préciser les conditions susceptibles d'agir sur le système. Puis, nous tenterons d'expliquer nos résultats cinétiques à l'aide d'un modèle de transfert externe.

Enfin, nous compléterons notre travail par une étude succincte sur la désorption de l'ion dicyanoaurate de la surface du charbon, exposée dans le chapitre VII.



Exemple de flow sheet de traitement de minerai



# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. - Etat naturel de l'or

Dans la nature l'or existe à l'état natif, il est soit incrusté sous forme de paillettes dans les roches, soit disséminé parmi les graviers aurifères, soit sous forme de pépites isolées. Il est souvent allié à l'argent et forme dans la plupart des cas des gisements autonomes.

Du point de vue minéralogique, l'or est disséminé dans une gangue de quartz filonien (or libre) ou associé à d'autres substances métalliques, dans ce cas il est soit visible ou submicroscopique, soit dissimulé dans le réseau des substances telles que : le mispickel, la chalcopyrite, les pyrrhotines et les stibines. Certains auteurs pensent qu'il pourrait en fait constituer une solution solide à l'intérieur des sulfures [1].

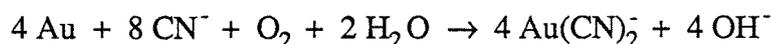
Les tellurures à l'état naturel constituent aussi des porteurs d'or d'une grande importance économique, ils contiennent souvent de l'argent et parfois du mercure accompagné d'or natif (minéralisation volcanique du tertiaire ou précambrienne) [2].

### I.2. - Dissolution de l'or

La dissolution de l'or par des solutions alcalines de cyanures est connue depuis longtemps. Signalée par SCHELLE dès 1788 [3], elle est appliquée industriellement par MC ARTHUR et FORREST [4] à partir de 1889.

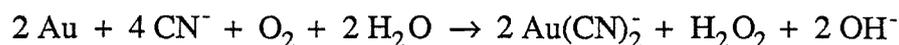
L'action des cyanures sur l'or en présence d'oxygène qui intervient comme oxydant [5], conduit à la formation d'un complexe.

Le mécanisme de dissolution a été d'abord proposé par ELSNER [6] :

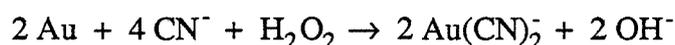


Quelques années plus tard BODLAENDER [7] et d'autres auteurs [8-9] démontrent que ce mécanisme se déroule en deux étapes avec formation d'eau oxygénée, agent oxydant favorisant la formation du complexe cyanuré. Cependant, une concentration élevée en eau oxygénée entraîne la passivation de la surface du métal [10].

*Etape 1 :*



*Etape 2 :*



Ces équations montrent que le maintien des conditions oxydantes est nécessaire pour une meilleure dissolution, l'alcalinité de la solution doit être maintenue à  $\text{pH} > 10$  pour éviter la transformation des ions  $\text{CN}^-$  en  $\text{HCN}$  à des  $\text{pH}$  inférieurs. La solubilité maximale de l'or métallique correspondrait à une concentration en ions  $\text{CN}^-$  de 0,25 % en poids [11], ce qui empêcherait partiellement la dissolution de métaux communs.

Comme toutes les réactions solide-liquide, la dissolution de l'or par les cyanures se déroule en cinq étapes :

- transport des réactifs jusqu'à l'interface solide-liquide,
- adsorption à la surface,
- réaction de surface,
- désorption du soluté,
- transport du soluté de la surface vers la solution.

### **I.3. - Propriétés de l'ion $\text{Au}(\text{CN})_2^-$**

Les ions dicyanoaurates sont obtenus par action des ions  $\text{CN}^-$  sur l'or métallique, ils sont plus stables que les ions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  [12].

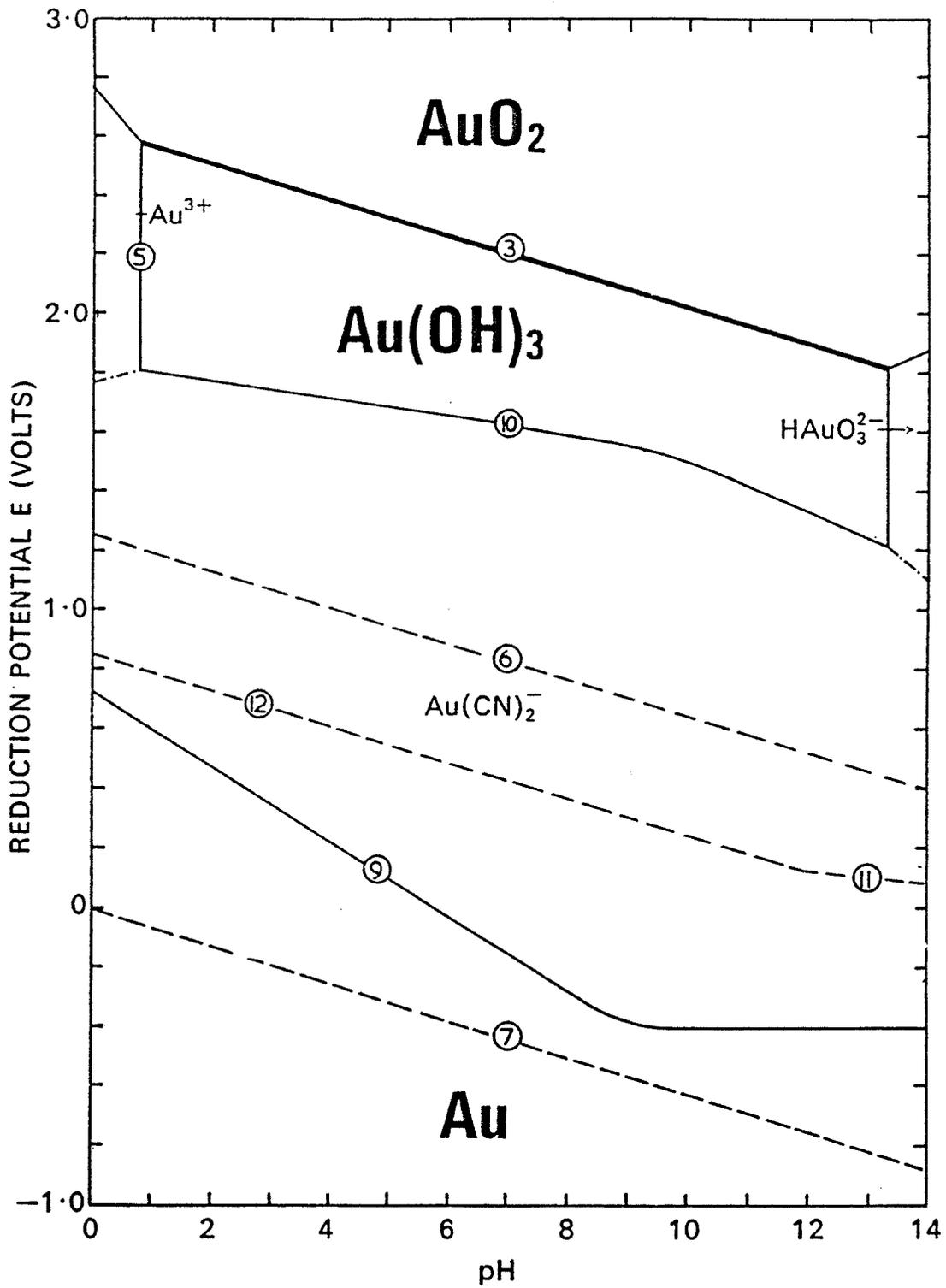


Figure I.1 : Diagramme potentiel-pH pour le système Au-H<sub>2</sub>O-CN<sup>-</sup> à 25°C  
 concentration des espèces solubles : Au = 10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>  
 [CN<sup>-</sup>]<sub>tot</sub> = 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 atm (d'après FUNKELSTEIN [18])

Le dicyanoaurate de potassium  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  a une solubilité dans l'eau plus élevée à chaud qu'à froid ; il est dissocié à chaud dans les acides avec formation de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [13], il reste stable jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ . A température élevée, il se décompose en cyanogène  $\text{C}_2\text{N}_2$  [14].

Le dicyanoaurate de sodium  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$  est préparé dans les mêmes conditions que  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ . LEINDBOM [13] l'a préparé par double décomposition du sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et du dicyanoaurate de baryum  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  en solution aqueuse. Ses propriétés sont voisines de celles du dicyanoaurate de potassium.

La formation de l'ion dicyanoaurate peut être décrite par la relation suivante :



La constante d'équilibre correspondante à cette équation donnée par BODLAENDER [7] est de  $2,5 \cdot 10^{29}$ . COMBELL et ABEAG [15-16] ont trouvé une valeur plus élevée  $2,5 \cdot 10^{36}$ . BRIGANDO et JOB [17] par titrage acidimétrique trouvèrent la valeur de  $2 \cdot 10^{38}$ .

La constante de dissociation de HCN est :

$$K = \frac{(\text{CN}^-)(\text{H}^+)}{(\text{HCN})} = 4,93 \cdot 10^{-10}$$

Dans un système fermé le potentiel de réduction de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en or métallique varie avec le pH de la solution (Figure I.1) [18]. A pH élevé, la concentration en ions  $\text{CN}^-$  libres augmente et entraîne la dissolution de Au.



#### **I.4. - Mécanisme d'adsorption**

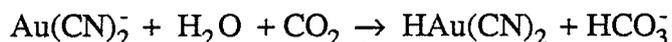
Le mécanisme de l'adsorption de l'or sur les charbons actifs n'est pas encore compris totalement. Il apparaît que l'or s'adsorbe sous forme d'ion dicyanoaurate  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [19].

Très tôt des chercheurs [20-22] ont proposé un mécanisme basé sur la réduction de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  à la surface du charbon par un agent réducteur qui semblait être le monoxyde de carbone CO contenu en occlusion dans le charbon.

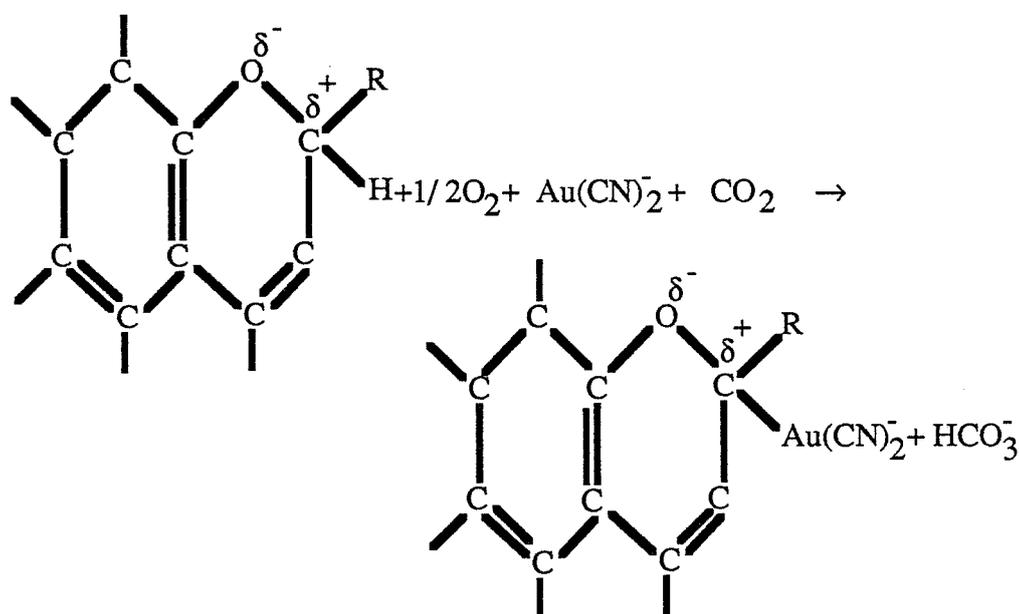
Pour ALLEN [23], la fixation de l'or se fait sous forme de précipité  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ , ce mécanisme a été généralement accepté jusqu'à ce que WILLIAMS [24] ait pu montrer que le sodium contenu dans le charbon mis en contact avec une solution de  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$  se révélait insuffisant pour justifier la quantité d'or fixé.

Vers 1920, GROSS et SCOTT [25] proposèrent un mécanisme de fixation de l'or sur un charbon actif fabriqué à partir du bois de pin contenant du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( 50 % des cendres de ce charbon sont sous forme de CaO ). L'hydroxyde de calcium réagit avec le complexe d'or pour donner un précipité de  $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ .

Ces mêmes auteurs ont avancé un autre mécanisme pour le charbon de sucre exempt de l'ion métallique, où  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  conduit à un précipité de  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  au contact du charbon contenant du  $\text{CO}_2$  :



GARTEN ET WEISS [26] ont proposé un autre mécanisme : ils ont supposé que l'adsorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur le charbon actif est due à des attractions électrostatiques des anions par des sites carbonium chargés positivement suivant le schéma :



Pour KUZMINYKH et TYURIN [27], l'interaction entre l'anion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  et le charbon n'est pas uniquement de nature électrostatique. Ces auteurs pensent qu'en pH acide, la molécule de  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  neutre se concentre à la surface du charbon par une réaction à l'état adsorbé entre  $\text{H}^+$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Par contre dans des conditions de neutralité ou de basicité, l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  est adsorbé sur le charbon en compagnie de quantité équivalente de cations ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) qui sont fixés électrostatiquement. Ils supposent que des forces de dispersion sont responsables de la rétention de la molécule de  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^- - \text{Na}^+$  par le charbon.

En étudiant l'influence de certains facteurs sur l'adsorption de l'or sur le charbon actif. DAVIDSON [28] a montré que l'adsorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ne se fait pas en absence d'ions tel que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .

Le mécanisme avancé par cet auteur montre que l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  s'adsorbe sous forme de complexe métallique  $\text{M}^{n+} [\text{Au}(\text{CN})_2^-]_2$ , composé plus solidement lié au charbon dans le cas où  $\text{M}^{n+}$  est un métal alcalino-terreux que dans le cas d'un métal alcalin, selon l'ordre  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ .

GRABOVSKII et ses collaborateurs [29] ont montré que l'adsorption de l'or sur du charbon fabriqué à partir de la résine phénol-formaldéhyde, se fait avec une réduction de l'ion dicyanoaurate  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en or métal ; ils ont justifié leur mécanisme [30] par le fait que la désorption de l'or ne peut pas être complète sans agents complexants  $\text{CN}^-$  ou  $\text{SCN}^-$ . Leur mécanisme est schématisé par la relation suivante :

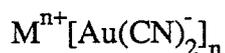


$\text{C}_x\text{O} - \text{Na}$  : surface oxydée du charbon fixant un cation  $\text{Na}^+$ .

Pour FUNKELSTEIN [18], l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se fait par un échange d'ions. Cet auteur pense que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate s'accompagne d'une apparition dans la solution d'une quantité équivalente de bicarbonates qui semblent probablement parvenir des groupements fonctionnels carboxyliques ou carbonyles existant à la surface du charbon. Des études faites par FLEMING et NICOL [31] viennent confirmer les hypothèses de l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  par échange d'ions.

De façon analogue DIXON et ses collaborateurs [32] ont trouvé que le potentiel zéta du carbon devient plus négatif avec la quantité d'ion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  adsorbée. Cette observation leur a permis de penser que l'adsorption de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  se fait sous forme anionique.

MC DOUGALL et ses collaborateurs [19] ont trouvé que le rapport du nombre de moles d'azote au nombre de moles d'or N/Au sur le charbon est inférieur à 2 pour les différents charbons utilisés, ceci leur a permis de conclure que l'adsorption de l'or ne se fait pas entièrement sous forme de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Ces auteurs ont proposé un mécanisme basé sur l'adsorption de l'or sous forme de complexe métallique :



avec  $\text{M}^{n+} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$ , de solubilité plus lente que celle de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  dans la solution, suivi d'une décomposition de ce composé, en  $\text{Au}(\text{CN})$  et d'une réduction partielle en or.

Au moyen de l'analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS), des auteurs [33] ont montré que l'or adsorbé sur les charbons actifs à partir de solutions aqueuses de dicyanoaurate de potassium  $\text{K}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$  est au degré 1 quelles que soient les conditions sous lesquelles s'est effectuée l'adsorption. Les espèces adsorbées sont dispersées sur le charbon avec une distribution entre les surfaces externe et interne. L'or présent à la surface peut être sous deux formes  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  et  $\text{Au}(\text{CN})$ .

## **I.5. - Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents mécanismes possibles pour l'adsorption de l'or sur les charbons actifs :

- adsorption de l'ion dicyanoaurate sans changement de structure
- adsorption de l'ion dicyanoaurate avec décomposition de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en  $\text{AuCN}$
- adsorption sous forme de complexe métallique  $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ , avec formation de composé  $\text{Au}(\text{CN})$  et  $\text{Au}$ .



## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude peuvent être classées en deux groupes :

- d'une part, celles qui permettent de caractériser la phase liquide et les propriétés des particules présentes en suspension :  
pH-métrie, titrimétrie, potentiométrie, potentiel zéta, calorimétrie et analyse chimique.
- d'autre part, les techniques permettant de caractériser les paramètres physico-chimiques d'une phase solide :  
diffraction des rayons X, fluorescence X, thermodésorption, surface spécifique, porosité, microscopie électronique.

#### **II.1. - pHmétrie**

Les mesures du pH sont effectuées avec un pHmètre BIOBLOCK Scientific 93317 à électrode combinée.

#### **II.2. - Titrimétrie**

Les titrages acido-basiques des charbons actifs ont été effectués à l'aide d'un appareil automatique METTLER DL 40, il permet d'obtenir l'évolution du pH en fonction du volume d'acide ou de base versé.

### II.3. - Potentiométrie

La mesure du potentiel rédox des charbons actifs a été effectuée à l'aide d'un potentiomètre-pHmètre 22 RADIOMETER COPENHAGEN couplé à une électrode de référence Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (avec une jonction saturée en KCl).

### II.4. - Potentiel électrocinétique

L'immersion d'un solide dans un liquide conduit à l'existence d'une double couche de charges superficielles à la surface du solide et de charges de signe opposé (contre ions) du côté de la solution.

La répartition des ions en solution peut être représentée par le modèle de STERN (Figure II.1.) [35]. Elle s'effectue entre :

- Une couche monomoléculaire compacte, fixe et liée au solide appelée couche de HELMHOLTZ ou de STERN
- Une couche diffuse appelée couche de GOUY

Le potentiel zéta est déduit de l'équation de HELMHOLTZ-SMOLUCKOWSKI, il est donné par la formule suivante :

$$\zeta = \frac{M_e \mu}{\epsilon}$$

$M_e$  : mobilité électrophorétique =  $v/E$  ( $m^2.s^{-1}.V^{-1}$ )

$v$  : vitesse de déplacement de la particule ( $m.s^{-1}$ )

$E$  : champ électrique ( $V.m^{-1}$ )

$\mu$  : viscosité, dans l'eau,  $\mu = 10^{-6} N.m^{-2}.s$

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu

La méthode de mesure du potentiel zéta est fondée sur le principe de l'électrophorèse. Sous l'action d'un champ électrique  $E$ , une particule se déplace avec une vitesse  $v$  proportionnelle à  $E$ .

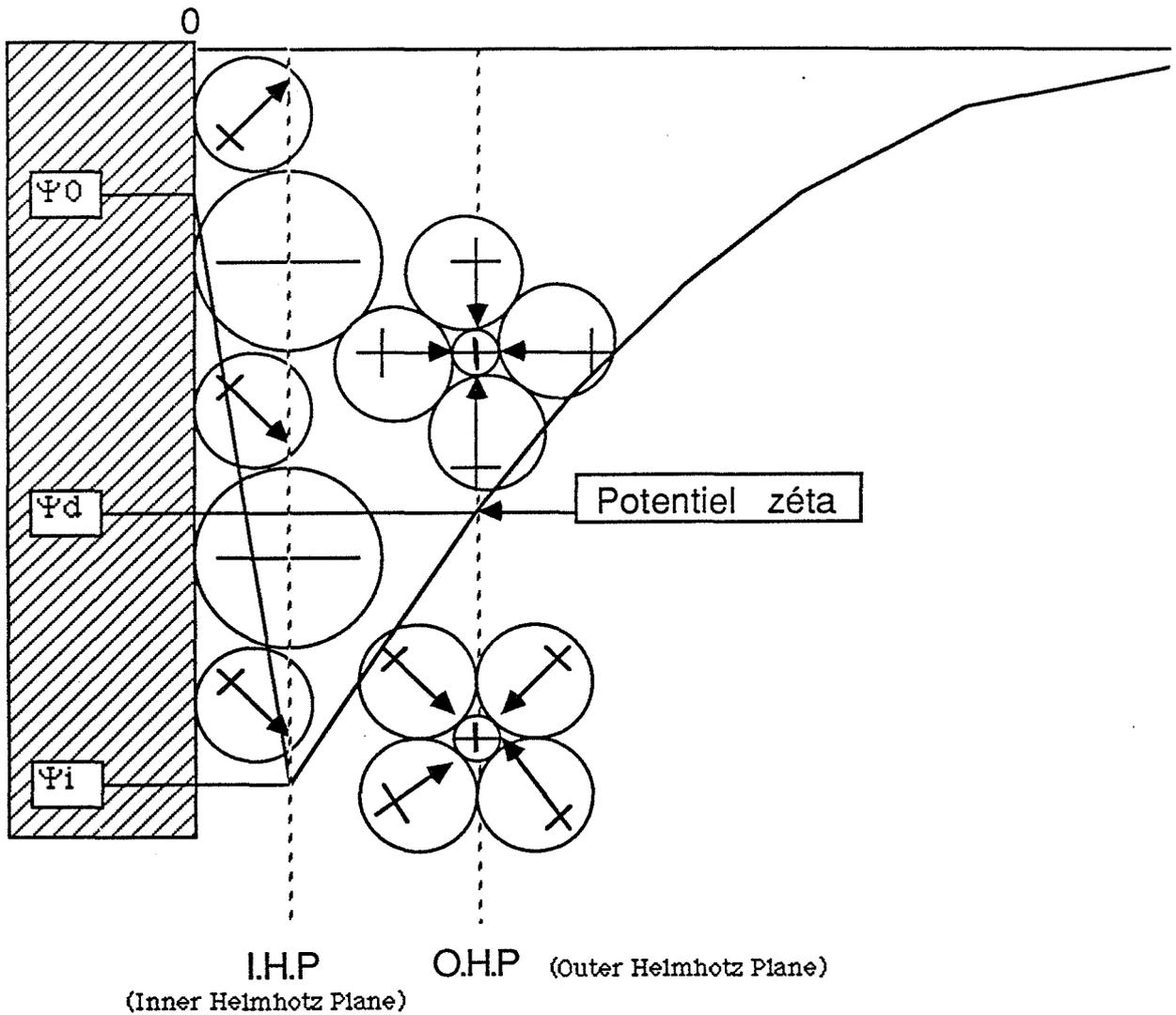


Figure II.1 : Représentation schématique d'une distribution de potentiel à une interface où se localisent des ions positifs des ions négatifs et des molécules polaires (d'après HUNTER [35])

L'évolution du potentiel électrique  $\psi$  en fonction de l'éloignement de la particule est linéaire dans la couche compacte et exponentielle dans la couche diffuse.

Le potentiel zéta ( $\zeta$ ) ou potentiel de FREUNDLICH est la valeur du potentiel  $\zeta$  dans le plan qui sépare la couche fixe de la couche mobile.

La suspension à mesurer, d'une dilution de 2g de charbon par litre est placée dans une cellule à deux compartiments comportant chacun une électrode. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. Le sens du mouvement dépend du signe de la charge, on montre que la vitesse de déplacement des particules est proportionnelle à  $\zeta$ .

Les mesures du potentiel zéta des charbons actifs ont été effectuées à l'aide d'un Zéta-Meter : RCA LAZER ZEE MODEL 501 qui permet une lecture directe de la valeur du potentiel.

## **II.5. - Calorimétrie**

L'appareil utilisé est un calorimètre isotherme THERMANALYSE de sensibilité égale à 1,968 mW/mV. L'exploitation des thermogrammes et les calculs sont réalisés à l'aide d'un calculateur digital PDP 11/23.

## **II.6. - Spectrographie U.V.**

L'appareil utilisé pour le dosage des complexes des métaux est un spectrophotomètre BECKMAN DBT à double faisceau. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée ; lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise (Figure II.2.).

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT :

$$I = I_0 \exp (-\epsilon.C.l)$$

- I : intensité du faisceau émergent
- $I_0$  : intensité du faisceau incident
- C : concentration de la substance à analyser
- $\epsilon$  : coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante
- l : épaisseur de la cuve

Pour une substance donnée, la densité optique est proportionnelle à l'épaisseur de la cuve et à la concentration de la solution ; que l'on peut exprimer par la relation :

$$D_0 = \epsilon C l = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{100}{(100 - A)}$$

A est le pourcentage d'absorption :  $100 \times (I_0 - I)/I_0$ .

Sur la figure II.3. sont portées les différentes droites d'étalonnage des différents complexes cyanurés. La pente de ces droites est égale à  $\epsilon \times l$  (constante d'étalonnage), les résultats sont reproductibles de 0,5 à 3 %.

La loi de BEER-LAMBERT est valable sur la partie linéaire de la droite d'étalonnage.

Le dosage des ions  $CN^-$  est également effectué par spectrographie UV suivant la méthode SPECTROQUANT 1480 de MERCK.

Les ions  $CN^-$  forment avec les réactifs un colorant violet absorbant à 585 nm. La courbe d'étalonnage est donnée sur la figure II.4.

## **II.7. - Spectrométrie d'absorption atomique**

Le dosage des cations est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN ELMER 3030 B. Cet appareil, après étalonnage, permet de lire directement la valeur de la concentration de l'élément à doser.

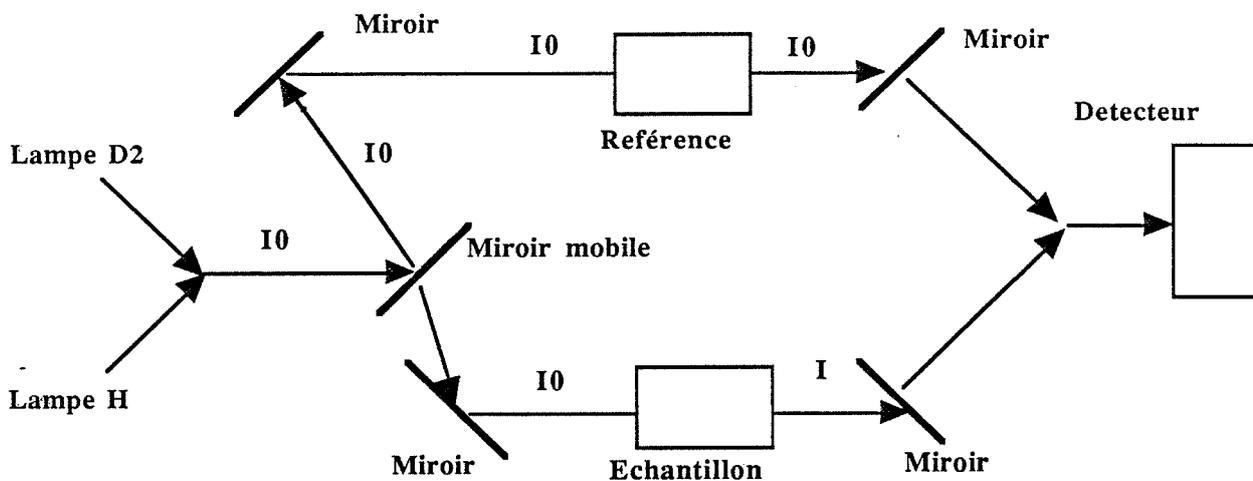


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement du SPECTROPHOTOMETRE

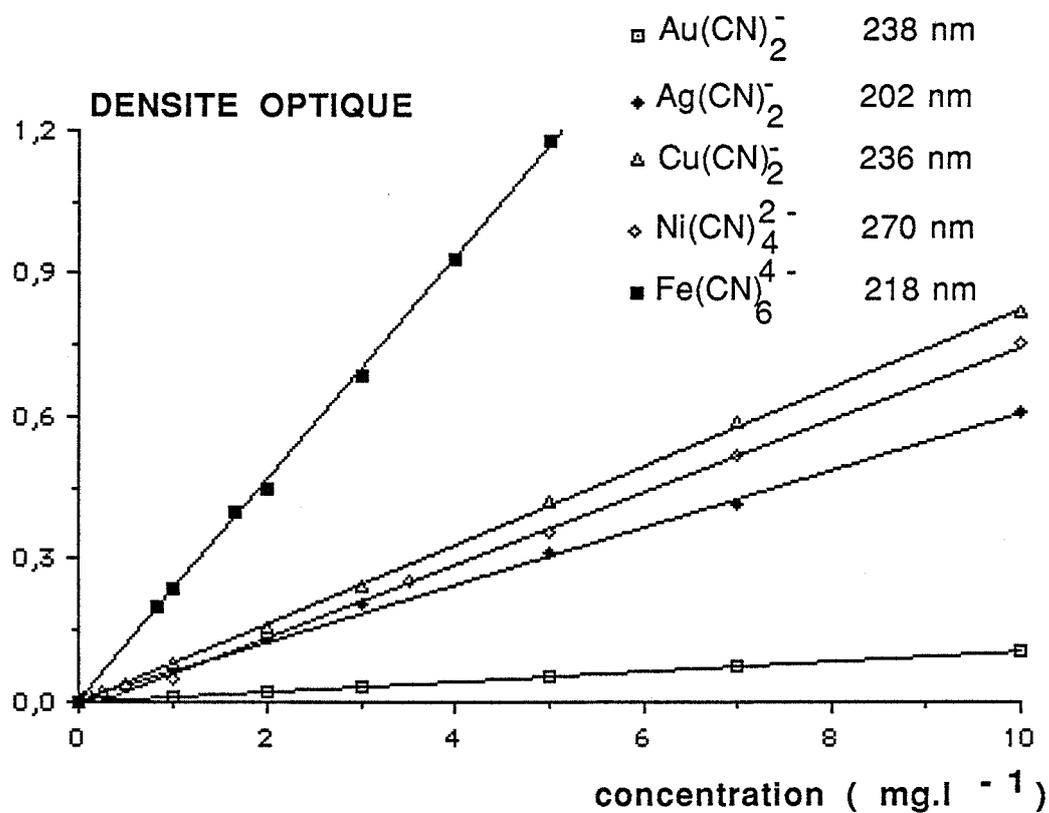
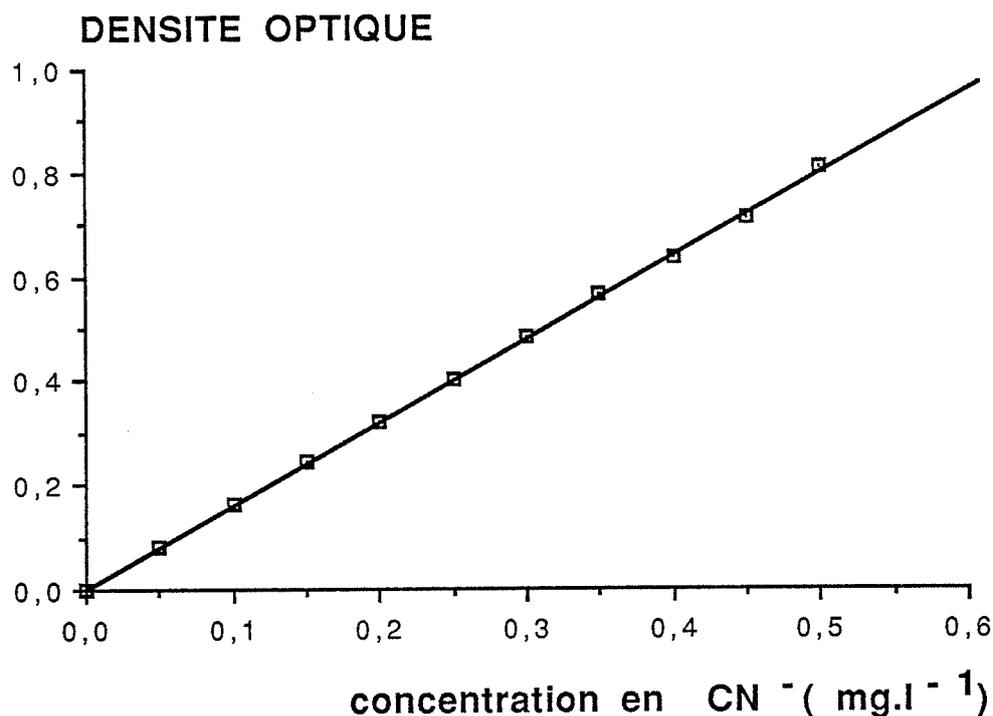


Figure II.3 : Courbes d'étalonnage des différents complexes métalliques



**Figure II.4: Courbe d'étalonnage des ions  $\text{CN}^-$**

### **II.8. - Chromatographie ionique**

L'analyse des anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) a été effectuée à l'aide d'un chromatographe DIONEX QIC ANALYZER couplé à un micro-ordinateur NEC qui permet le traitement des chromatogrammes.

### **II.9. - Mesure des surfaces spécifiques**

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination de la quantité d'adsorbat nécessaire pour former une monocouche à la surface d'un échantillon.

L'appareil utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz à basse température suivant la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [34] représentée par l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

où :

$V$  : est la quantité d'adsorbat fixé à la pression  $P$  exprimée en  $\text{cm}^3$  TPN par gramme (  $22414 \text{ cm}^3 \text{ TPN} = 1 \text{ mole}$  )

$P_0$  : la pression de vapeur saturante du gaz

$V_m$  : capacité de la monocouche

$C$  : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche  $E_1$ , et de liquéfaction  $E_L$  :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Cette équation représente l'isotherme d'adsorption, qui présente le plus souvent une partie linéaire pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprise entre 0,05 et 0,35. Elle permet de calculer le volume  $V_m$  ou le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche.

Connaissant l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique notée  $S_{\text{BET}}$  (en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) à l'aide de :

$$S_{\text{BET}} = \frac{6,022 \times 10^{23}}{22414} \times V_m \times \sigma_m$$

$(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ 
 $(\text{cm}^3)$ 
 $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$

L'appareil de mesure utilisé est un instrument volumérique discontinu "MICROMERITICS Modèle 2100 E". L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77

K). La méthode BET a été appliquée avec un nombre de points expérimentaux de l'ordre de 8. Le dégazage est effectué sous vide dynamique primaire à la température de 150°C pendant douze heures. Les quantités adsorbées sont ramenées à la masse de solide mesurée avant dégazage. La perte de masse relative mesurée sur un échantillon au cours du dégazage est d'environ 4%.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sur les charbons sont obtenues à l'aide d'un appareil volumétrique automatique "SORPTOMATIC 1800" de CARLO ERBA.

Le dégazage est effectué sous vide dynamique primaire à la température de 150°C pendant trois heures. Les quantités adsorbées sont ramenées à la masse de solide mesurée après dégazage.

## **II.10. - Porosimétrie au mercure**

La pénétration d'un liquide dans un capillaire est liée, d'une part à la forme et aux dimensions de ce capillaire, et d'autre part à la tension superficielle du mercure et à la pression que l'on exerce sur ce dernier : la relation entre la pression et le rayon du pore dans le cas de pore cylindrique est donnée par l'équation suivante :

$$p.r = 2 \gamma \cos \theta$$

r : rayon du pore

$\gamma$  : tension de surface du mercure égale à 480 mN.m<sup>-2</sup> .( données CARLO ERBA)

$\theta$  : angle de contact égal à 141,3 degré . ( données CARLO ERBA)

p : pression

L'appareil de mesure utilisé est le porosimètre à mercure automatique 2000 de CARLO ERBA, il donne une distribution de pores en fonction du volume cumulé et du volume en pourcent.

## **II.11. - Diffraction des rayons X**

L'appareillage utilisé est un diffractomètre "SIEMENS D 501" muni d'un compteur linéaire. Le générateur des rayons X est un tube à anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

L'ensemble est couplé à un ordinateur DIGITAL PDP 11/23, qui assure à la fois l'automatisation des mesures, l'enregistrement du fichier des données de comptage et son exploitation.

## **II.12. - Fluorescence X**

L'analyse par fluorescence X a pour but de vérifier la présence de l'or en phase adsorbée sur des échantillons de charbon actif. Deux types de fluorimètre ont été utilisés :

- Un appareil PHILIPS PW 1404 à anode de rhodium, il donne le spectre de fluorescence X de l'élément à analyser en fonction de l'angle  $2\theta$ , l'analyse est effectuée sous vide de 3 Pa. L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre.
- Un appareil "ENERTEC du groupe SCHLUMBERGER". Le spectre obtenu représente les différentes raies caractéristiques de l'élément à analyser en fonction de l'énergie d'excitation. Cet appareil est équipé d'une source d'excitation radioactive en americium.

## **II.13. - Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)**

L'examen de la morphologie des échantillons est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage "JEOL J.S.M. 840". Il permet également de faire une analyse qualitative.

## **II.14. - Spectrométrie infrarouge**

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceau "PERKIN ELMER 683" couplé à un calculateur Digital PDP 11/23 permettant le tracé des spectres entre 4000 et 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont dispersés dans du bromure de potassium (à la concentration pondérale de 1 %) et le mélange est comprimé en pastille de 100 mg sous une pression de 8 tonnes/ $\text{cm}^2$  ( $8.10^8$  Pa). Une pastille de bromure de potassium pur sert de référence pour le tracé des graphes.

## II.15. - Analyse de surface par thermodésorption

La thermodésorption (T.D.) est une technique d'analyse bien adaptée à l'étude des espèces chimisorbées sur un solide. Son principe consiste à fournir de l'énergie thermique à un échantillon solide dans le but de désorber les molécules présentes à la surface. La température à laquelle chaque molécule se désorbe est caractéristique de son énergie de liaison avec le solide.

La procédure d'analyse consiste à réchauffer progressivement le solide jusqu'à rompre toutes les liaisons. Les espèces désorbées sont alors analysées de façon continue au moyen d'un spectromètre de masse qui fournit des informations sur leur nature et leur quantité (voir ANNEXE chapitre II).

Le dispositif expérimental comporte un tube de laboratoire en quartz relié à l'ensemble du vide, un four équipé d'un programmateur régulateur de température "CORECI PALCOR RNZ" qui permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 900°C avec une vitesse de montée de température pouvant varier de 2 à 20°C/minute et un spectromètre de masse à filtre quadripolaire "QMG 112 A BALZERS" (Figure II.5.) couplé à un micro-ordinateur HP 86 dont les fonctions sont les suivantes :

- pilotage du QMG 112 A : déclenchement des mesures, choix des rapports m/e (1 à 200) et des différents paramètres,
- acquisition des données (températures, pression partielle pour chaque rapport m/e), traitement (lissage, soustraction du fond continu), stockage et tracé de spectres.

Les molécules du gaz à analyser sont ionisées, accélérées, puis séparées dans l'analyseur selon leur rapport masse/charge (m/e).

Les molécules désorbées pendant la montée de température sont donc détectées puis évacuées au moyen d'une pompe turbomoléculaire.

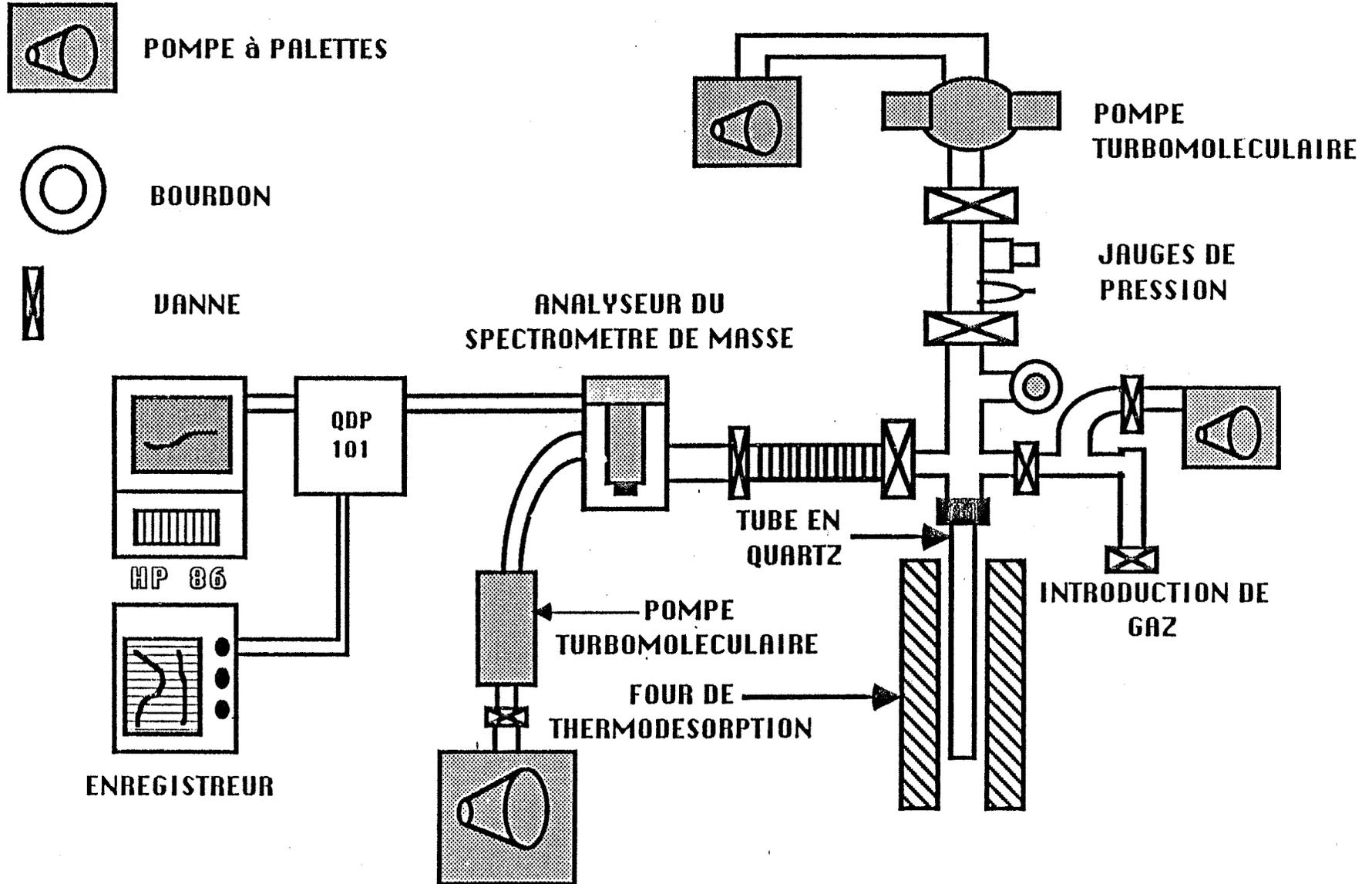


Figure II.5 : Montage de thermodésorption

## CHAPITRE III

### CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

#### Introduction

Les charbons actifs sont des substances de grand intérêt ; leurs propriétés sorptives sont utilisées pour séparer des composés minéraux, organiques ou purifier des solutions liquides par extraction de polluants [36-39]. Les applications industrielles sont nombreuses : traitements des eaux, raffinage des sucres [36-38], récupération des métaux précieux.

L'utilisation des charbons actifs pour l'adsorption des complexes cyanurés d'or et d'argent a fait l'objet de plusieurs études [18-33,37,38-49]. Les propriétés sorptives des charbons actifs, leur sélectivité vis-à-vis des complexes d'or et d'argent a favorisé leur emploi à une large échelle dans l'industrie de traitement des minerais aurifères.

L'élaboration des charbons actifs peut être faite de diverses matières premières : bois, noix de coco, noyaux d'abricot, de tourbes, de charbon minéral, d'os et de sang [18,37,38].

Les charbons actifs commerciaux sont activés sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, vapeur d'eau ou autres gaz à des températures comprises entre 800 °C et 1100 °C [18,36,37,50-52] ou par activation chimique utilisant des produits oxydants tels que: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, NaOH [53-58] calcinés après imprégnation à des températures comprises entre 300 et 700 °C.

L'activation des charbons actifs entraîne une élimination des substances volatiles et une consommation partielle interne des charbons leur conférant une grande porosité interne et des propriétés physico-chimiques importantes.

Les charbons actifs présentent à leur surface des groupements fonctionnels dépendant de leur mode de préparation [59] qui peuvent être considérés comme des sites d'adsorption des ions, ces sites peuvent être soit des phénates [26,56,60-62], des carboxylates, des carbonyles, des quinones [56,61-63], des lactones [63], des acides carboxyliques anhydres [57,64] ou des peroxydes cycliques [65] (schéma III.1) [38].

RHEAD et ses collaborateurs [66]; BARRER [67]; BOEHM et ses collaborateurs [57] et NEFFE [68] ont montré que des fonctions apparaissent dès 300 °C lors du chauffage de diverses substances carbonées sous oxygène.

Des auteurs [26,58,69,70] ont montré que les propriétés acido-basiques des charbons actifs dépendent de la température de préparation ; les charbons fabriqués à des températures inférieures à 500 °C présentent des propriétés acides et ceux fabriqués à des températures élevées présentent des propriétés basiques.

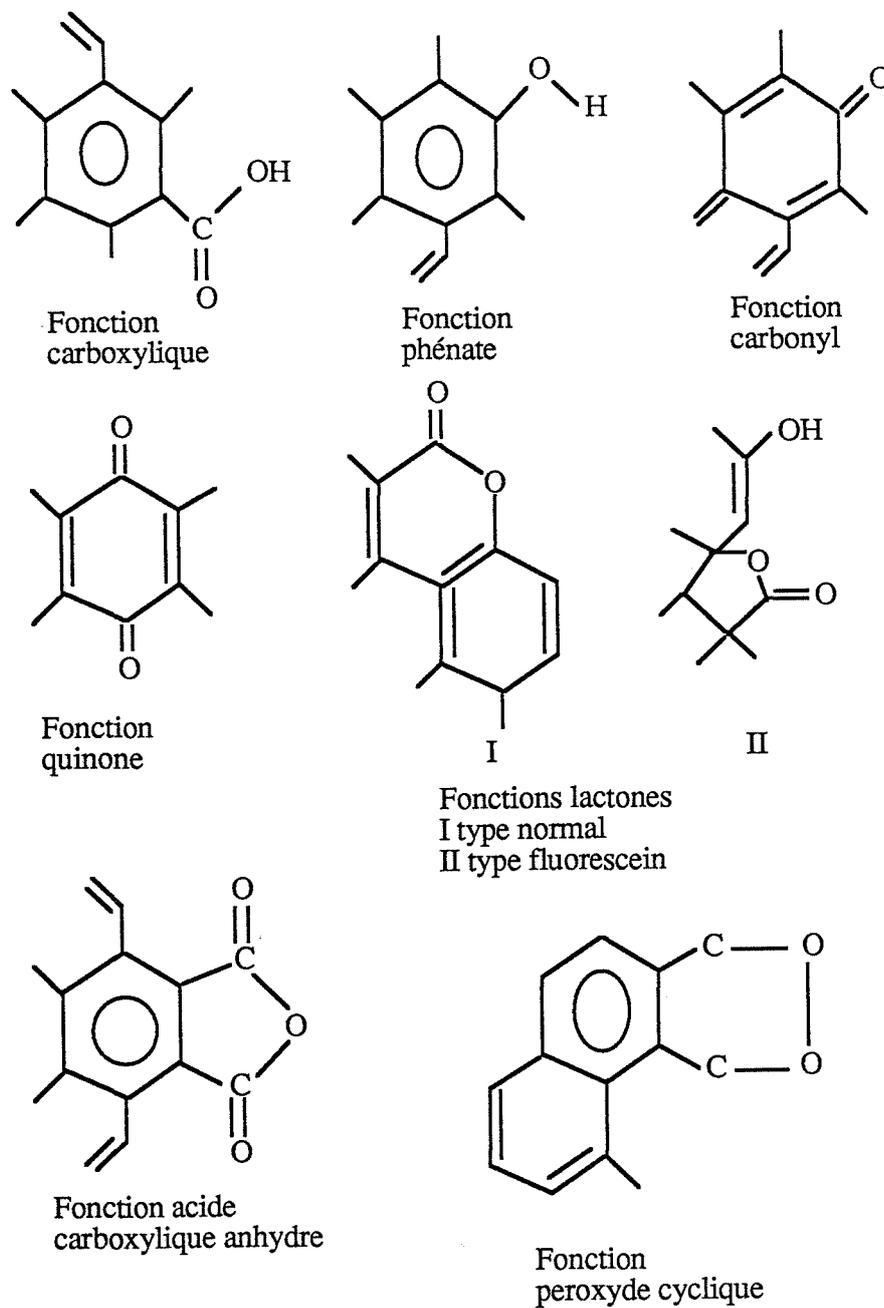


Schéma III.1 : Représentation schématique des groupements fonctionnels (d'après MATTSON [38])

Dans ce chapitre, nous nous proposons de caractériser deux charbons actifs commerciaux et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques vis à vis de l'eau ou de solutions cyanurées.

### **III.1. - Caractérisation microstructurale**

Les charbons actifs MERCK et NORIT RO 3515 que nous avons utilisés n'ont subi aucun traitement spécial de notre part. Leurs caractéristiques déterminées par les fabricants et la représentation schématique de leur structure sont données en annexe du chapitre III.

#### **III.1.1. - Mesure de la surface spécifique BET**

Le charbon actif MERCK se présente sous forme de grains individuels de granulométrie comprise entre 0,5 et 1 mm ; le charbon actif NORIT RO 3515 est de forme extrudée de 1 mm de diamètre moyen et 3,5 mm de longueur moyenne. Les surfaces spécifiques mesurées sont respectivement de  $802 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $754 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les charbons MERCK et NORIT.

#### **III.1.2. - Etude de la porosité**

Pour connaître la distribution de taille des pores de ces deux charbons, nous avons utilisé la méthode de porosimétrie au mercure permettant de détecter les pores de largeur supérieure à 5 nm.

Les résultats expérimentaux montrent l'existence de plusieurs types de pores, les calculs utilisant un modèle de pores cylindriques en indiquent trois :

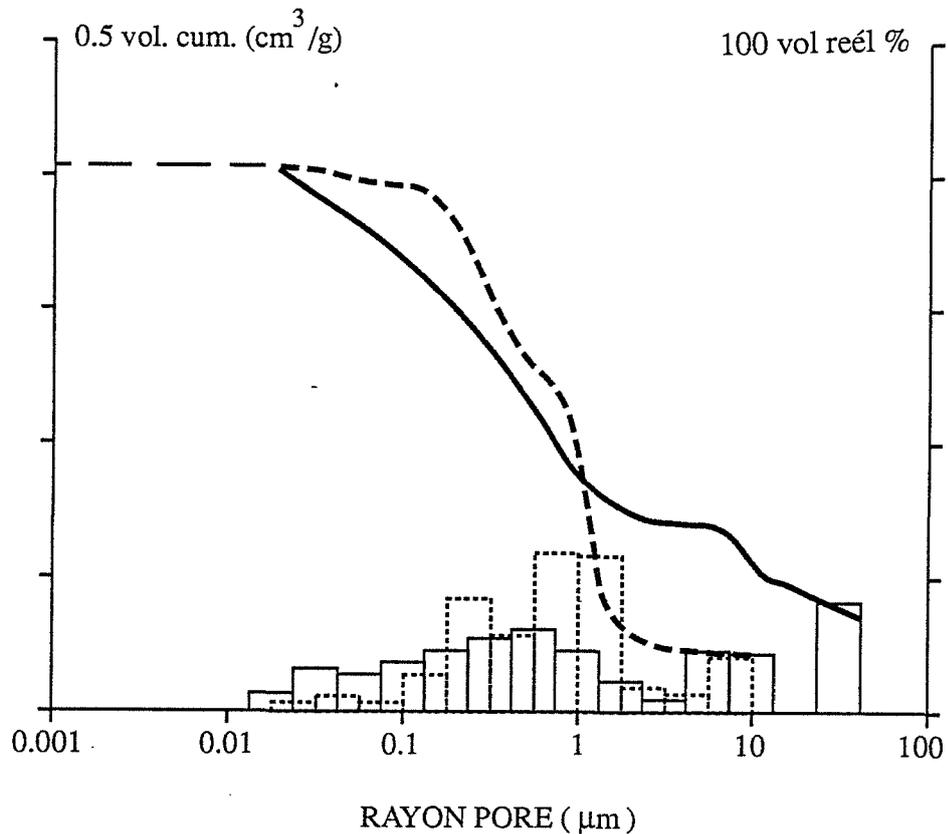
- les micropores de largeur inférieure à 2 nm
- les pores de transition ou mésopores de largeur comprise entre 2 et 50 nm
- les macropores de largeur supérieure à 50 nm.

La figure III.1 donne la distribution des volumes poreux pour les charbons MERCK et NORIT.

Les volumes poreux spécifiques des deux charbons sont identiques de  $0,41 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Ce volume comprend les volumes de méso et macropores. Pour le charbon NORIT, la courbe de distribution cumulée se termine vers les petits rayons par une partie plate, ce qui permettrait de penser qu'il n'y a pas de micropores inférieurs à 20 nm. Le charbon actif MERCK présente une microporosité plus importante que celle du charbon NORIT et une macroporosité légèrement inférieure. La courbe de distribution cumulée du charbon MERTCK se termine par une partie anguleuse, ce qui semble indiquer la présence de micropores inférieurs à 20 nm. Le volume des

macropores pour les deux charbons est important et les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs trouvées pour d'autres charbons actifs ( $0,2$  à  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les macropores [71]).

Il faut noter que le calcul de la distribution des rayons des pores tient compte de l'espace entre les particules.



**Figure III.1 : Distribution poreuse**  
**— Charbon actif MERCK - - - Charbon actif NORIT**

### III.1.3. - Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 °K sur charbon MERCK et NORIT

Les charbons actifs possèdent une structure interne très microporeuse. La connaissance du type de l'isotherme d'adsorption d'azote permet une classification des charbons actifs étudiés.

Sur les figures III.2 et III.3 sont portés les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur les charbons actifs MERCK et NORIT. L'analyse de ses résultats nous permet de faire les observations suivantes :

- Pour le charbon MERCK l'isotherme obtenue est du type I de la classification de BRUNAUER, avec une petite composante du type II car la pente est non nulle sur l'isotherme t. Ce charbon présente essentiellement des micropores. Il ne comporte pas de mésopores, mais éventuellement des macropores : l'adsorption dans ces derniers donne une isotherme du type II. Par contre, pour le charbon actif NORIT l'isotherme est du type I avec superposition d'un type IV, qui occasionne une petite branche d'hystérèse : ceci nous montre qu'il y a essentiellement des micropores accompagné de quelques mésopores

- Le fait qu'il y ait surtout des micropores justifie ici le concept d'"aire BET équivalente". On observe que la " transformée linéaire BET " n'est pas une droite dans le domaine de pression choisie, mais une courbe à concavité très nette vers le haut (figure III.4 et III.5). Cette droite de régression linéaire a un mauvais coefficient de corrélation (0,997 seulement), et l'on trouve une valeur négative pour la constante C de l'équation BET. L'équation BET ne devrait donc être appliquée que dans le domaine des pressions relatives inférieures à 0,07.

Si l'équation BET est utilisée de manière conventionnelle pour comparer ces charbons, les valeurs de 802 et 750 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement pour les charbons MERCK et NORIT ont été obtenues.

- En pareil cas, il faut se rapporter à la méthode t de DE BOER ou à la méthode  $\alpha_s$  de SING. La table de valeur t en fonction de P/P<sub>0</sub> est donnée en annexe du chapitre III. (valeurs de CARLO ERBA) Il faut écarter les valeurs correspondant à P/P<sub>0</sub> > 0,99 (ou t > 3,4 nm), pour enlever les données les moins précises, ainsi que celles correspondant à t inférieur à deux fois le diamètre moléculaire, soit 0,78 nm (P/P<sub>0</sub> < 0,40), selon la méthode préconisée par GREGG et SING [106]. Dans cette zone la branche de désorption de l'isotherme, en coordonnées quantité adsorbée en fonction de t est une droite au delà de t = 15 Å° (figure III.6 et III.7), dont l'extrapolation à l'origine donne le volume microporeux, soit 380 cm<sup>3</sup> TPN.g<sup>-1</sup> (0,59 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) pour le charbon MERCK et 360 cm<sup>3</sup> TPN.g<sup>-1</sup> (0,56 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) pour le charbon NORIT. La pente de cette droite est assez faible. On peut la calculer quand même pour apprécier l'aire de la surface hors micropores: 45 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ( charbon MERCK ) et 25 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ( charbon NORIT ) à 50 % près.

- Branches d'hystérèse: le charbon MERCK ne présente pas d'hystérèse, et ne possède donc pas de mésopores contrairement au charbon NORIT qui présente une légère hystérèse. Le fait que cette boucle d'hystérèse présente une épaisseur constante quelquesoit P/P<sub>0</sub> > 0,50 et se ferme entre P/P<sub>0</sub> = 0,45 et 0,50, montre qu'elle est due surtout à des supermicropores (rayon de 1,5 à 2 nm) Dans ce type de pores, la décondensation se produit lorsque la tension de surface dépasse une certaine valeur limite fonction de P/P<sub>0</sub> et non du rayon de pore [106] ce qui confirme qu'il n'y a pas de vrais mésopores.

De ces observations on peut conclure que le spectre des rayons de pores est entièrement dans le domaine r < 1,5 - 2 nm pour le charbon MERCK ; pour le charbon NORIT

le spectre des pores déborde sur le le domaine 1,5 - 2 nm, mais guère au delà, si l'on en croit les résultats de la porosimétrie au mercure.

En comparant les résultats obtenus par la méthode  $t$  donnant les volumes de micropores et la porosimétrie au mercure donnant les volumes méso et macroporeux, on peut déterminer le volume massique apparent  $V_a$ , et la porosité  $\phi$ .

$V_a$  = volume des micropores + volume des meso et macro + volume du charbon

$V_a$  (NORIT) =  $0,41 + 0,56 + 1/2,15$  soit  $1,43 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

et  $\phi = 0,97/1,43$  soit  $0,678$

$V_a$  (MERCK) =  $0,41 + 0,59 + 1/2,15$  soit  $1,49 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

et  $\phi = 1/1,49$  soit  $0,671$

Ces valeurs sont à comparer aux données des fournisseurs ( annexe chapitre III)

$V_a$  (MERCK) =  $2,5 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et  $V_a$  (NORIT) =  $2,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

La différence pourrait être due à des micropores restés inaccessibles par les deux méthodes.

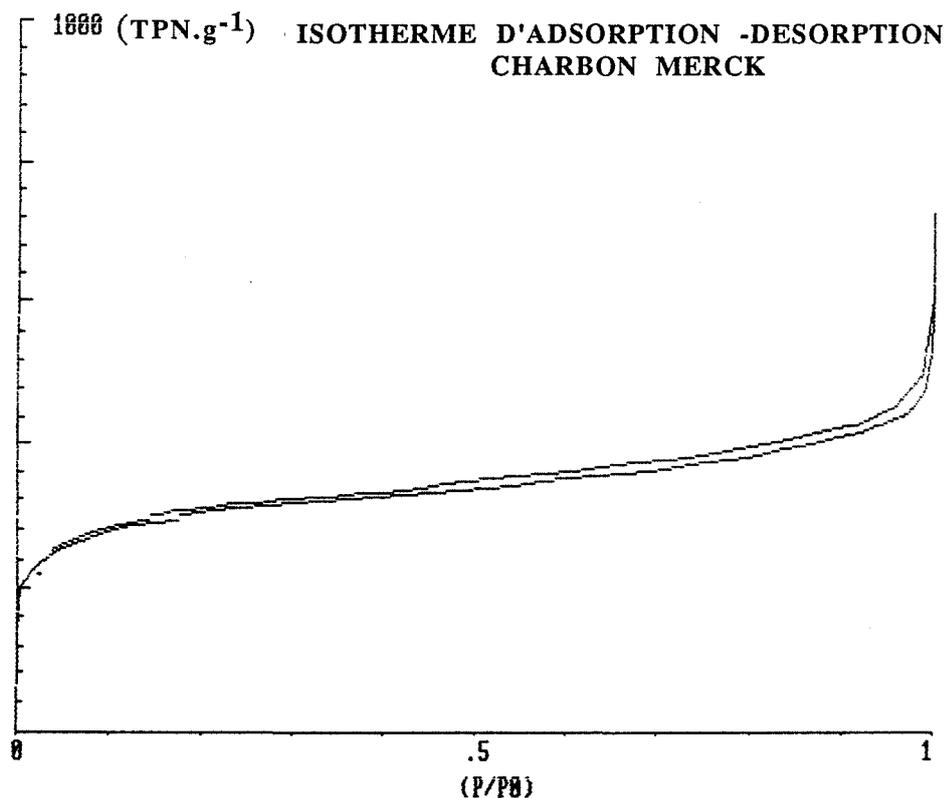


Figure III.2 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 °K sur charbon actif MERCK

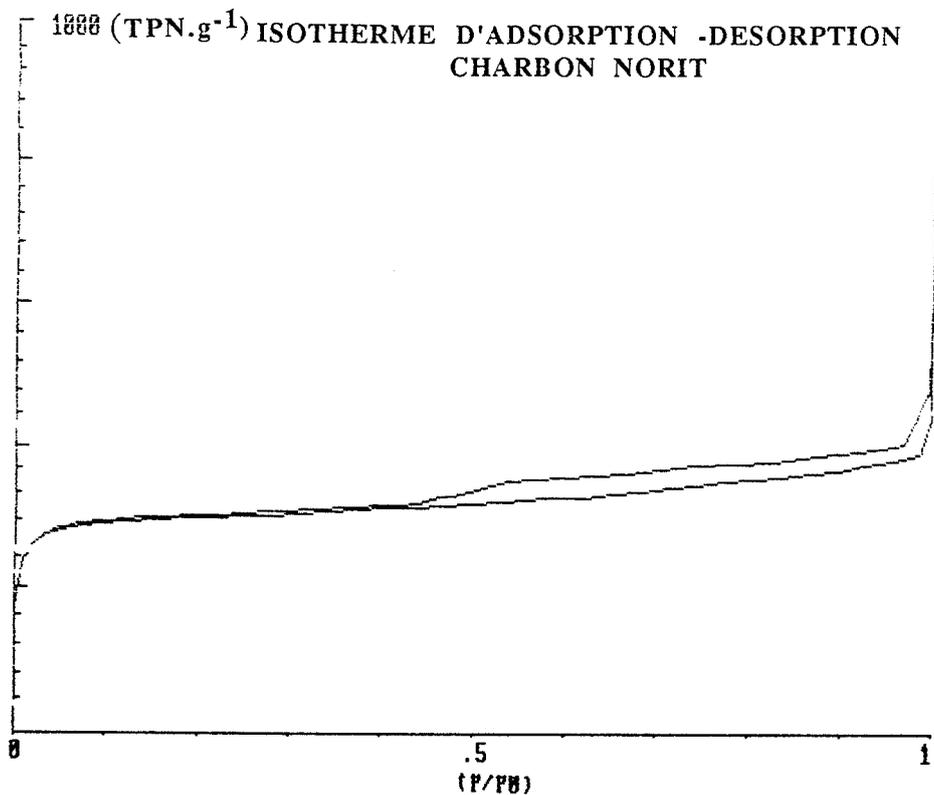


Figure III.3 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 °K sur charbon actif NORIT

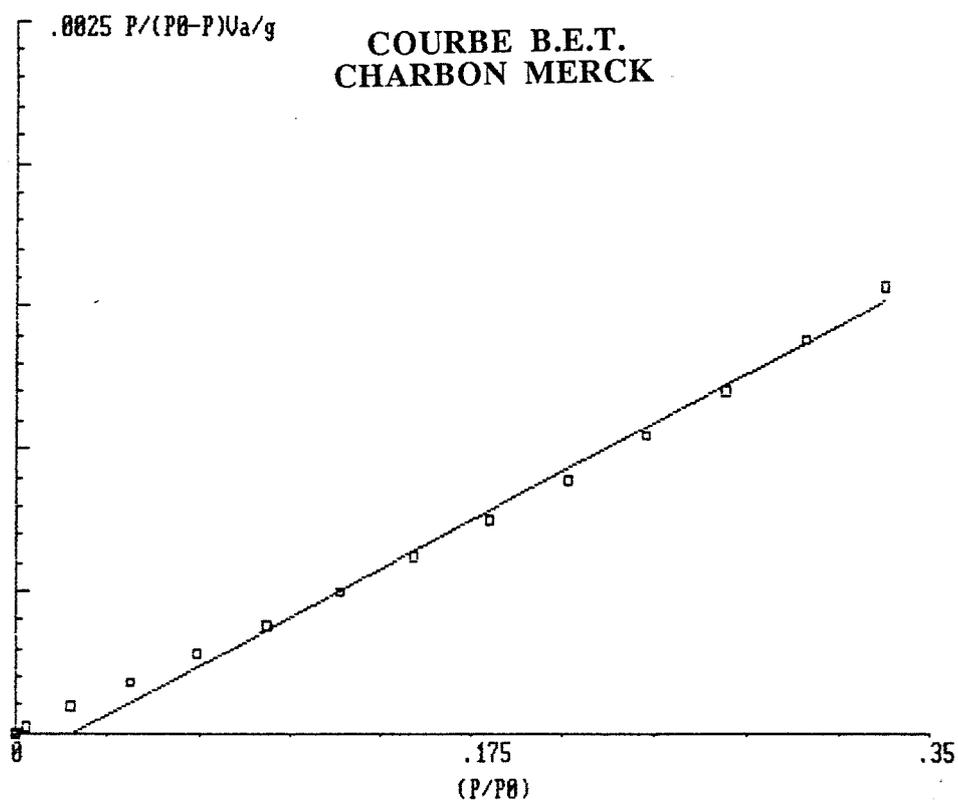


Figure III.4 : Transformée linéaire BET pour le charbon actif MERCK

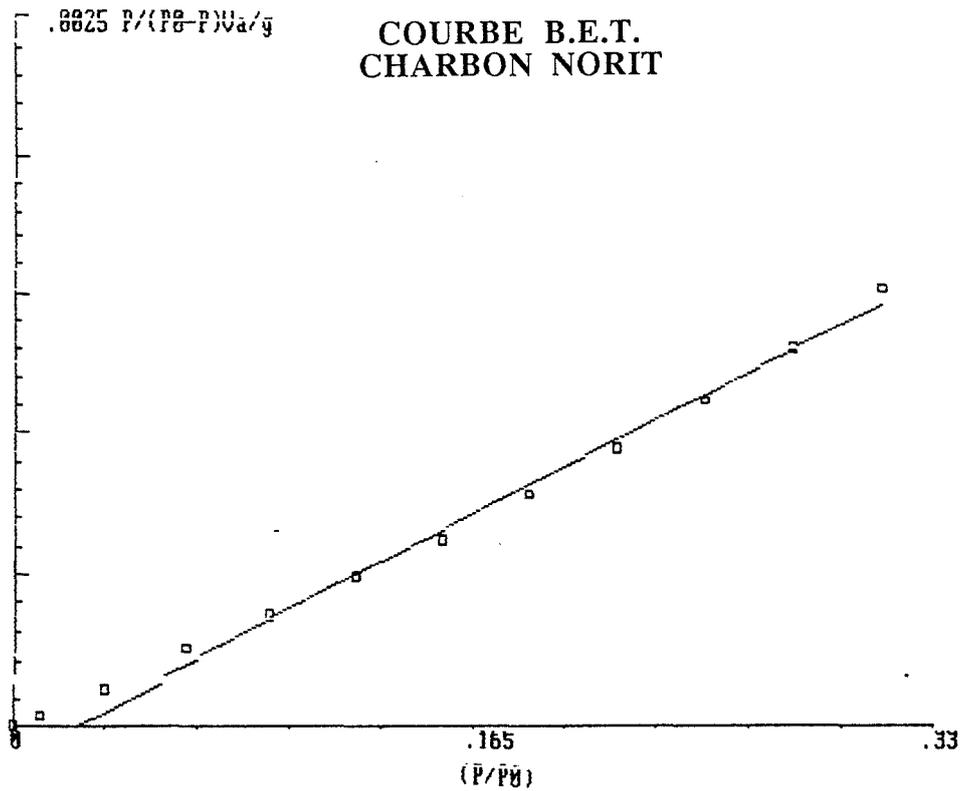


Figure III.5 : Transformée linéaire BET pour le charbon actif NORIT

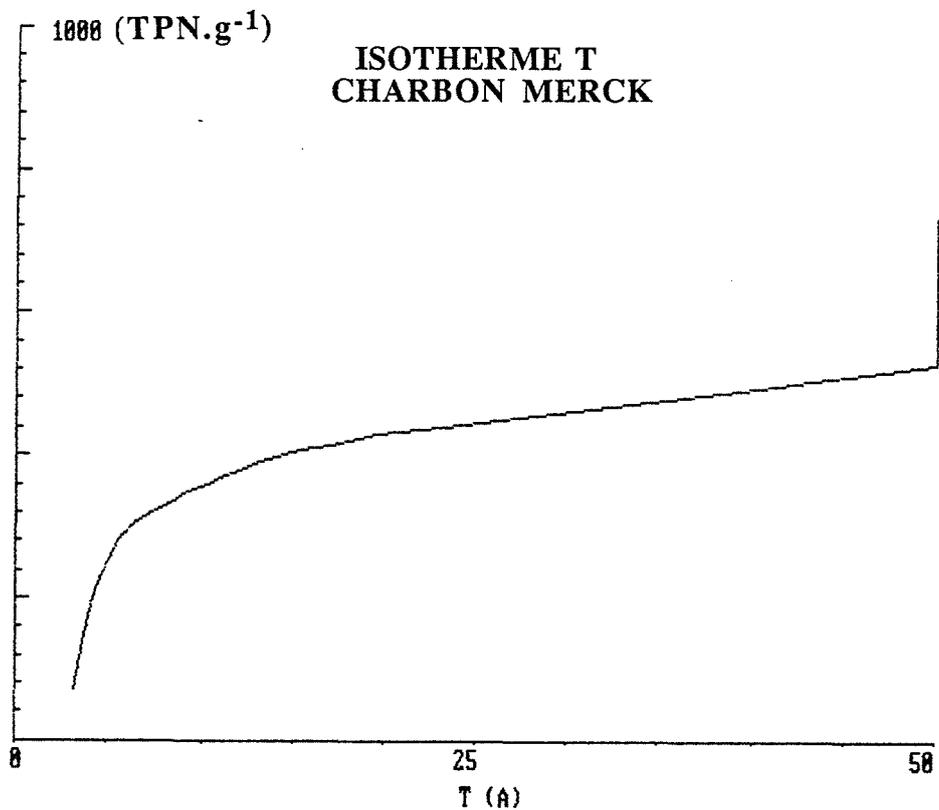
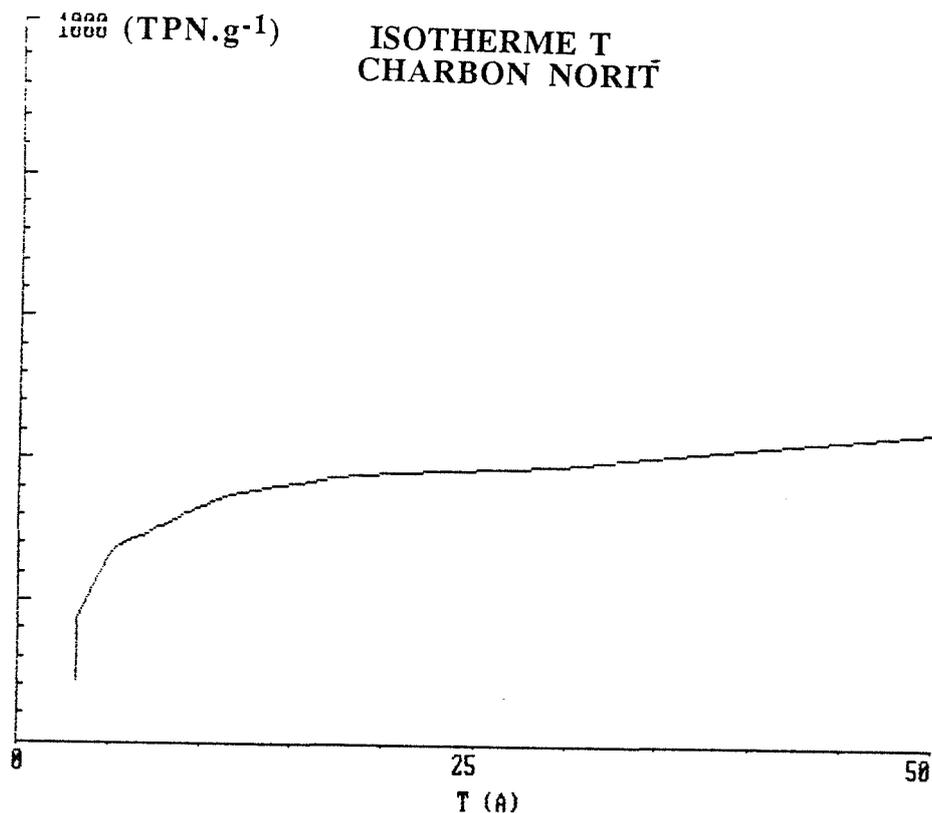


Figure III.6 : Courbe quantité adsorbée en fonction de T(Å) pour le charbon actif MERCK



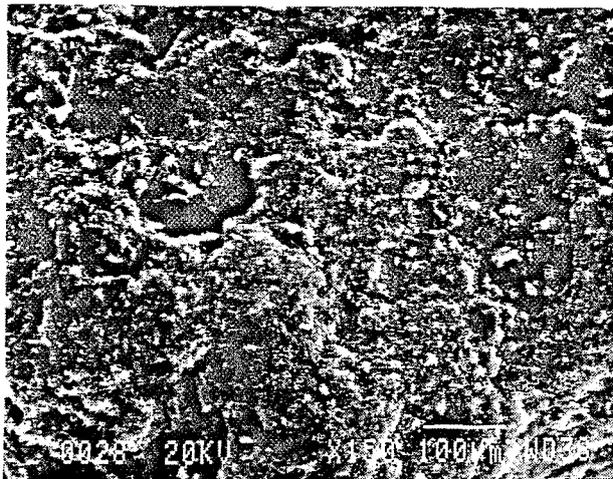
**Figure III.7 : Courbe quantité adsorbée en fonction de T(Å) pour le charbon actif NORIT**

#### **III.1.4. - Morphologie**

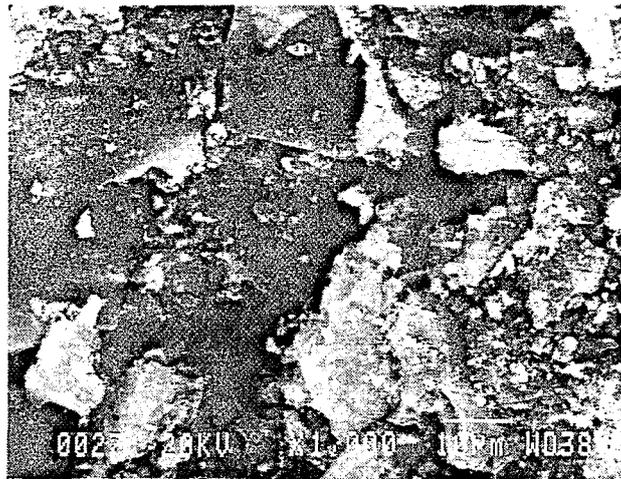
Afin de caractériser la morphologie des deux charbons, nous avons fait une analyse à l'aide d'un microscope électronique (M.E.B) "JEOL JSM 840" à différents grossissements.

Nous observons que les deux charbons présentent une structure assez compacte, avec la présence de gros grains.

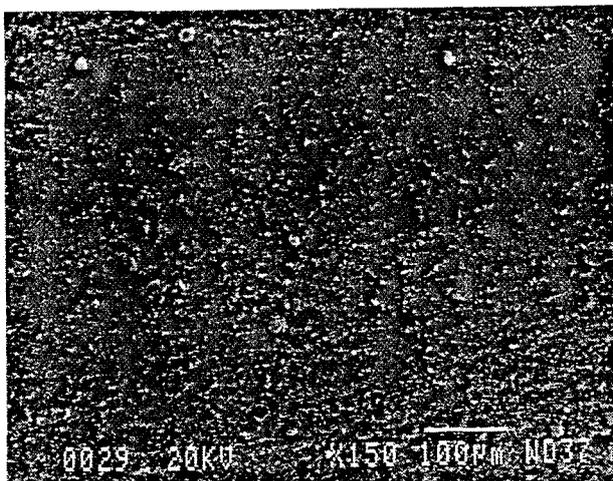
- le charbon MERCK présente des cavités très remarquables et des cristaux liés entre eux de façon désordonnée (photographies III.1 et 2).
- le charbon NORIT présente une structure fine plus compacte que celle du charbon MERCK. Le cylindre extrudé NORIT présente des différences de morphologie entre sa surface latérale (photographies III .3 et 4) et la surface des disques formant l'extrémité du cylindre (photographie III.5) qui possède des cavités plus apparentes.



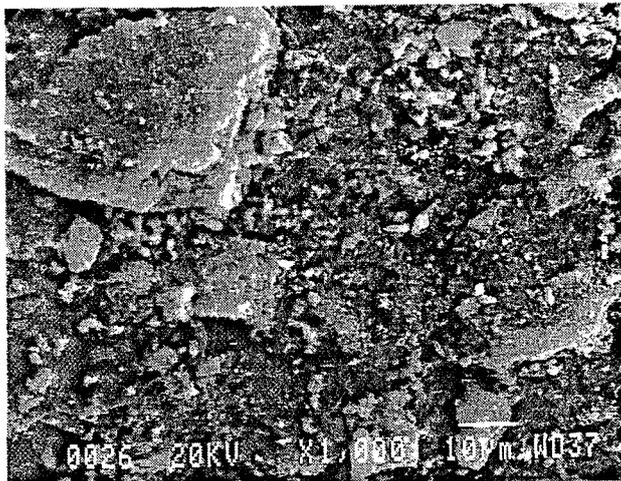
**Photographie III.1**



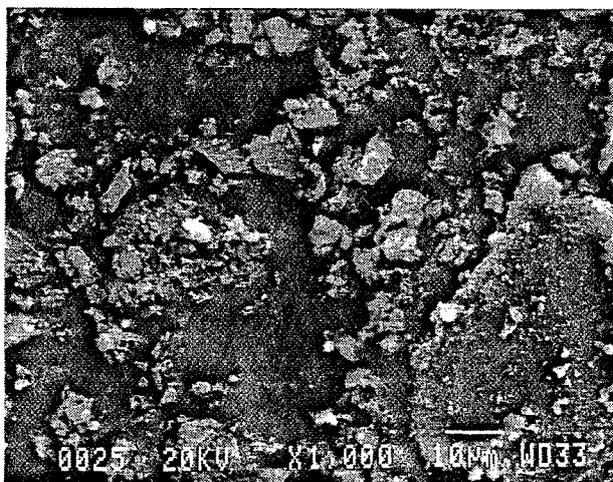
**Photographie III.2**



**Photographie III.3**



**Photographie III.4**



**Photographie III.5**

photo III.1 charbon MERCK x 150  
 photo III.2 charbon MERCK x 1000  
 photo III.3 charbon NORIT x 150  
 surface latérale du cylindre  
 photo III.4 charbon NORIT x 1000  
 surface latérale du cylindre  
 photo III.5 charbon NORIT x 1000  
 extrémité du cylindre

## III.2. - Caractérisation physico-chimique

Les propriétés des charbons actifs sont difficiles à étudier du fait de l'hétérogénéité de ces substances. Leurs surfaces ont fait l'objet de recherches approfondies afin de bien connaître les différents groupements fonctionnels de ces matériaux.

Nous nous proposons de comparer les propriétés acido-basiques et rédox des deux charbons considérés, et de montrer que l'on peut différencier par thermodésorption des charbons ayant subi divers traitements chimiques.

### III.2.1. - Analyse chimique

L'analyse chimique par chromatographie ionique a été effectuée sur le filtrat obtenu après mise en contact des charbons avec l'eau déminéralisée pendant 5 jours. Les résultats de cette analyse sont portés respectivement pour le charbon MERCK et le charbon NORIT sur les figures III.8 et III.9. On observe la présence d'ions chlorures (environ  $0,2 \text{ mg.g}^{-1}$  de charbon) sur les deux charbons et des ions sulfates sur le charbon NORIT environ  $5 \text{ mg de } \text{SO}_4^{2-}.\text{g}^{-1}$  de charbon. L'analyse qualitative par le M.E.B (Figures III.10 et III.11) révèle la présence de chlorures, de calcium qui a été confirmée par l'absorption atomique (environ  $0,2 \text{ mg.g}^{-1}$  de charbon), de sodium sous forme de traces et d'autres éléments que l'on peut considérer comme impuretés.

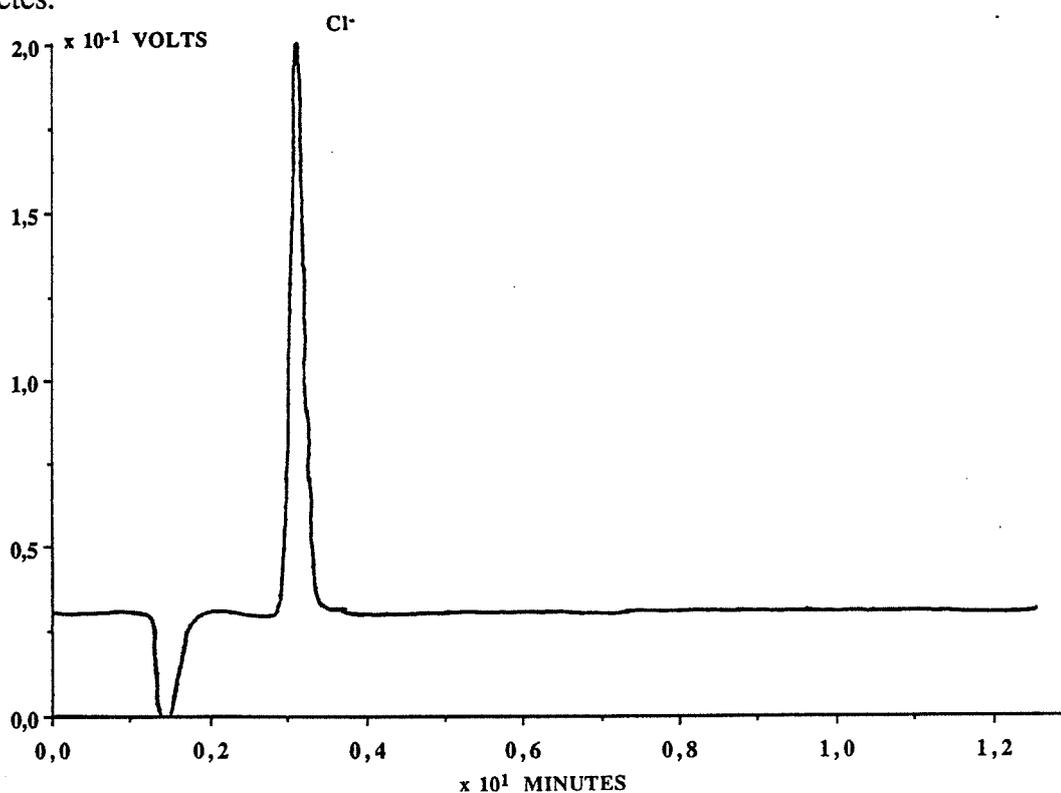


Figure III.8 : Analyse chimique par chromatographie sur le filtrat du charbon actif MERCK

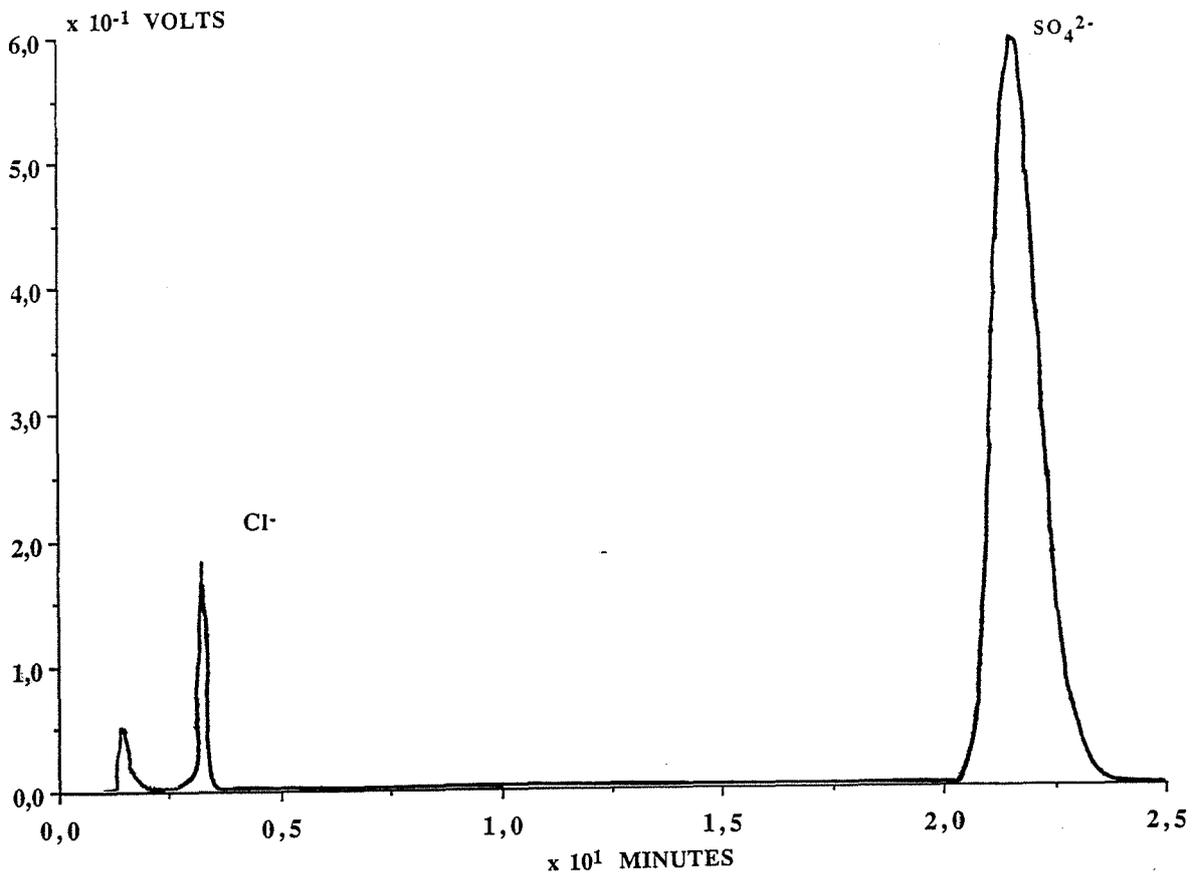


Figure III.9 : Analyse chimique par chromatographie sur le filtrat du charbon actif NORIT

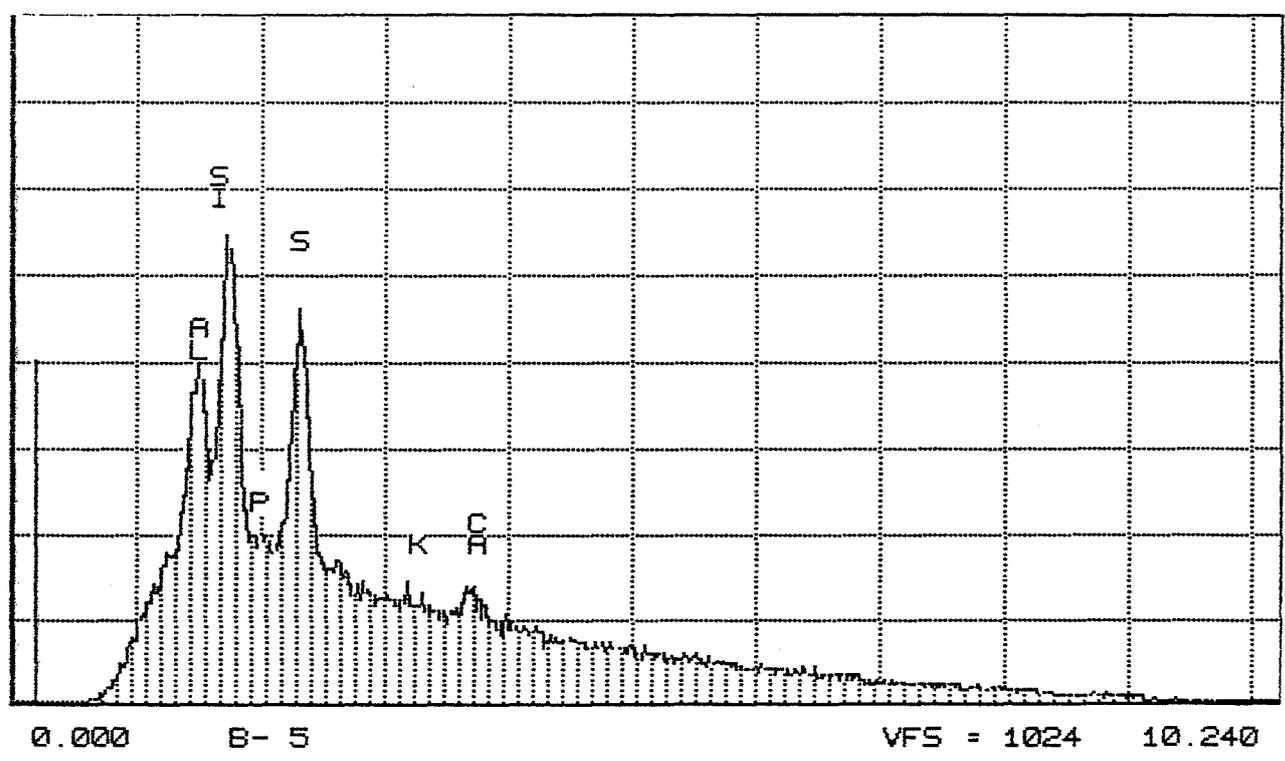


Figure III.10 : Analyse qualitative par le M.E.B (charbon actif MERCK)

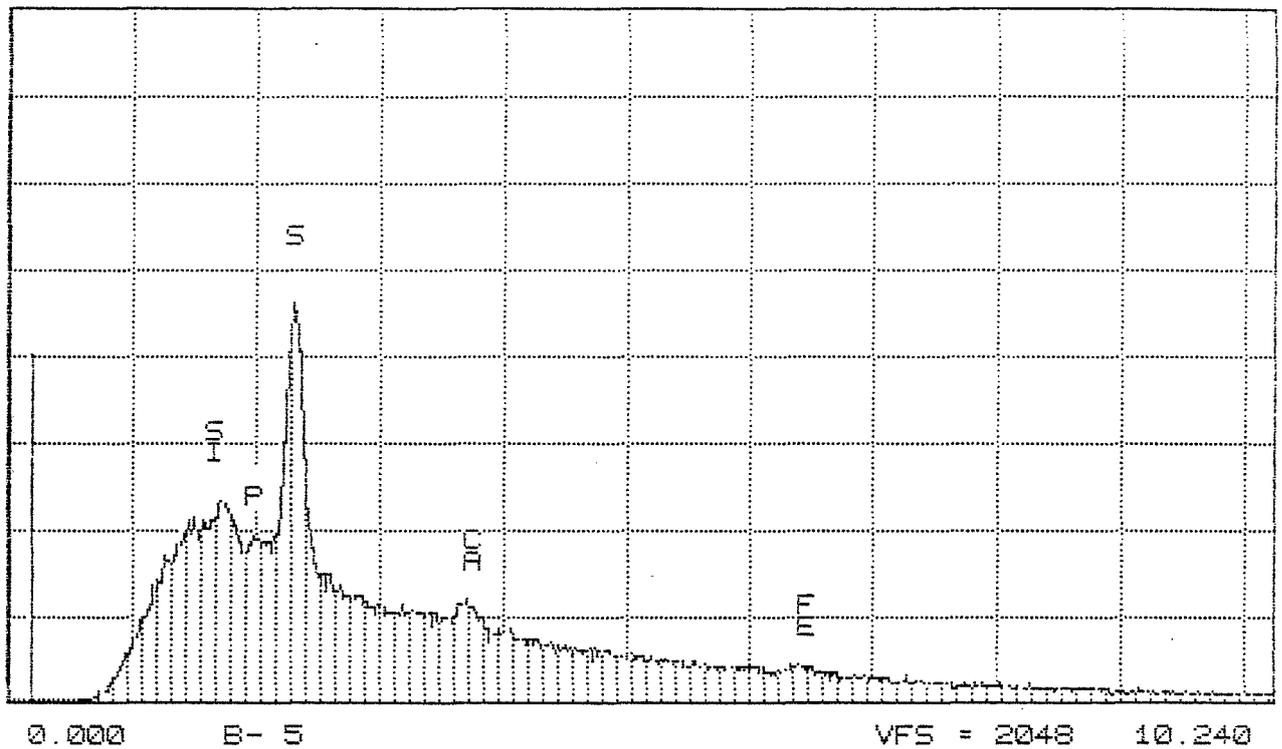


Figure III.11 : Analyse qualitative par le M.E.B (charbon actif NORIT)

### III.2.2. - Etude des propriétés acido-basiques et rédox

Pour connaître les propriétés acido-basiques, une étude par pH-métrie et titrimétrie a été effectuée sur les deux charbons .

#### III.2.2.1. - pH-métrie

Une masse de charbon (1g) est mise en contact avec la solution (150 ml) dans un réacteur à double enveloppe ; la température (25°C) est maintenue fixe à l'aide d'un thermostat (Schéma III.2). L'échantillon trempe dans la solution homogénéisée par un agitateur magnétique (400 tours.mn<sup>-1</sup>).

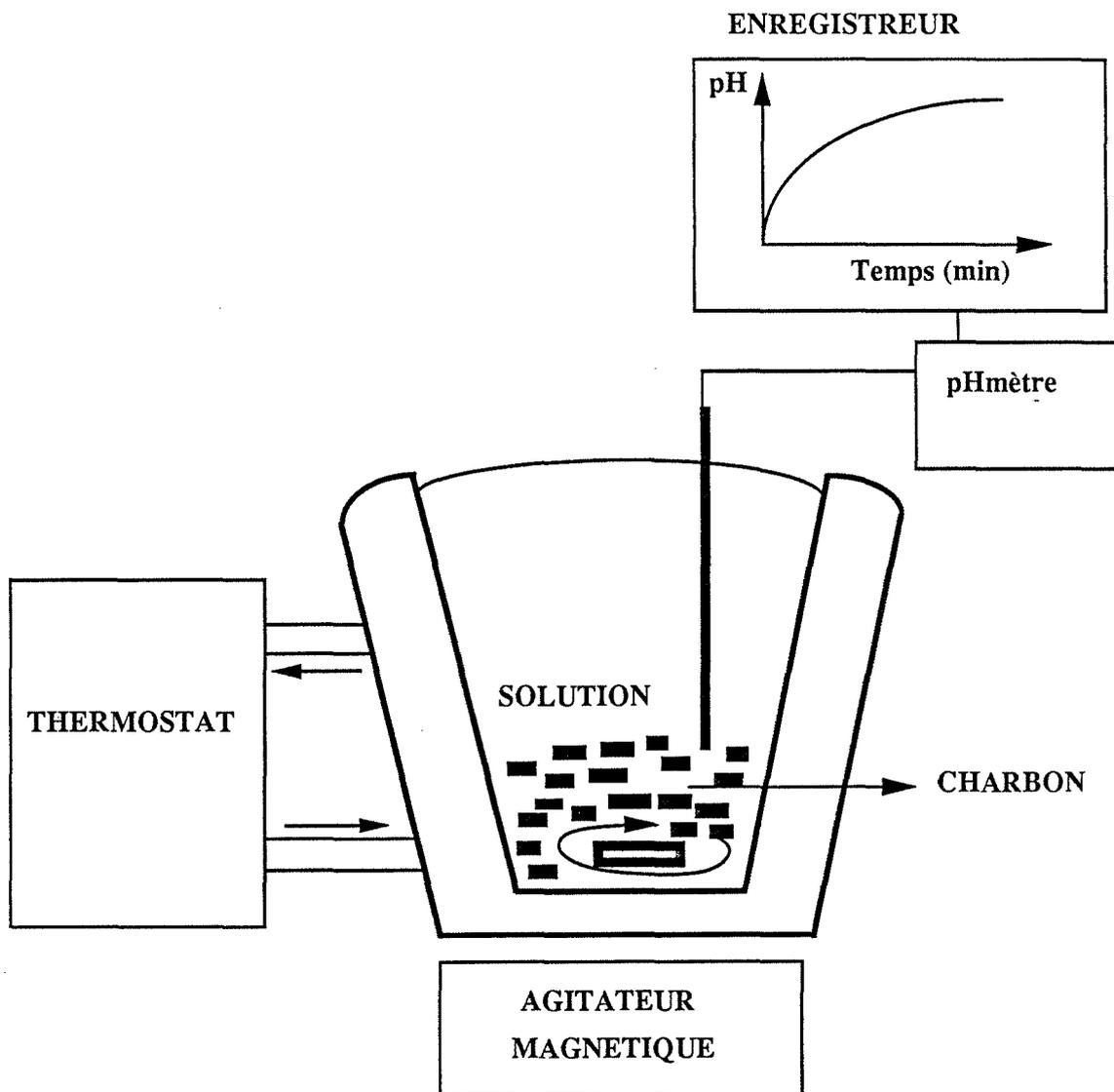
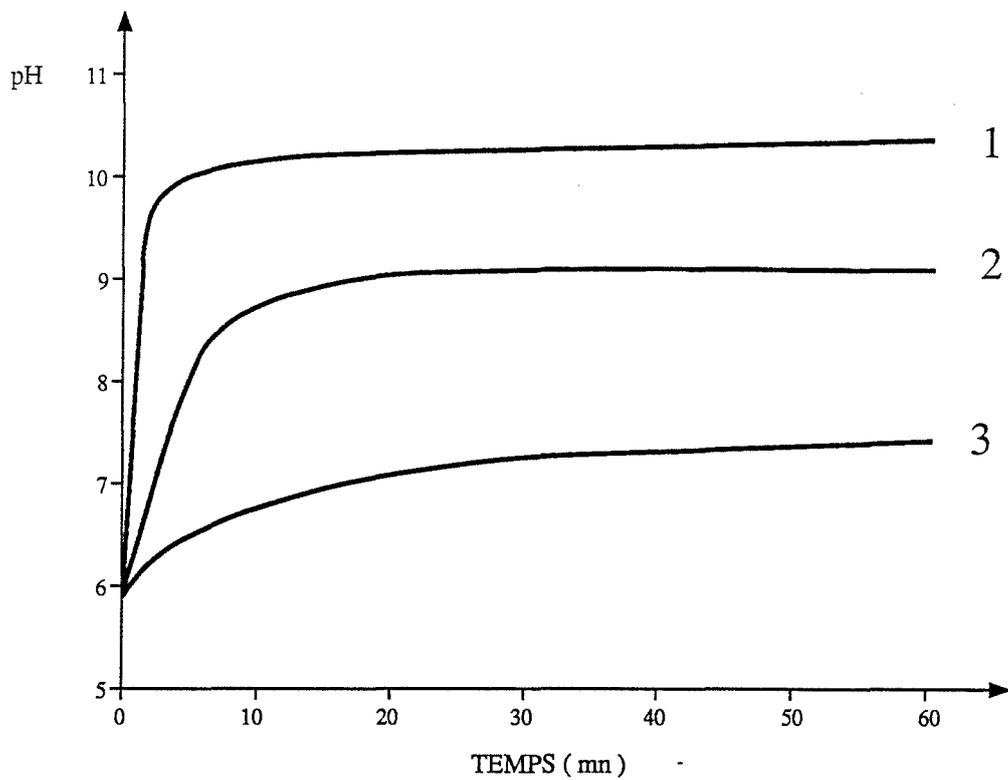
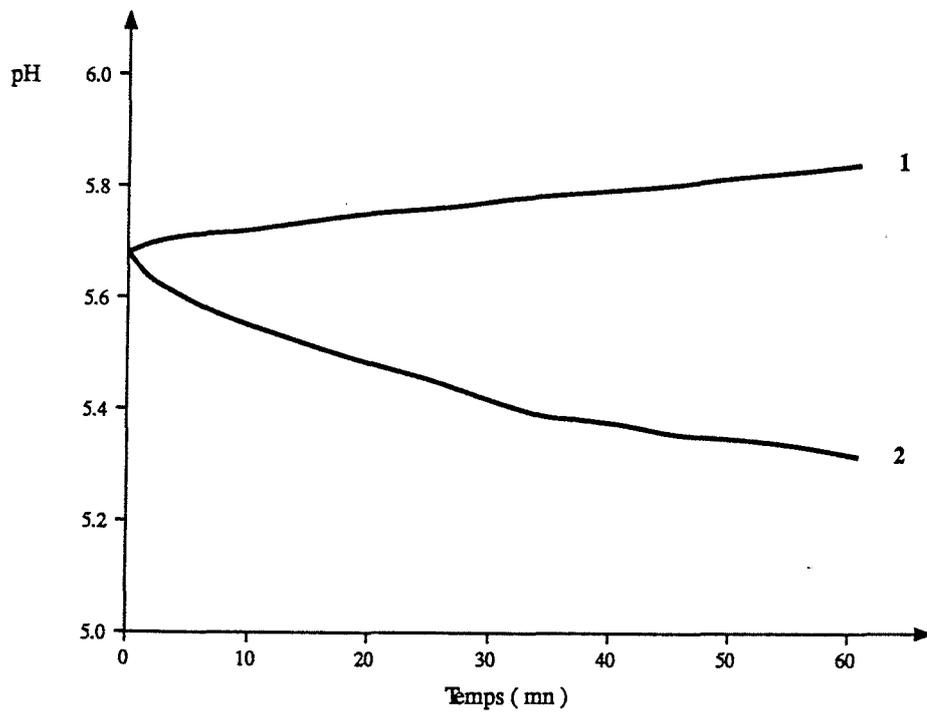


Schéma III.2 : Montage de pHmétrie



**Figure III.12 : Evolution du pH du charbon NORIT mis dans l'eau déminéralisée**

- 1 - charbon NORIT brut d'origine      2 - après immersion et séchage pendant 90 heures  
 3 - après immersion et séchage pendant 140 heures



**Figure III.13 : Evolution du pH du charbon MERCK mis dans l'eau déminéralisée**

- 1 - charbon MERCK brut d'origine      2 - après immersion et séchage pendant 90 heures

Les figures III.12 et 13 donnent l'évolution du pH en fonction du temps. Pour un échantillon donné de charbon NORIT mis en contact avec l'eau déminéralisée non désaérée, le pH augmente au cours du temps (courbe 1, Figure III.12). Après séchage à 25°C, pendant 90 et 140 heures, et remise en contact avec l'eau déminéralisée pure, le comportement du charbon reste qualitativement le même (courbes 2, 3, Figure III.12). Cependant pour le charbon MERCK, on voit que le pH de la solution augmente légèrement lors de la première mise en contact (courbe 1, Figure III.13) mais diminue lors de la seconde mise en contact avec l'eau après séjour à l'ambiante pendant 140 heures (courbe 2, Figure III.13).

Ces résultats montrent que le charbon NORIT possède des propriétés basiques plus importantes que celles du charbon MERCK. En outre, les différentes expériences montrent que les propriétés basiques du charbon NORIT disparaissent pratiquement après deux lavages.

Ainsi les propriétés sorptives d'un charbon actif varient avec la nature du charbon, le temps et le nombre de contacts avec une solution donnée. A température ambiante, il n'y a pas régénération de tous les sites actifs. Cependant, dans le cas d'une eau très acide ou très basique, les deux charbons ont presque le même comportement et le pH varie peu ( $\Delta\text{pH} < 0,1$  à pH 1,5 ou pH 12,5).

Pour voir l'influence des gaz dissous dans l'eau, nous avons procédé au désaéragé de l'eau par barbotage d'azote pendant 5400 s avant la mise en contact des charbons avec la solution et en maintenant la circulation d'azote, lors du suivi du pH. On observe une augmentation du pH initial de la solution, ceci est dû à la suppression des groupements  $\text{CO}_3^{2-}$  dissous, suivant les réactions conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$  gazeux, facilitée par le barbotage de l'azoté.

Pour le charbon MERCK (Figure III.14), on observe une baisse du pH pendant les deux premières mises en contact. Par contre, le charbon NORIT (Figure III.15) se comporte comme dans une eau déminéralisée non désaérée. La durée d'interruption entre la première et la seconde mise en contact est de 20 jours pour les deux charbons.

Le pH se stabilise à la valeur 6 ou 5 pour le charbon MERCK après 40 ou 10 minutes après respectivement la première et la seconde mise en contact. De même pour le charbon NORIT les valeurs sont de 10 et 8,5 après 10 et 40 minutes.

Cette différence de propriétés acido-basiques des deux charbons est certainement due à l'existence de groupements fonctionnels différents sur l'un comme sur l'autre des deux charbons. La nature et la concentration des groupements fonctionnels dépendent de l'histoire

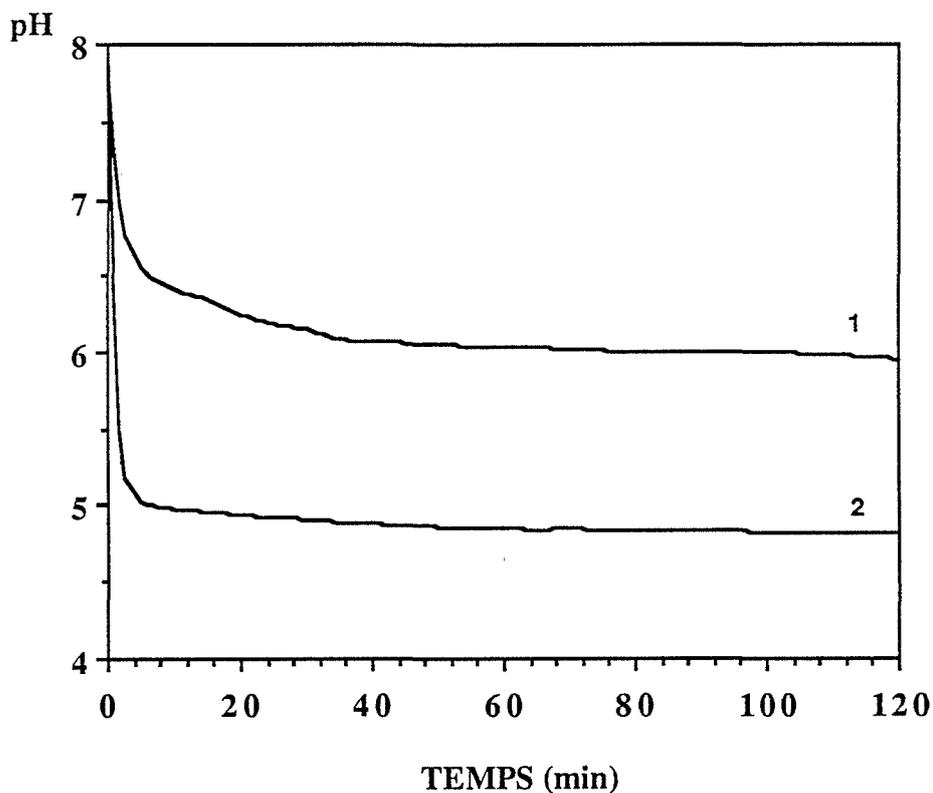


Figure III.14 : Evolution du pH du charbon MERCK mis dans l'eau déminéralisée désaérée

1- charbon MERCK d'origine 2- après immersion et séchage pendant 20 jours

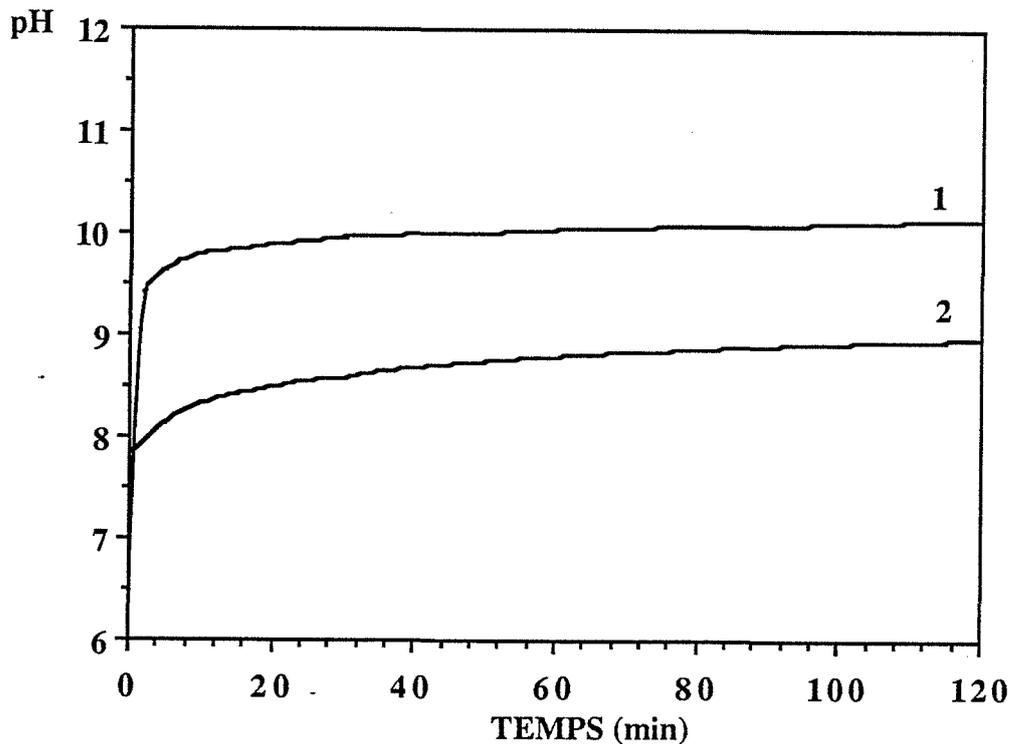


Figure III.15 : Evolution du pH du charbon NORIT mis dans l'eau déminéralisée désaérée

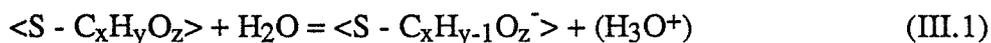
1- charbon NORIT d'origine 2- après immersion et séchage pendant 20 jours

des charbons, c'est-à-dire des conditions de traitement : température, durée, nature des gaz et de leur pression.

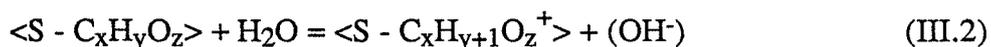
La présence de groupements comme les acides carboxyliques ( $pK_a = 3$ ) ou phénoliques ( $pK_a = 9,8$ ) à la surface des charbons explique la capacité des charbons à fixer les ions, et l'observation de propriétés acido-basiques faibles. Ces groupements qui jouent le rôle de sites d'adsorption d'ions, peuvent être identifiés par plusieurs techniques ; par titrage acido-basique, BOEHM [72,73] indique la présence des groupements carbonyle, hydroxyle, lactone et carboxyle à la surface des charbons actifs.

D'une façon générale nous avons représenté le charbon actif comme une chaîne S de carbones liée à un groupement entre carbone, hydrogène et oxygène  $\langle S - C_xH_yO_z \rangle$ ,  $C_xH_yO_z$  représente un groupement fonctionnel tel que COOH, CHO, CH<sub>2</sub>OH.

Nous pourrions expliquer les variations de pH par les deux équilibres acido-basiques suivants. Le premier s'écrit :



Le deuxième équilibre se formule ainsi :

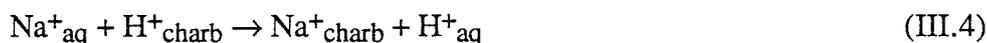


Ces équilibres s'accompagnent d'une variation du nombre de porteurs de charges sur la surface du solide et dans le liquide. L'électroneutralité de l'ensemble de ces deux phases est respectée ( nombre égal de charges sur la surface et dans la solution).

Dans le cas d'une solution aqueuse minéralisée, on peut respecter la neutralité électrique de chaque phase en échangeant, outre un proton ou un hydroxyde, un ion de la solution Na<sup>+</sup> ou CN<sup>-</sup> par exemple. Ainsi l'équilibre (III.1) peut être accompagné de la réaction (III.3) qui rend neutre la solution et le charbon :



La réaction globale obtenue consiste en un échange d'ions  $H^+$  du charbon et d'ions  $Na^+$  de la solution :



Les sites échangeurs du charbon sont probablement des carboxylates ou des phénates, et de même on peut échanger des anions  $A^-$  avec des ions  $OH^-$ .

### *III.2.2.2. - Titrimétrie*

Pour les mesures de titrage acido-basique des charbons actifs, les échantillons (1g) sont mis en contact avec une solution (50 ml) (Schéma III.3) contenant soit de l'eau déminéralisée, soit un mélange de soude  $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$  et d'un électrolyte  $0,095 \text{ mol.l}^{-1}$  dont les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  n'ont aucune activité acido-basique. L'acide utilisé pendant cette étude est de l'acide chlorhydrique  $0,1N$ . La solution a été désaérée pendant 1800 s par barbotage d'azote avant l'introduction des charbons et durant la période de titrage.

Les mesures sont effectuées après stabilisation du pH soit 3600 s après la mise en contact. L'appareil utilisé permet d'obtenir l'évolution du pH en fonction du volume d'acide versé.

Les résultats de l'étude du titrage acido-basique des deux charbons (Figure III.16) mis dans l'eau déminéralisée montrent que le charbon NORIT possède au moins deux acidités bien distinctes, les volumes d'acides versés nécessaires à la neutralisation de la base sont respectivement de 1,7 et de  $4,25 \text{ cm}^3$ . Les pH de neutralisation sont de 8,5 pour la première acidité et de 5,25 pour la deuxième. Cependant pour le charbon MERCK aucune neutralisation n'est observée et le pH varie très rapidement comparé à celui du charbon NORIT. Ceci nous montre que le charbon MERCK possède des propriétés plus acides que le charbon NORIT. De même un titrage acido-basique sur le charbon MERCK menée avec une solution  $10^{-2}N$  ne fait apparaître aucune vague de neutralisation (ANNEXE du chapitre III, figure A.III.1) .

Sur la figure III.17 sont portés les résultats relatifs au titrage des échantillons de charbon NORIT mis en contact avec une solution de soude  $0,005 N$  : un échantillon de charbon brut, un échantillon lavé avec l'eau déminéralisée pendant 12 heures et soumis aux ultra-sons pendant une demi-heure, un échantillon lavé avec  $HCl 0,1N$  3 fois et soumis aux ultra-sons pendant une demi-heure après chaque lavage puis lavé pendant 12 heures avec l'eau déminéralisée.

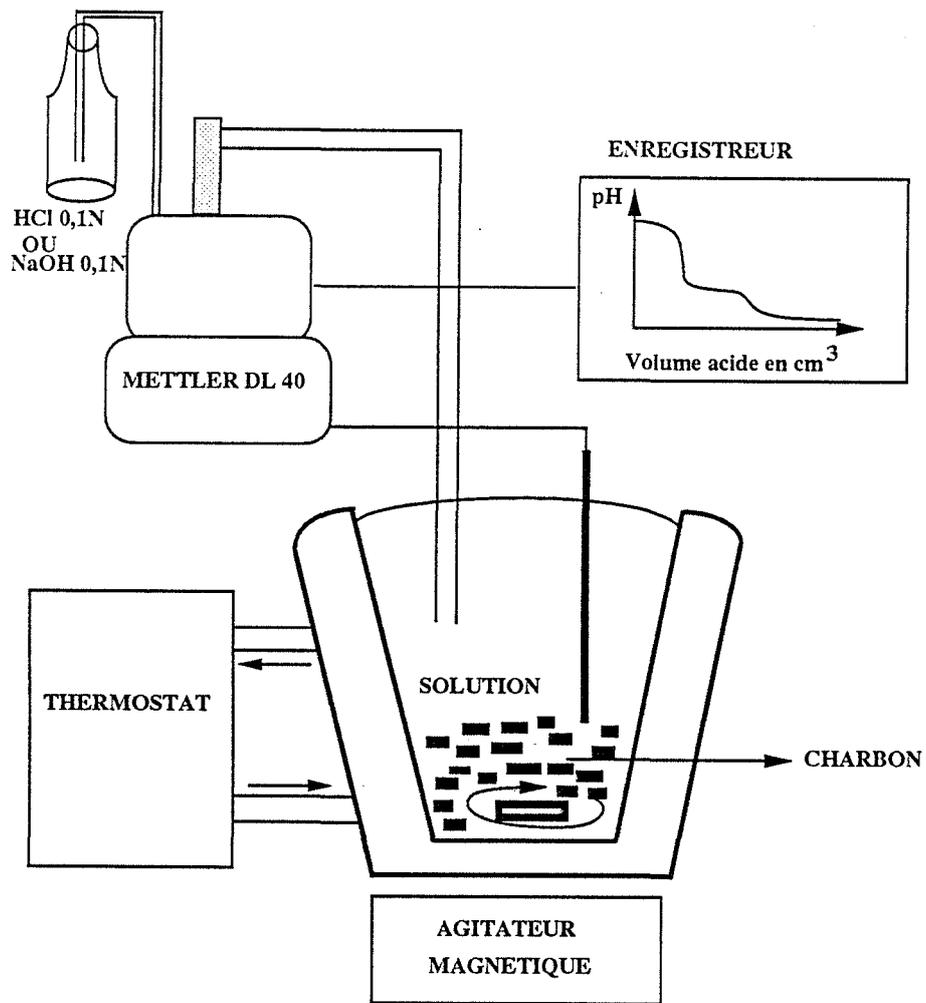


Schéma III.3: Montage de titrimétrie

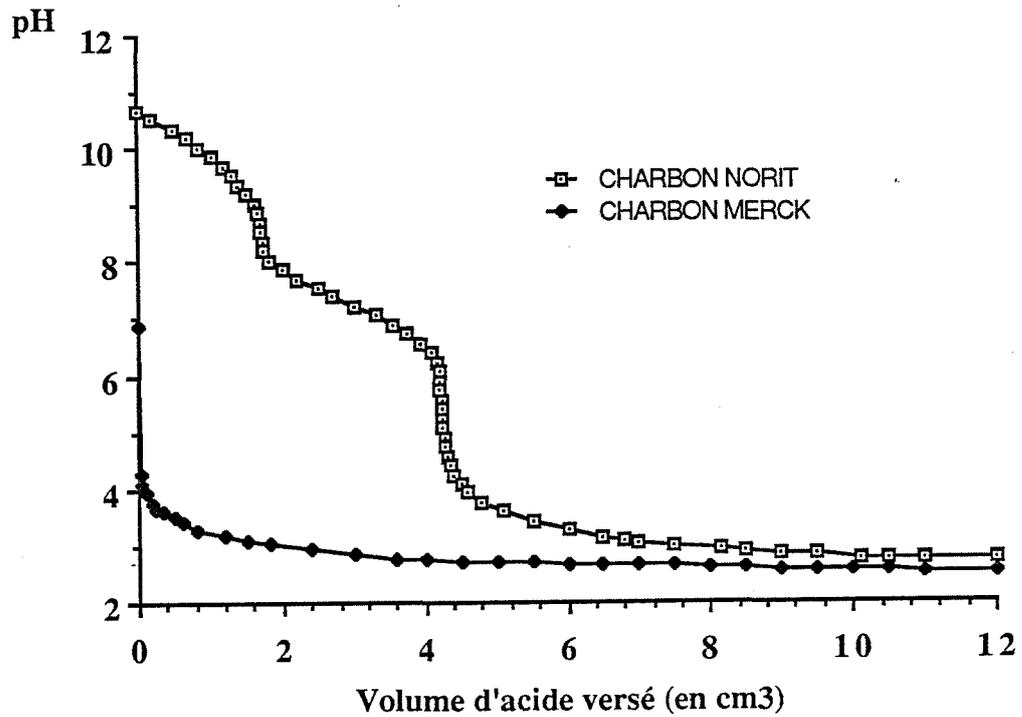


Figure III.16 : Titrage acido-basique des charbons actifs MERCK et NORIT

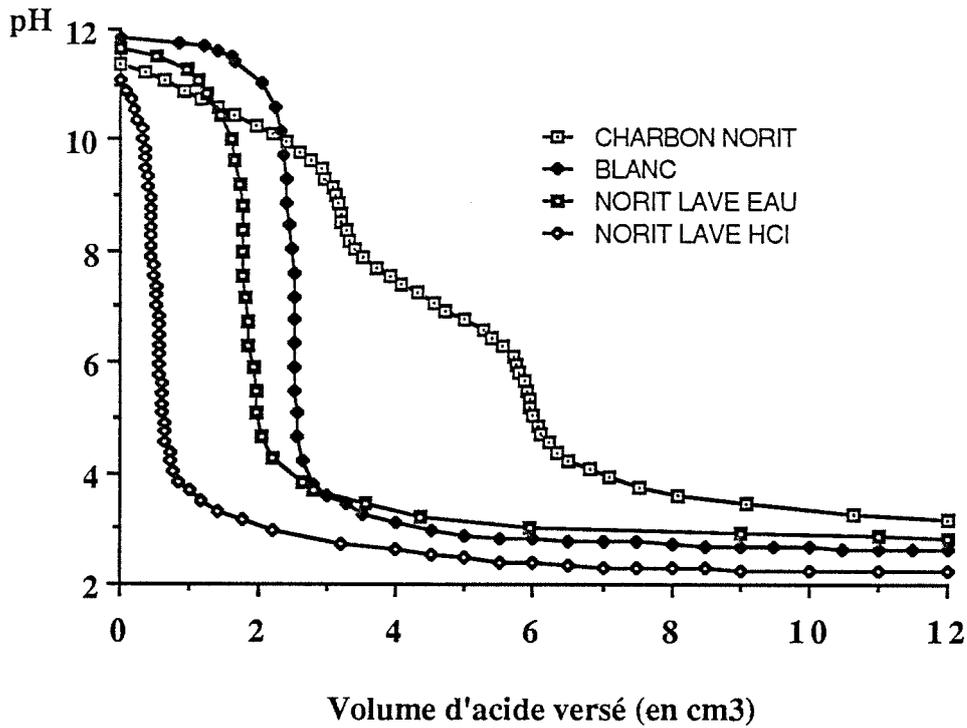


Figure III.17 : Influence des lavages sur le titrage acido-basique du charbon actif NORIT

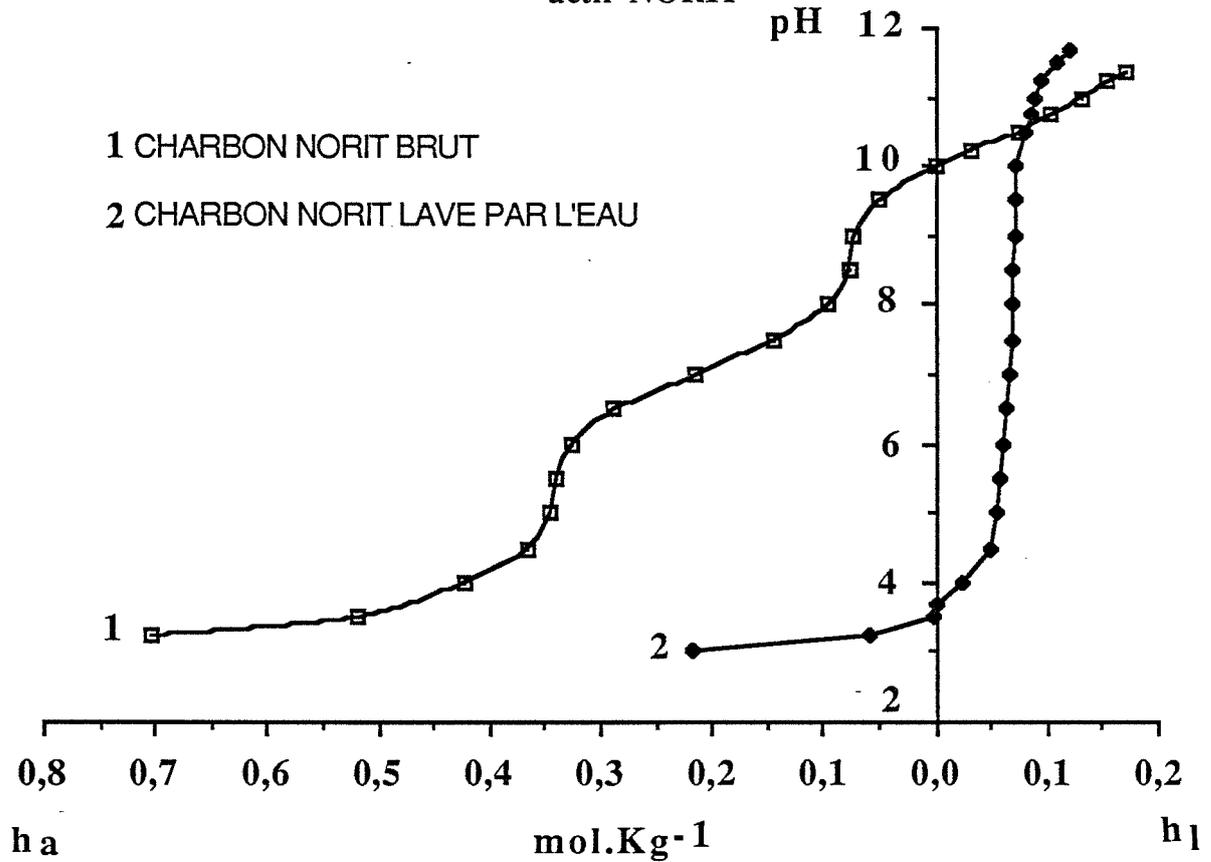


Figure III.18 : Variation de la quantité d'ions  $H^+$  adsorbée ou libérée en fonction du pH sur le charbon actif NORIT

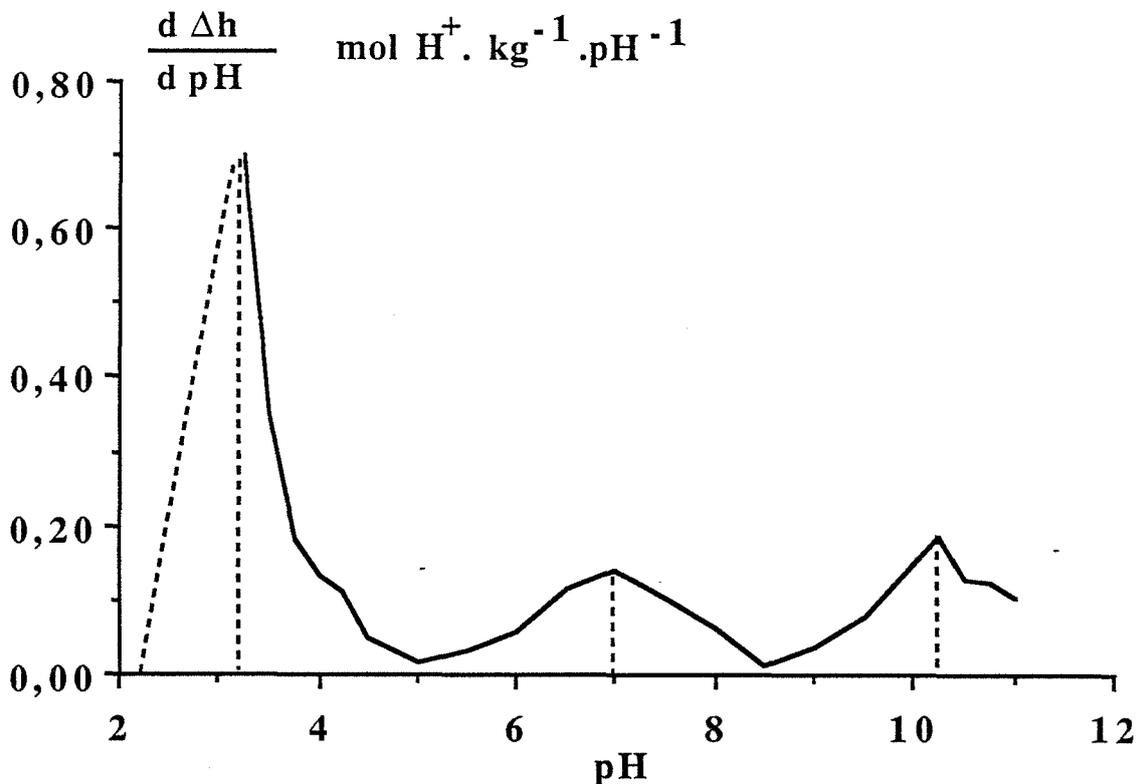


Figure III.19 :  $d\Delta h/dpH$  en fonction du pH (charbon actif NORIT)

La courbe de titrage du charbon brut montre l'existence de deux zones de virage correspondant à deux acidités différentes, l'allure de cette courbe est identique à celle de la figure III.16. La différence entre cette courbe et la courbe du blanc (dosage de la soude sans charbon) montre la présence de substances inorganiques à la surface du charbon (le volume de fin de neutralisation pour le blanc est de  $2,5 \text{ cm}^3$  au lieu de  $6,0 \text{ cm}^3$  pour le charbon brut). Le lavage du charbon par l'eau déplace complètement les substances carbonatées de la surface, l'allure de la courbe est semblable à celle du blanc, le volume d'acide versé correspondant à la fin de neutralisation est d'environ  $2 \text{ cm}^3$ . De même le lavage par l'acide a déplacé toutes les substances carbonatées de la surface; cependant la position du point final de neutralisation ( $0,6 \text{ cm}^3$ ) comparé à celui du blanc montre qu'une grande quantité d'acide a été adsorbée pendant le lavage par l'acide et qui n'a pas été déplacée par le lavage à l'eau.

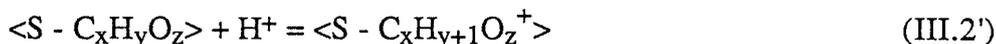
Sur la figure III.18 sont portées les quantités d'ions  $H^+$  libérées et adsorbés en fonction du pH.

Soit :

$$\Delta h = h_1 - h_a$$

$h_1$  est la quantité d'ions  $H^+$  libérés suivant la réaction (III.1).

$h_a$  est la quantité d'ions  $H^+$  adsorbés suivant la réaction (III.2) écrite autrement :



Sur la figure III.18, le point où la courbe rencontre l'axe des ordonnées représente le point de charge nulle (PCN), c'est à dire le pH où le nombre d'ions  $H^+$  libérés (réaction III.1) par les groupements acides est égal au nombre d'ions  $H^+$  fixés par des groupements basiques (réaction III.2'). Les PCN sont respectivement de 10 et de 3,25 pour le charbon brut et le charbon lavé avec l'eau. Avant et après ce pH la courbe obtenue représente la différence cumulée entre les ions  $H^+$  libérés et fixés respectivement par les groupements acides et basiques

La courbe différentielle  $d\Delta h/dpH$  tracée en fonction du pH (Figure III.19) nous renseigne sur la distribution des valeurs des pKa des différents groupements fonctionnels présents. Les pics sont obtenus pour des valeurs de pH : 10,25, 7 et 3,25. Le pic à pH = 7 est dû à la présence de groupements fonctionnels acides de pKa identique à celui de l'acide carbonique. Quant au pic obtenu à pH = 3,25 il est peut être dû à la présence de groupements carboxyliques (pKa = 3). Le pic relatif au pH 10,25 peut être attribué à l'existence de groupements fonctionnels de type phénoliques (pKa = 9,8).

*Il résulte de l'étude titrimétrique que le charbon actif NORIT présente à sa surface des substances carbonatées. Le lavage par l'eau et par l'acide déplace ces substances.*

Cette étude, nous a permis de mettre en évidence la présence de trois types de sites différents

### **III.2.2.3. - Analyse par fluorescence X, microscopie électronique et zétamétrie**

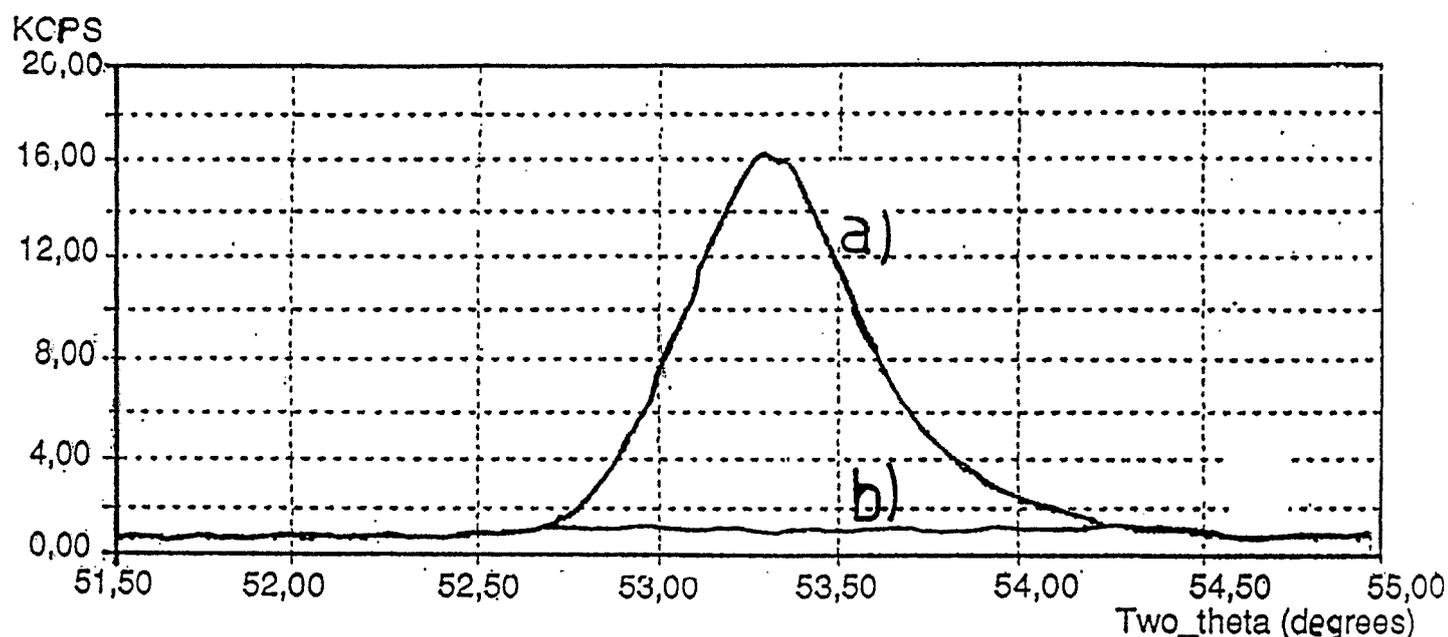
Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats relatifs à la détection de l'or adsorbé au moyen de la fluorescence X, de la microscopie électronique sur le charbon actif NORIT, et de l'évolution du potentiel zéta des deux charbons en fonction du pH et également les modifications apportées à la surface du charbon par l'adsorbat dans le cas du charbon NORIT.

### III.2.2.3.1.- Analyse par fluorescence X et microscopie électronique

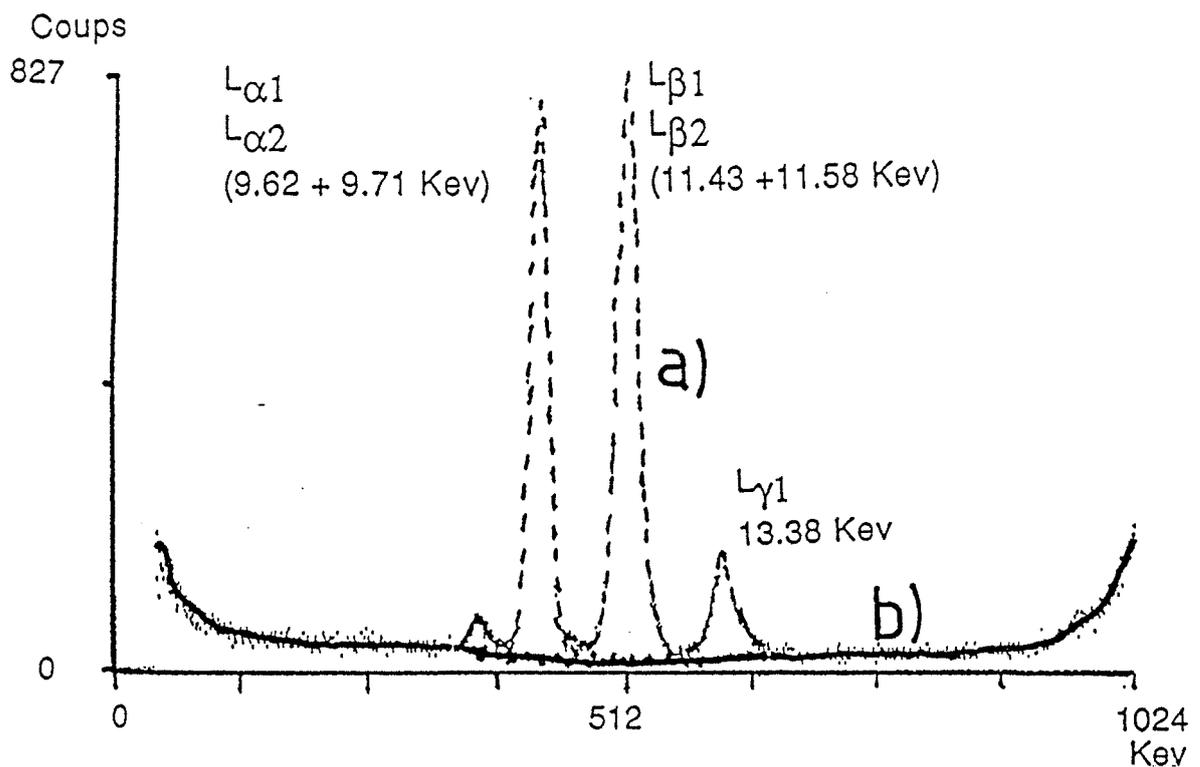
L'analyse qualitative par fluorescence X a été effectuée de deux façons. A l'aide d'un appareil PHILIPS PW 1404 à anode de rhodium sous vide de 3 Pa, le spectre de fluorescence X de l'élément à analyser est tracé en fonction de l'angle  $2\theta$ . Nous avons également utilisé un appareil ENERTEC avec une source radioactive d'Amercium, le spectre est représenté en fonction de l'énergie d'excitation.

Les spectres de fluorescence X obtenus correspondant à un échantillon de charbon actif NORIT ayant adsorbé environ 0,75 mole d'or par kilogramme de charbon. L'échantillon a été préparé en mettant en contact une masse de charbon avec une solution aqueuse de dicyanoaurate de sodium. Puis il a été séparé par filtration et séché à température ambiante avant d'être analysé.

Sur la figure III.20 a on observe un pic caractéristique de l'or situé à l'angle  $2\theta$  égal à  $53,29^\circ$ . Le spectre de la figure III.21 a donné les raies  $L\alpha$ ,  $L\beta$  et  $L\gamma$  de l'or. Les spectres des figures III.20 b et 21 b correspondent à un échantillon de charbon brut.



**Figure III.20 : Analyse qualitative par fluorescence X à l'aide d'un appareil PHILIPS PW 1404**  
a) charbon actif NORIT ayant adsorbé de l'or  
b) charbon actif NORIT brut



**Figure III.21 : Analyse qualitative par fluorescence X à l'aide d'un appareil ENERTEC**  
**a) charbon actif NORIT ayant adsorbé de l'or**  
**b) charbon actif NORIT brut**

Une analyse micrographique a été effectuée sur le même échantillon par le microscope électronique à balayage M.E.B "JEOL J.S.M 840". Sur La figure III.22 est présenté le spectre du charbon actif NORIT après sa mise en contact avec une solution aqueuse de dicyanoaurate de sodium.

L'analyse par fluorescence X et micrographie nous a permis de mettre en évidence la présence de l'or en phase adsorbée, cependant ces deux techniques ne nous permettent pas de faire une identification structurale de la nature de l'espèce adsorbée. Une analyse supplémentaire par diffraction X et spectrophotométrie infra-rouge ne nous a pas donné davantage de renseignements supplémentaires sur la structure de l'espèce adsorbée : la structure amorphe des charbons actifs rend leur investigation par les méthodes physiques d'analyse assez difficile.

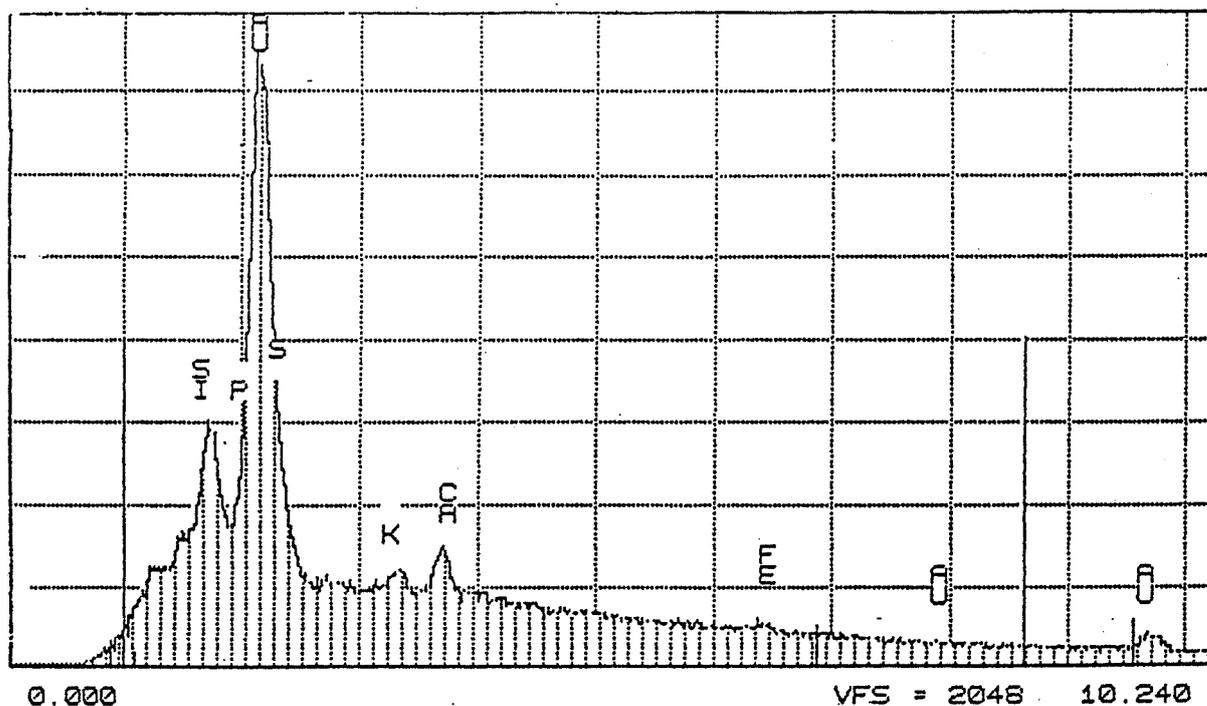


Figure III.22 : Analyse qualitative par MEB d'un échantillon de charbon NORIT ayant adsorbée de l'or

#### III.2.2.3.2. - Etude du potentiel zéta

Le potentiel zéta représente essentiellement la mesure de la charge effective de la surface du solide dans la suspension. L'évolution du potentiel zéta est donnée en fonction du pH pour les deux types de charbons étudiés. Cette mesure est effectuée dans de l'eau déminéralisée en absence de tout électrolyte, les échantillons ont été broyés préalablement pour avoir des grains de dimension inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , limite de mesure de l'appareil. Le pH de la suspension est ajusté soit par ajout de HCl 0,1N soit par NaOH 0,1N. La mesure du potentiel zéta est effectuée après équilibre.

Les courbes de la figure III.23 montrent que les deux charbons présentent des potentiels zéta différents. On constate que ce potentiel diminue quand le pH de la solution augmente. Le point de charge nulle PCN, qui correspond à l'égalité entre l'activité des sites négatifs et des sites positifs (c'est à dire  $\zeta = 0$ ), est respectivement de 2 et 4,25 pour le charbon NORIT et MERCK. Les deux charbons présentent une charge négative à leur surface pour des pH supérieurs au PCN. Cette charge est due probablement aux groupements fonctionnels oxygénés comme les groupements phénols et carboxyliques.

Cette différence est liée elle aussi à la nature des différents groupements fonctionnels existants à la surface de chacun des deux charbons.

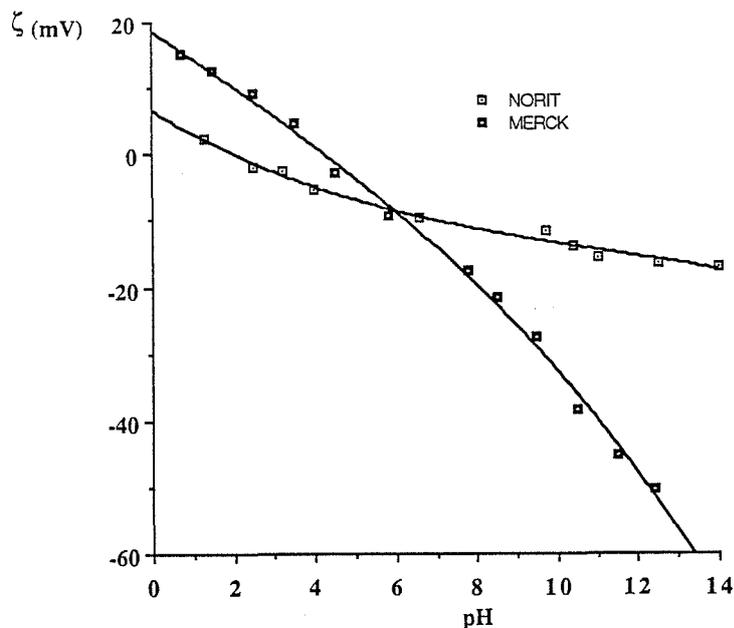


Figure III.23 : Evolution du potentiel zéta en fonction du pH

L'adsorption des anions provoquent une variation de la charge superficielle du charbon et donc du potentiel zéta. Les résultats présentés sur la figure III.24 montrent que ce potentiel mesuré à l'équilibre avec un pH égal à pHe devient plus négatif quand la quantité d'or adsorbée augmente. Ceci nous permet de penser que l'or peut être adsorbé sous sa forme anionique  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sans subir de transformation. Si l'or s'adsorbait sous forme de précipité AuCN par exemple, la charge superficielle du charbon ne serait pas modifiée de façon aussi importante.

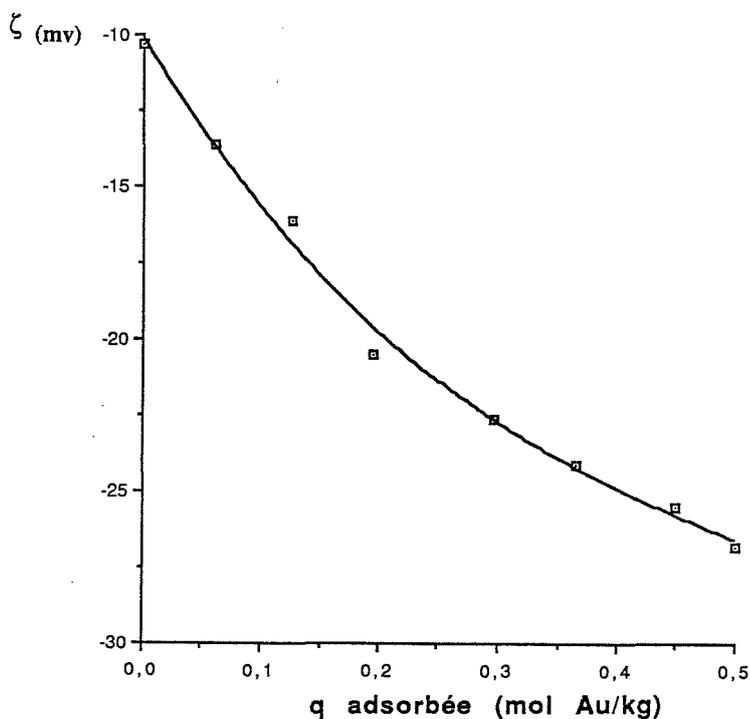


Figure III.24 : Evolution du potentiel zéta du charbon NORIT en fonction de la quantité adsorbée pHe de mesure du potentiel zéta = 9,2

#### III.2.2.4. - Potentiométrie

Pour les mesures de potentiels rédox des charbons actifs, les échantillons sont mis en contact avec une électrode en platine ; le lit du charbon (1, 2 g) est maintenu compact entre deux verres frittés (Schéma III.4). Les solutions (150 ml) circulent à travers la cellule, en circuit fermé, avec un débit constant de  $0,2 \text{ ml.s}^{-1}$ . Les grandeurs (E et pH) sont mesurées toutes les 10 minutes.

Sur les figures III.25 à 29, nous avons présenté les potentiels rédox mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée (e.c.s) mais rapportés à une électrode normale à hydrogène (e.n.H), et les variations du pH des deux charbons mis en contact avec des solutions aqueuses non désaérées avec ou sans ajout de NaCN et de  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ .

Les potentiels des deux charbons présentent des comportements différents dans l'eau non désaérée. Le potentiel du charbon NORIT passe par un minimum et augmente progressivement pour se stabiliser après 72 heures ; ce minimum peut s'expliquer par la variation rapide du pH de la solution (Figure III.25). Cependant le potentiel du charbon actif MERCK présente un maximum et diminue progressivement pour se stabiliser (Figure III.26). Les valeurs enregistrées après 72 heures sont légèrement différentes pour les deux types de charbons.

Pour une solution aqueuse de NaCN à  $0,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  en contact avec du charbon actif NORIT, le potentiel présente la même allure que pour le système charbon-eau pure. Avec le charbon MERCK, on observe une diminution rapide suivie d'une augmentation (Figure III.27).

Considérons maintenant les potentiels rédox des deux charbons mis dans des solutions aqueuses de  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ . Pour le charbon NORIT, le potentiel présente la même allure que pour l'eau déminéralisée et que pour les solutions de NaCN, mais le minimum de potentiel se situe à 175 mV (e.n.H.) après 10 minutes environ, alors que la courbe du pH est inchangée, le potentiel à l'équilibre après 72 heures vaut 380 mV. Pour le charbon MERCK, le potentiel croît rapidement au début de 390 à 450 mV puis reste stable, alors que le pH croît lentement de 6,2 à 6,7.

Ces potentiels diminuent quand le pH et la concentration initiale augmente (Figures III.28 et 29).

Le potentiel rédox mesuré est en fait un potentiel mixte résultat de la superposition de plusieurs équilibres possibles :

Pour des solutions aqueuses, le couple oxygène/eau intervient ) :



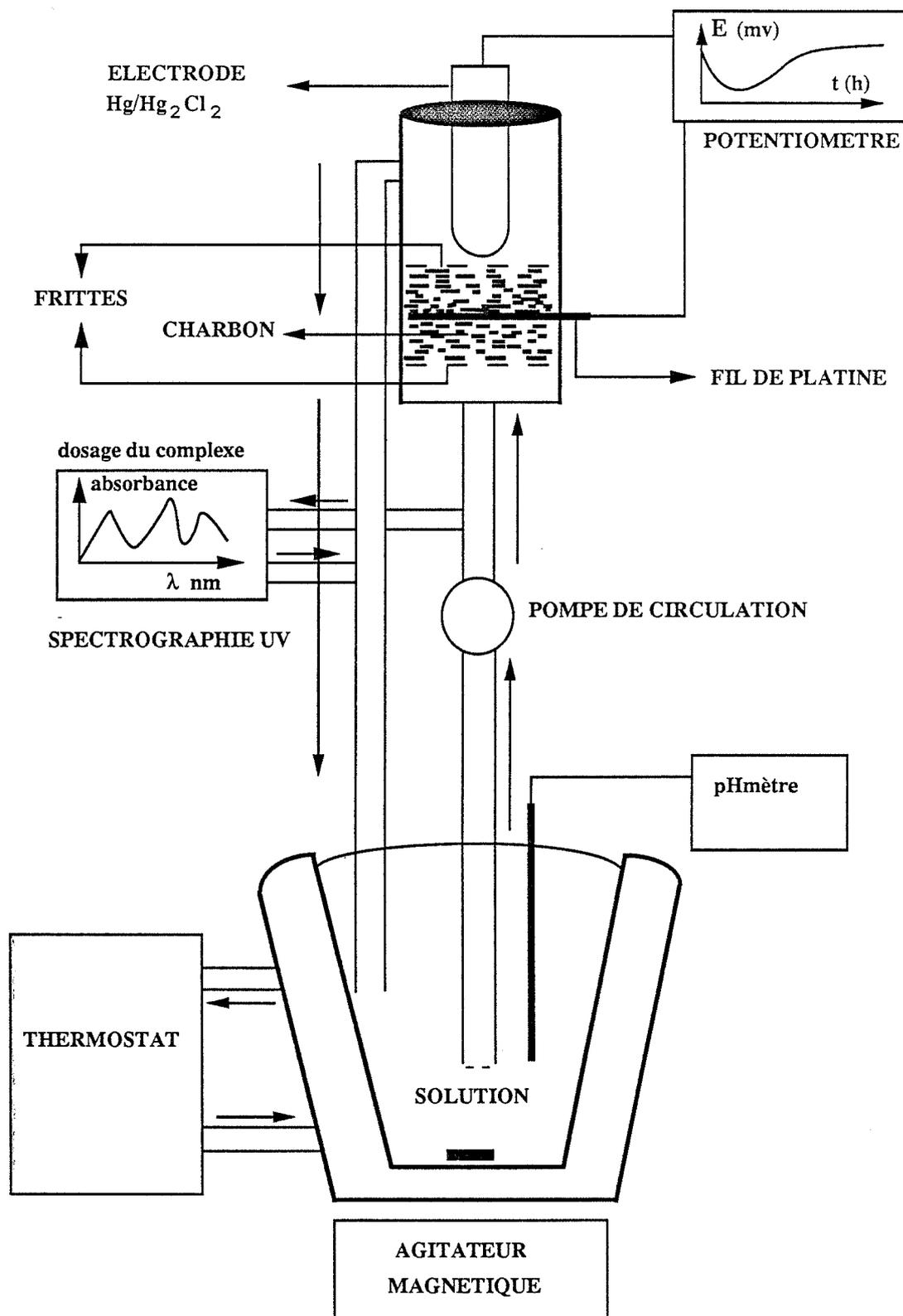


Schéma III.4 : Montage de potentiométrie

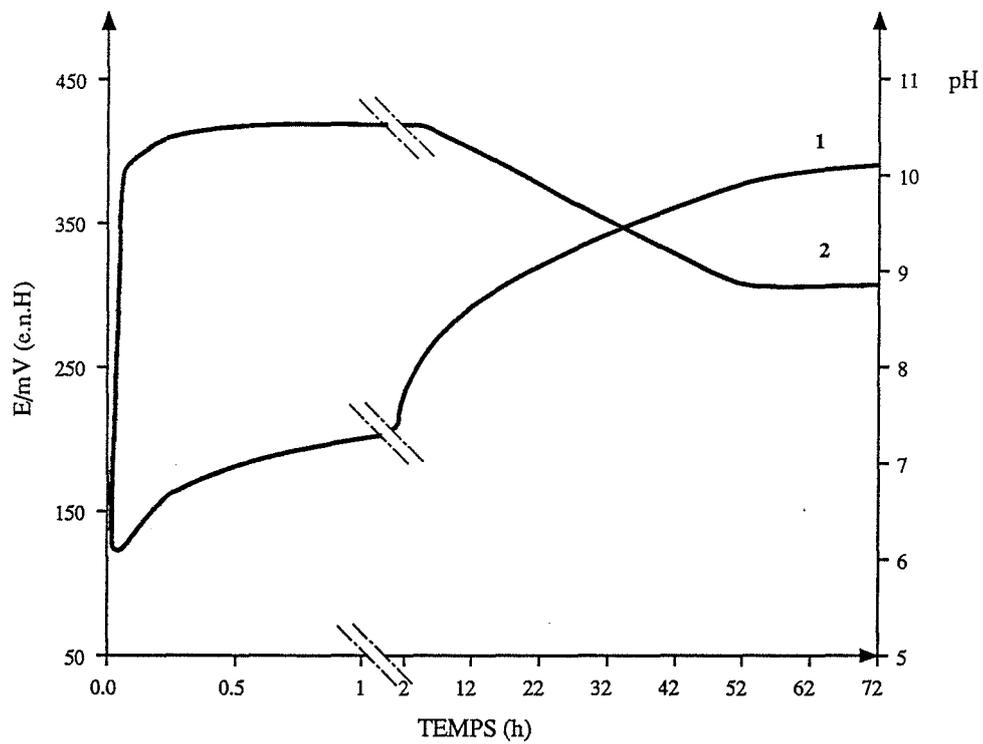


Figure III.25 : Evolution du pH et du potentiel du charbon actif NORIT mis dans l'eau déminéralisée (1- potentiel, 2- pH)

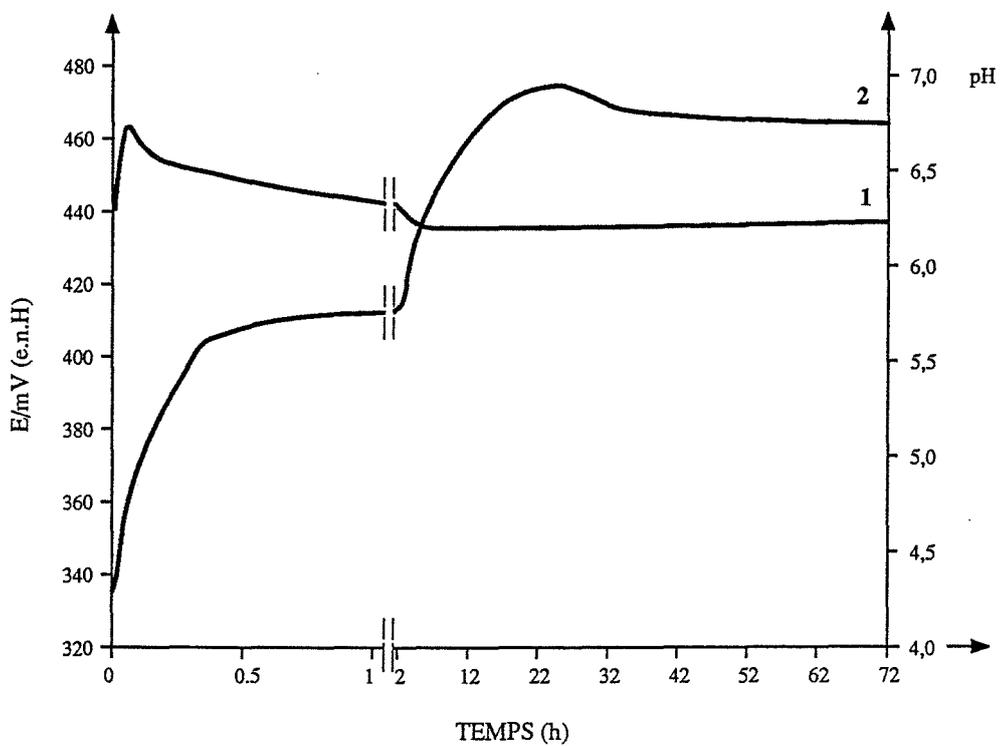


Figure III.26 : Evolution du pH et du potentiel du charbon actif MERCK mis dans l'eau déminéralisée (1- potentiel, 2- pH)

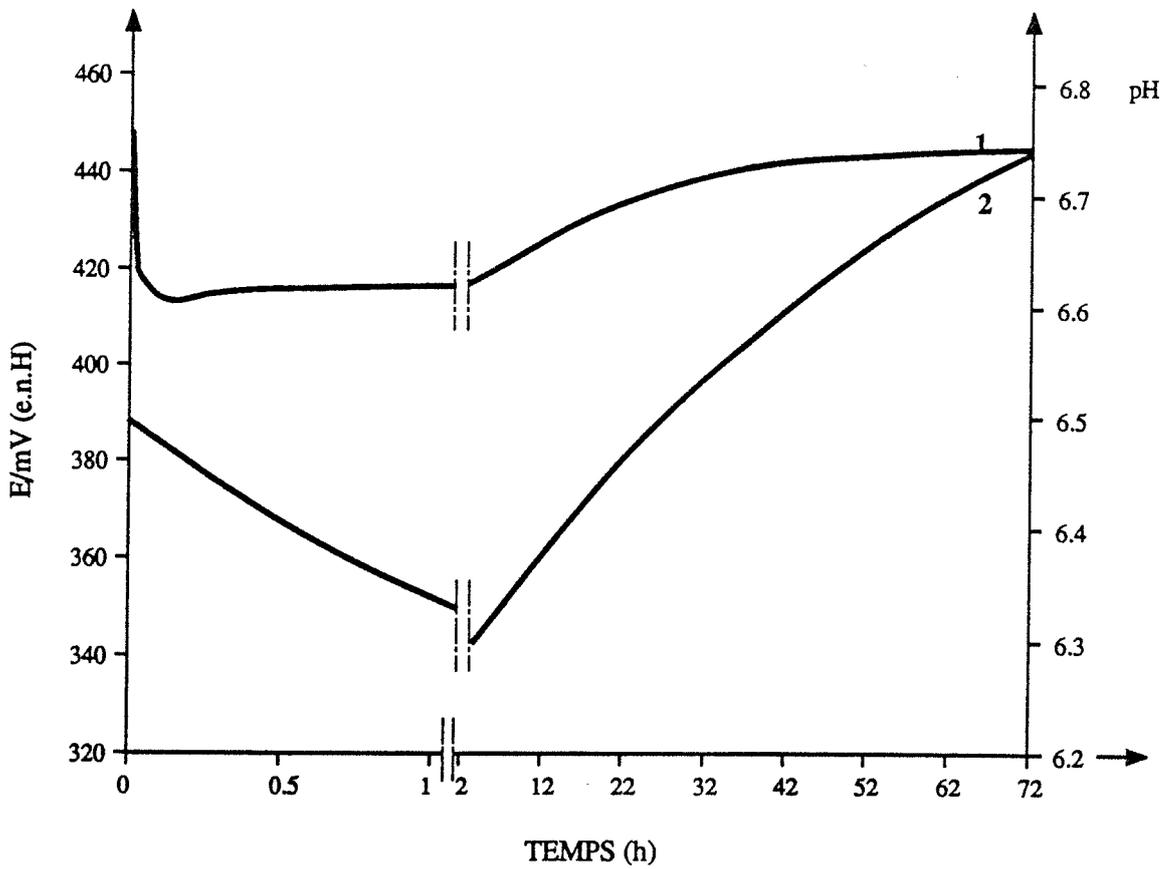


Figure III.27 : Evolution du pH et du potentiel du charbon actif MERCK mis dans une solution aqueuse de  $\text{NaCN } 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  (1- potentiel, 2-pH)

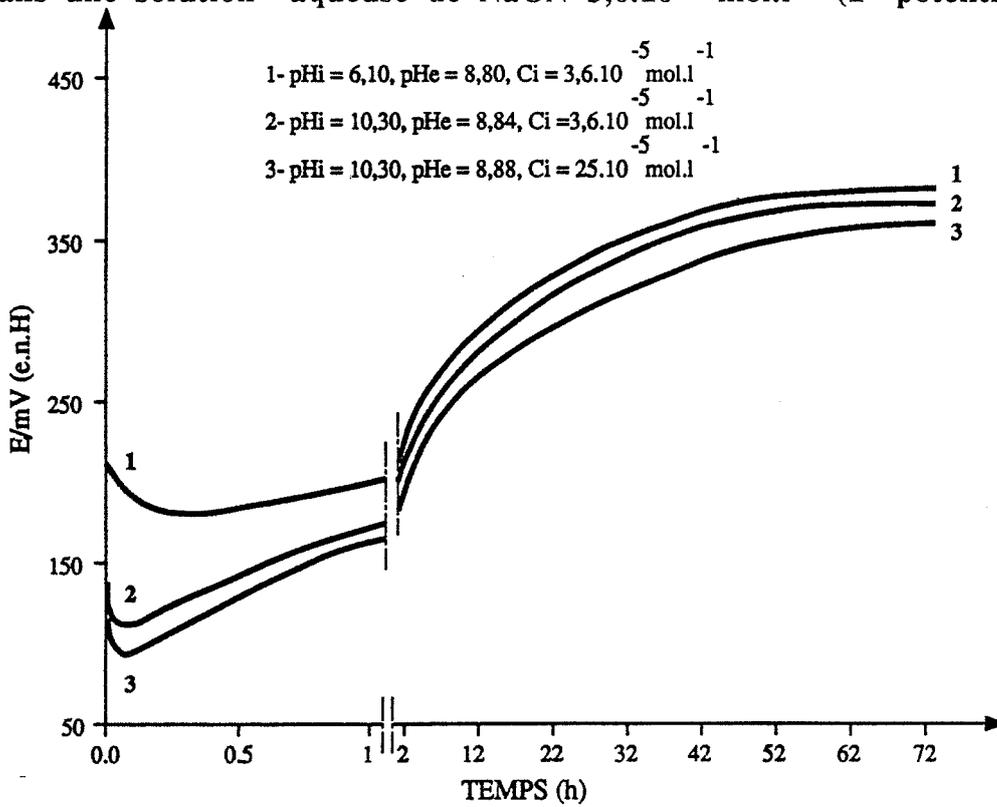


Figure III.28 : Influence de la concentration et du pH initial sur le potentiel du charbon actif NORIT mis dans une solution aqueuse de  $\text{NaAu(CN)}_2$

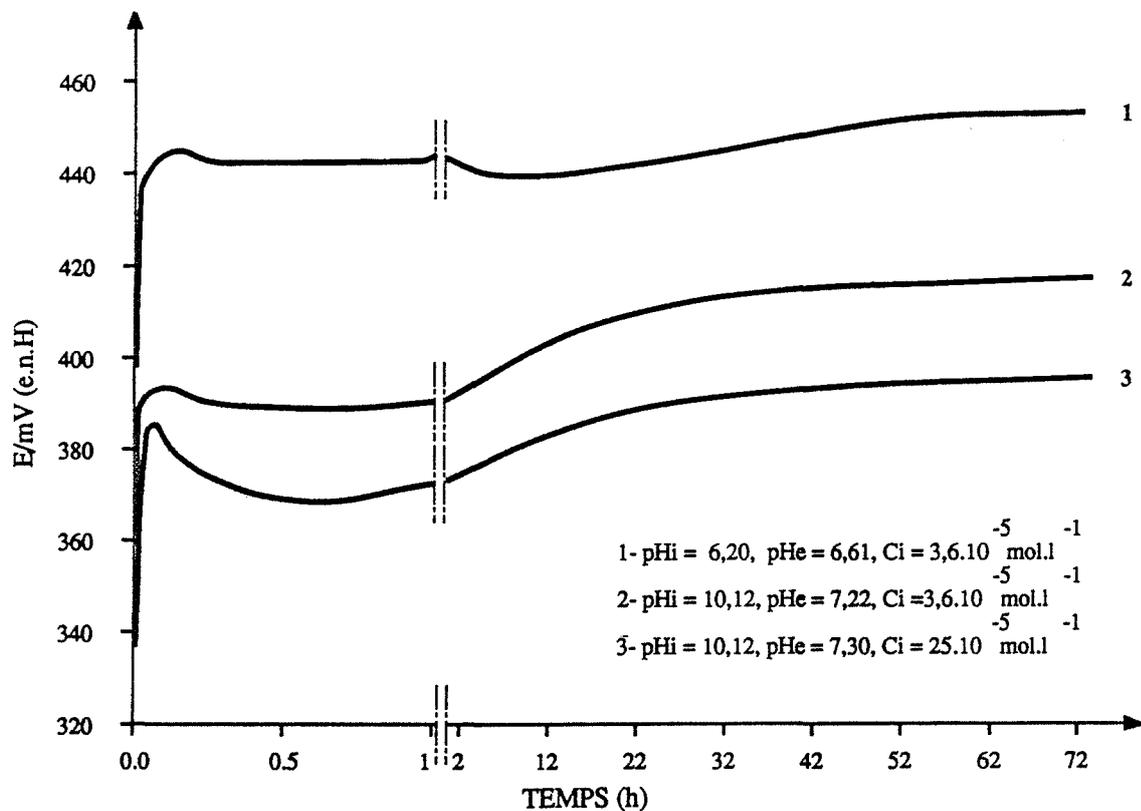
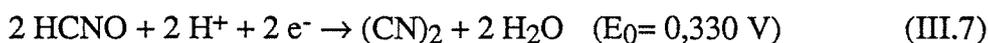


Figure III.29 : Influence de la concentration et du pH initial sur le potentiel du charbon actif MERCK mis dans une solution aqueuse de NaAu(CN)<sub>2</sub>

Dans le cas de solutions cyanurées, BERNARDIN [74] a trouvé que les ions CN<sup>-</sup> sont transformés en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et NH<sub>3</sub>.

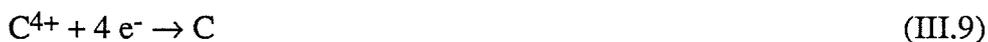
TSUCHIDA [45], admet que les ions CN<sup>-</sup> peuvent s'oxyder en C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> suivant les réactions :



Par ailleurs, les charbons actifs présentent vis à vis de l'eau un potentiel qui peut être dû à des couples rédox comme quinone/hydroquinone [45].



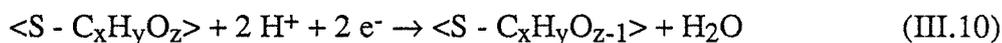
Le charbon peut aussi s'oxyder en formant des sites carbonium :



Les ions éventuellement présents dans la solution peuvent se combiner avec les produits de ces différentes réactions. En faisant des études potentiométriques sur le charbon

actif mis dans des solutions contenant des ions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et I<sup>-</sup>, JANKOWSKA et ses collaborateurs [75] ont montré que l'adsorption de ces anions s'accompagne d'une réaction d'échange d'ions OH<sup>-</sup> et d'une variation du potentiel du charbon.

Plus généralement les systèmes rédox liés au charbon peuvent être exprimés par la réaction type suivante :



Nous pouvons associer par exemple ce couple à chacun des couples rédox envisagés précédemment. Par exemple, dans le cas d'une association avec le demi-couple rédox O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, en appelant :

E<sub>1</sub> le potentiel du demi-couple rédox 5 : O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

E<sub>2</sub> le potentiel du demi-couple rédox 10 :  $\langle S - C_x H_y O_z \rangle / \langle S - C_x H_y O_{z-1} \rangle$

Nous aurons :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \text{Ln } P_{O_2}^{1/2} (H^+)^2 \right]$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \text{Ln} \frac{(S - C_x H_y O_z) (H^+)^2}{(S - C_x H_y O_{z-1})} \right]$$

A l'équilibre le potentiel vaut E = E<sub>1</sub> = E<sub>2</sub>

$$E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{2F} \left[ \text{Ln } P_{O_2}^{1/2} \frac{(S - C_x H_y O_{z-1})}{(S - C_x H_y O_z)} \right] = 0$$

Ainsi on comprend que le potentiel rédox observé dépende de la nature des groupements fonctionnels (nature du charbon actif) et du pH initial de la solution. En outre la diffusion des ions vers les sites internes s'effectue assez lentement. Cet échange d'ions peut causer une baisse ou une augmentation du potentiel au cours du temps, encore sensible après 48 heures de contact dans certains cas. Après 72 heures, tous les systèmes sont en équilibre et les potentiels sont alors voisins de 0,4 V. Ceci indique qu'il ne peut y avoir réduction du dicyanoaurate en or métallique à la surface du charbon (E<sub>0</sub> Au (CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> / Au = - 0,64 V). La valeur 0,4 V observée est compatible avec le couple rédox quinone/hydroquinone à des pH voisins de la neutralité.

### III.3. - Adsorption

L'adsorption des anions  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  par les charbons actifs s'accompagne d'une variation des potentiels rédox et du pH, due notamment à un échange d'ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ . Les quantités adsorbées sont donc a priori fonction du pH de la solution. Celui-ci est fixé au départ à une valeur choisie par l'expérimentateur et qui évolue ensuite dans le temps (milieux non tamponnés) ; cela est vérifié par l'expérience (Figure III.30). Comme le montre cette figure donnant l'état du système après 3 heures de contact, où 50 % environ du dicyanoaurate est fixé, le charbon actif MERCK possède une cinétique d'adsorption plus rapide que celle du charbon actif NORIT, toutes choses égales par ailleurs. Les ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  s'adsorbent alors mieux à des pH initiaux voisins de 10. L'adsorption des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  par le charbon actif peut se faire également par co-adsorption d'espèces comme  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{H}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , ou sous forme de  $\text{AuCN}$  qui proviendrait d'une décomposition de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en  $\text{AuCN}$  et  $\text{CN}^-$ . De même pour l'ion  $\text{CN}^-$  (Figure III.31), il s'adsorbe mieux à des pH voisins de 9. L'ion  $\text{CN}^-$  est basique ( $\text{pK}_a = 9,3$ ) ; à pH initial acide une partie des ions  $\text{CN}^-$  se transforme en  $\text{HCN}$  et s'adsorbent sous cette forme. A  $\text{pH} > 10$  l'adsorption des ions  $\text{CN}^-$  décroît du fait de la compétitivité des ions  $\text{OH}^-$  avec les ions  $\text{CN}^-$ .

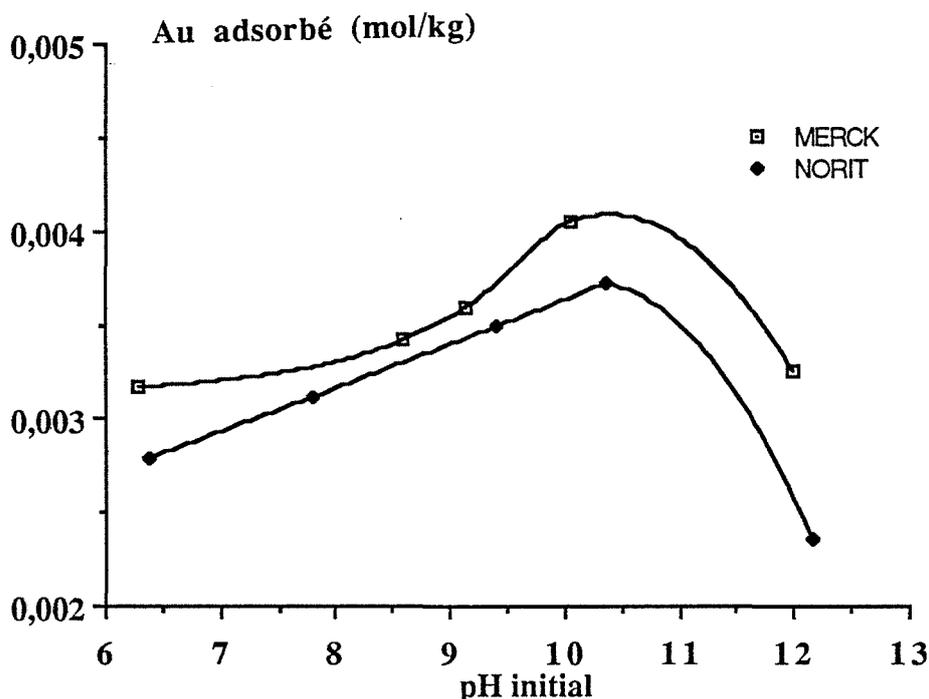
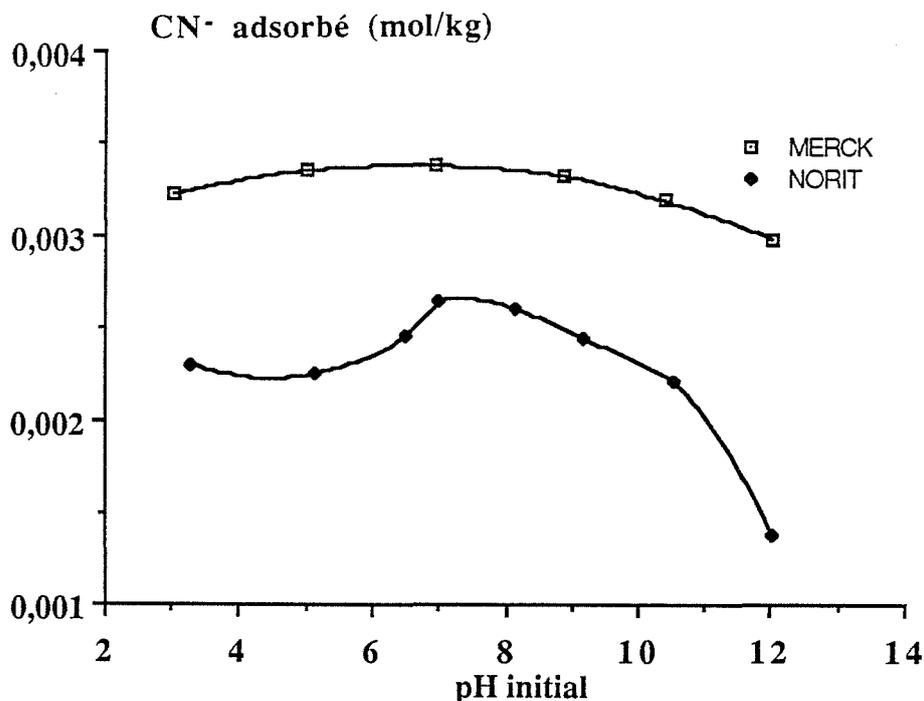


Figure III.30 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate après 3 h de contact

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 4 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , durée de mise contact 3 heures)



**Figure III.31 : Influence du pH initial sur l'adsorption de l'ion CN<sup>-</sup> après 3 h de contact**

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 4 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , durée de mise contact 3 heures)

#### **III.4. - Etude par thermodésorption (TD)**

Les échantillons (5 mg) subissent d'abord un dégazage à température ambiante sous vide résiduel de  $10^{-3} \text{ Pa}$  pendant 2 à 3 heures. Les produits désorbés sont ensuite analysés. Les spectres obtenus sont tracés en fonction de l'intensité et la température de désorption.

##### **III.4.1. - Spectre de thermodésorption (TD) des charbons bruts**

Les charbons actifs peuvent désorber un grand nombre de gaz minéraux  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  ou composés organiques hydrocarbonés  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ...) ou hydroxylés ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). La mise en contact de ces charbons avec des solutions aqueuses de cyanures entraîne l'adsorption de complexes cyanurés. Après séchage, l'analyse des gaz comprenant un groupement CN émis par le charbon ainsi que quelques uns des autres gaz cités ci-dessus est effectuée de façon semi-continue à température régulièrement croissante ( $0,3^\circ\text{C.s}^{-1}$ ). Le groupement  $\text{C}_2\text{N}_2^+$  a été observé ( $m/e = 52$ ), son spectre TD est analogue à celui de  $\text{CN}^+$  ( $m/e = 26$ ). Lors de nos expériences de thermodésorption, nous avons

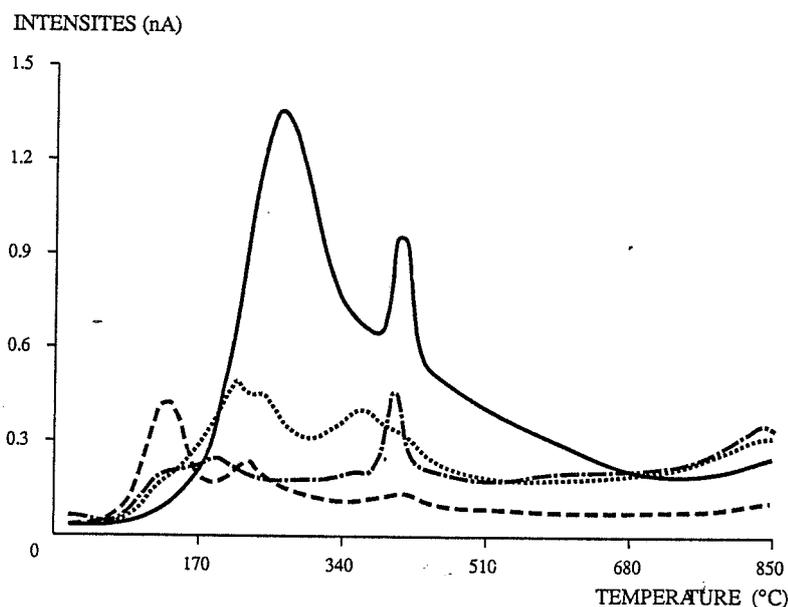
constaté aussi que le pic  $m/e = 26$  présente un spectre évoluant comme celui à  $m/e = 27$  ( $\text{HCN}^+$  ou  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ). Par la suite, le spectre obtenu avec  $m/e = 26$  sera supposé représenter  $\text{CN}^+$ .

Le spectre TD de  $\text{CN}^+$  obtenu sur des charbons bruts est représenté respectivement pour le charbon MERCK et le charbon NORIT sur les figures III.32 et 33. Les quantités désorbées sont négligeables ; ce qui explique l'absence de groupement CN.

Les spectres de thermodésorption du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2^+$  ( $m/e = 44$ ) et du monoxyde de soufre  $\text{SO}^+$  ( $m/e = 48$ ) pour les charbons actifs MERCK et NORIT ont été également analysés.

Le spectre de  $\text{SO}^+$  correspond à la présence de composés du soufre adsorbés sur le charbon, ou d'impuretés mélangées au charbon. Le spectromètre détecte  $\text{SO}^+$  issu soit de  $\text{SO}_2$  soit de  $\text{SO}$ , pouvant se former à partir d'une molécule de soufre qui réagit avec une molécule ou un atome d'oxygène à l'état adsorbé.

Le spectre de  $\text{CO}_2^+$  présente un pic très net à  $200^\circ\text{C}$  pour le charbon MERCK (Figure III.34). Trois pics situés respectivement à  $140$ ,  $430$  et  $570^\circ\text{C}$  et divers épaulements indiquent l'existence de plusieurs espèces de  $\text{CO}_2$  en surface avec des énergies différentes pour le charbon NORIT (Figure III.35).



**Figure III.32 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif MERCK après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $\text{CN}^+$   $m/e = 26$ )**

— . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $\text{NaCN}$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

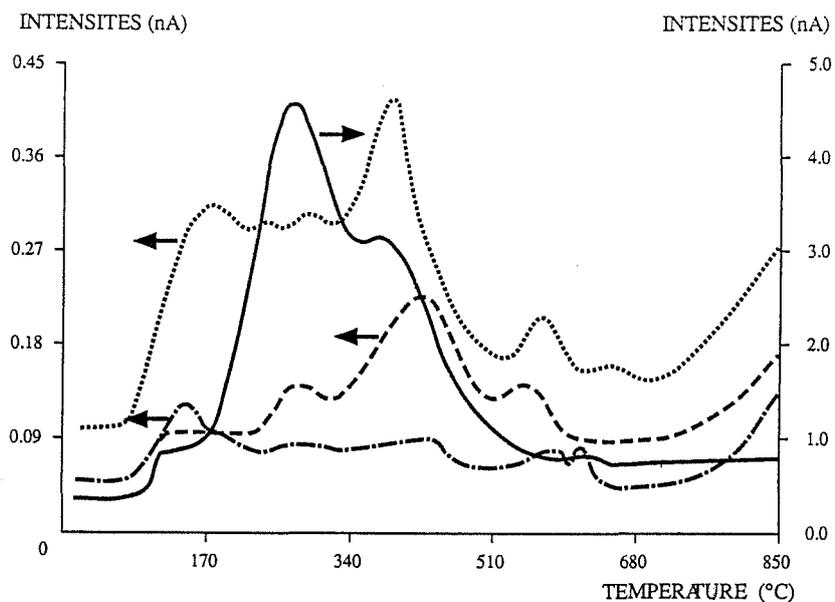


Figure III.33 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $\text{CN}^+$   $m/e = 26$ )  
 — . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $\text{NaCN}$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

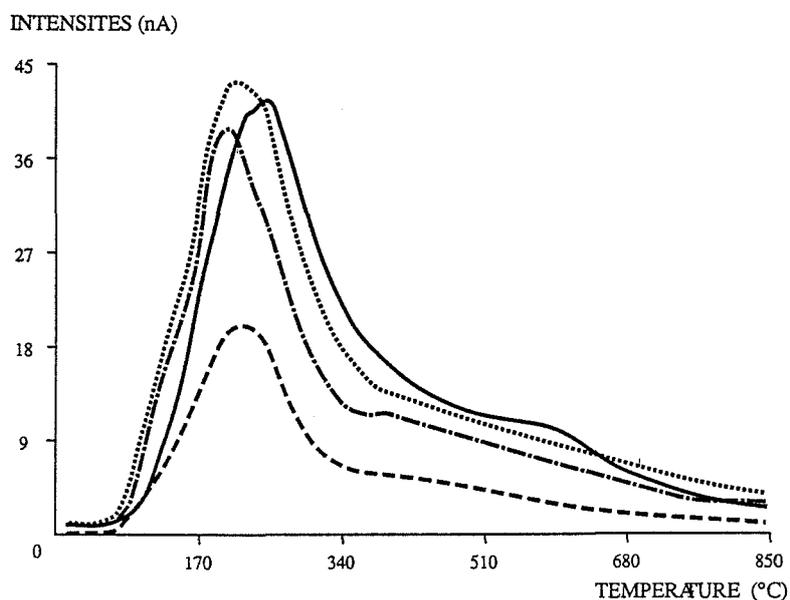


Figure III.34 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif MERCK après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $\text{CO}_2^+$   $m/e = 44$ )  
 — . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $\text{NaCN}$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

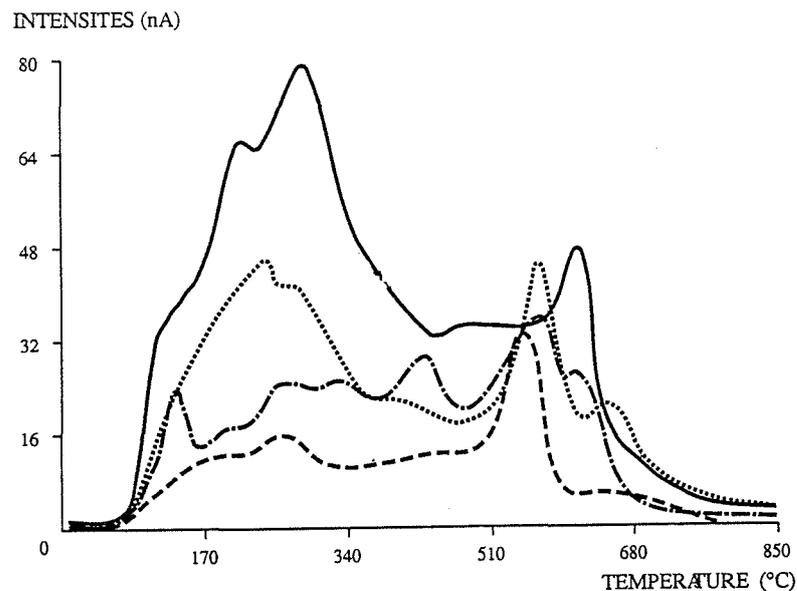


Figure III.35 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $\text{CO}_2^+$   $m/e = 44$ )  
 — . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $\text{NaCN}$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $\text{NaAu(CN)}_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

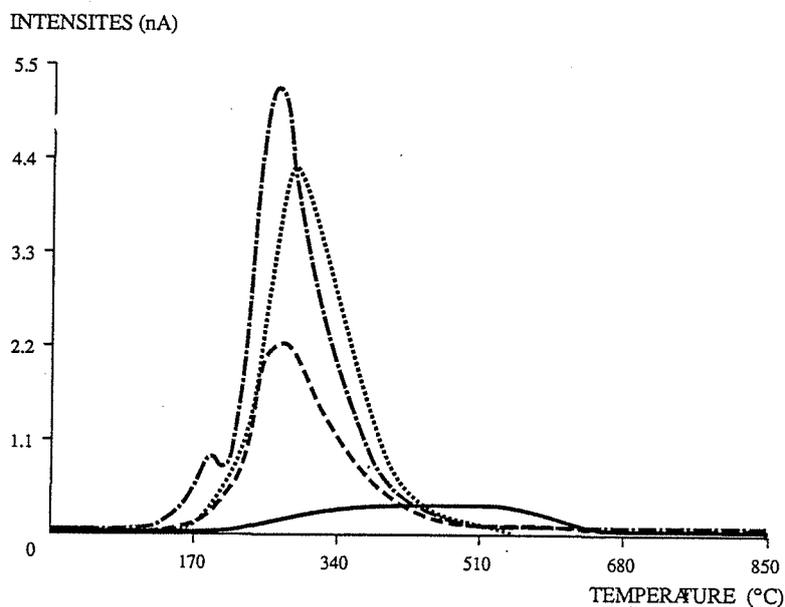
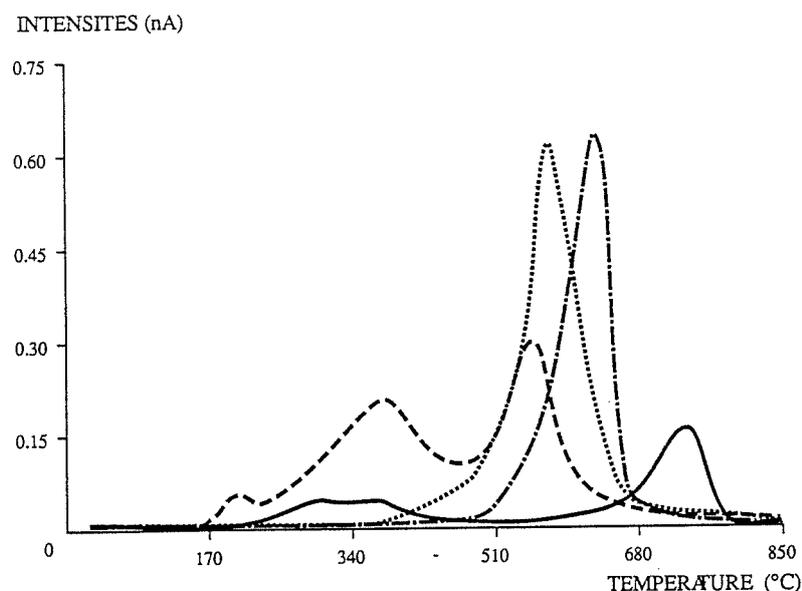


Figure III.36 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif MERCK après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $\text{SO}^+$   $m/e = 48$ )  
 — . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $\text{NaCN}$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $\text{NaAu(CN)}_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$



**Figure III.37 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT après mise en contact dans différentes solutions (pic de  $SO^+$   $m/e = 48$ )**  
 — . — charbon brut, - - - dans l'eau, — dans  $NaCN$   $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$   
 . . . dans  $NaAu(CN)_2$   $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Des auteurs [57,76,77] ont attribué l'origine du dioxyde de carbone à la décomposition des groupements carboxyliques ou à leurs dérivés comme les groupements lactones. Le monoxyde de carbone semble avoir comme origine la décomposition des groupements quinones, hydroquinones et phénates. L'eau quant à elle semble provenir de la décomposition des hydroquinones et des phénates.

Pour le spectre de  $SO^+$ , nous observons l'existence de deux pics à 190 et à 270°C pour le charbon MERCK (Figure III.36) et un pic moins intense à 620°C pour le charbon NORIT (Figure III.37).

D'autres gaz ont été également analysés, leurs spectres sont donnés dans l'annexe du chapitre III.

### III.4.2. - Spectres de thermodésorption sur les charbons après mise en contact avec l'eau, ou une solution de $Na^+, CN^-$ , ou une solution de $Na^+, Au(CN)_2^-$

Les figures III.33 à 37 donnent les spectres de  $CN^+$ ,  $CO_2^+$  et  $SO^+$  des deux charbons après mise en contact dans l'eau déminéralisée pendant 20 heures, puis séchage à 25°C ou dans une solution de  $Na^+, CN^-$  ou dans une solution de  $Na^+, Au(CN)_2^-$ .

### III.4.2.1. - Spectre de thermodésorption sur les charbons après mise en contact avec l'eau

Après mise en contact avec l'eau, le spectre TD pour  $m/e = 26$  reste faible quel que soit le charbon, toutefois ce spectre présente un léger développement de certains pics (Figures III.32 et 33). La mise en contact avec l'eau peut modifier la nature de quelques espèces possédant un groupement  $CN^+$  ou  $C_2H_2^+$  ( $m/e = 26$ )

Le spectre TD de  $CO_2^+$  pour le charbon MERCK (Figure III.34) présente peu de variations par rapport à celui obtenu avant traitement, l'intensité du pic se trouve diminuée de moitié. Cependant pour le charbon NORIT (Figure III.35), la mise en contact avec l'eau a tendance à diminuer le nombre de molécules de  $CO_2$  fixées faiblement (température de TD inférieure à  $500^\circ C$ ) à la surface du charbon. De même pour le spectre relatif au  $SO^+$  sur le charbon MERCK (Figure III.36), il y a peu de variations par rapport à celui obtenu sur le charbon brut, cependant on observe la disparition du pic situé à  $190^\circ C$  et une diminution de l'intensité du pic principal à  $270^\circ C$ . Pour le charbon NORIT (Figure III.37) la mise en contact avec l'eau révèle la présence de deux pics situés à  $370$  et  $550^\circ C$ , ces deux pics n'existaient pas sur le spectre du charbon brut. Nous devons donc admettre que la présence d'eau modifie la nature des espèces soufrées en surface de ce charbon, espèces liées plus faiblement que l'espèce donnant le pic à  $620^\circ C$  sur le charbon brut. La formation d'ions sulfates en solution peut subvenir après la mise en contact eau-solide. Ces ions se réadsorbent sur d'autres sites avec des énergies différentes, la présence d'espèces soufrées nouvelles après séchage conduira à des spectres TD différents.

La diminution des quantités de gaz  $CO_2$  et  $SO$  désorbées peut s'expliquer par une éventuelle formation d'ions carbonates  $CO_3^{2-}$  ou sulfates  $SO_4^{2-}$  lors de la mise en contact des charbons avec l'eau, une partie de ces ions reste en solution ou se réadsorbe peu.

### III.4.2.2. - Spectre de thermodésorption sur les charbons après mise en contact avec une solution de $Na^+, CN^-$

Les figures III.32 à 37 donnent les spectres de thermodésorption de  $CN^+, CO_2^+$  et  $SO^+$  des deux charbons après mise en contact avec une solution de  $Na^+, CN^-$  à  $1g.l^{-1}$  soit  $0.02 mol.l^{-1}$ .

#### III.4.2.2.1. - Charbon MERCK

Le spectre de  $CN^+$  (Figure III.32) obtenu sur le charbon après sa mise en contact avec une solution de  $Na^+, CN^-$  présente un pic situé à une TD de  $260^\circ C$ , caractéristique de

l'adsorption des ions  $\text{CN}^-$  par le charbon, qui n'était pas détectable sur le charbon brut. Ce spectre comme ceux correspondant aux autres gaz évolue avec la concentration en  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$ .

Afin de contrôler l'action des ions  $\text{CN}^-$ , nous avons comparé les charbons mis dans l'eau déminéralisée avec ceux mis dans une solution aqueuse de  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$  ( $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ ) (Figure III.32) puis séchés. Nous observons que les deux spectres présentent des pics différents ; le premier pic ( $120^\circ\text{C}$ ) obtenu sur un échantillon mis en contact avec l'eau a disparu dans le cas d'un échantillon ayant été mis en contact avec la solution de  $\text{NaCN}$ , ce pic doit sans doute être attribué à des groupements qui sont détruits, ou passent en solution après réaction avec  $\text{Na}^+$  ou  $\text{CN}^-$ . Il disparaît même complètement pour des concentrations élevées.

Le spectre de  $\text{CO}_2^+$  (Figure III.34) présente un pic à  $250^\circ\text{C}$  identiques aux pics des spectres sur charbon brut et charbon traité avec l'eau. Quant au spectre de  $\text{SO}^+$ , il présente un pic assez large centré environ à  $480^\circ\text{C}$  ; ce spectre comparé avec ceux obtenus sur un charbon brut et un charbon mis en contact avec l'eau présente de grandes différences en ce qui concerne la température de TD et l'intensité du pic (Figure III.36).

L'adsorption des ions  $\text{CN}^-$  ou  $\text{Na}^+$  entraîne des variations de ces spectres, l'ion  $\text{CN}^-$  peut réagir avec le soufre et forme avec celui-ci un corps qui désorbe difficilement.

#### III.4.2.2.2. - Charbon NORIT RO 3515

Le spectre  $m/e = 26$  du charbon NORIT dans  $\text{NaCN}$  (Figure III.33) est situé à  $250^\circ\text{C}$  avec divers épaulements. L'intensité du pic principal est 20 fois plus grande que celle du pic principal dans le cas d'un échantillon mis en contact avec l'eau. Le  $\text{CN}^-$  adsorbé sur le NORIT désorbe à température un peu plus basse.

Le spectre de  $\text{CO}_2^+$  (Figure III.35) est modifié. Ce spectre présente des pics à  $300$  et à  $600^\circ\text{C}$  avec divers épaulements qui sont dûs à la désorption de  $\text{CO}_2$  à différentes énergies.

Pour  $\text{SO}^+$  (Figure III.37), nous observons que la quantité désorbée varie avec la concentration en ions  $\text{CN}^-$ . Le pic est situé à  $740^\circ\text{C}$ . Les ions  $\text{CN}^-$  adsorbés influencent la désorption de  $\text{SO}$  ; ceci peut s'expliquer de la façon suivante : en présence de charbon, les ions  $\text{CN}^-$  en solution passent en phase adsorbée et se combinent avec le soufre pour donner le thiocyanate à l'état adsorbé :



Nos analyses ont montré que le thiocyanate ne passe pas en solution.

Quand la concentration en  $\text{CN}^-$  augmente, la quantité de soufre adsorbée diminue par déplacement de ces équilibres vers la droite, le soufre passant sous forme de  $\text{SCN}^-$  adsorbé.

Après séparation du charbon de la phase liquide, nous aurons un appauvrissement en soufre de la phase solide, ce qui se traduit par une diminution de la quantité de SO analysée (spectre obtenu avant et après mise en contact avec  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$ ).

En comparant les spectres de thermodésorption de  $\text{SO}^+$  obtenus sur le charbon NORIT mis dans l'eau et dans  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$  à  $0.02 \text{ mol.l}^{-1}$  nous observons qu'il y a un déplacement de la température de désorption du pic principal de  $570$  à  $740^\circ\text{C}$ .

Ces résultats montrent que les spectres de thermodésorption et les températures de désorption sont modifiés par la nature et la concentration des espèces en solution.

### **III.4.2.3. - Spectre de thermodésorption sur les charbons après mise en contact avec une solution de $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$**

Le spectre de diffraction X du dicyanoaurate de sodium  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$  "ALFA PRODUCTS" utilisé n'est pas répertorié sur les fichiers JCPDS. Aussi avons nous caractérisé notre produit en effectuant un spectre de diffraction X entre  $10$  et  $70^\circ$  (2 théta), et une analyse à l'infra-rouge (Figure III.38) qui présente deux bandes de vibration de la liaison CN.

Le tableau III.1 donne les caractéristiques du spectre obtenu.

#### **III.4.2.3.1. - Charbon MERCK**

Les figures III.32 à 37 donnent les spectres de thermodésorption de  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$  et  $\text{SO}^+$  ( $m/e = 26,44$  et  $48$ ) obtenus avec des charbons mis en contact avec une solution de  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$  à  $5.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Les spectres de thermodésorption (position des pics et leurs intensités relatives) sont fonctions de la concentration de l'anion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  adsorbé par le charbon.

Le spectre  $m/e = 26$  (Figure III.32) présente des pics situés respectivement à  $210$  et  $360^\circ\text{C}$ . La comparaison de ce spectre avec ceux obtenus sur du charbon brut ou mis dans d'autres solutions (eau pure ou  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$ ) montre que les différents gaz étudiés se désorbent différemment.

Pour le  $\text{CO}_2^+$  (Figure III.34) on observe peu de variation avec les autres spectres du même gaz obtenu sur des échantillons mis en contact avec d'autres solutions.

Pour le spectre de  $\text{SO}^+$  (Figure III.36), on constate la présence d'un pic à  $290^\circ\text{C}$ , avec une légère modification du spectre qui va dans le sens d'une augmentation de la température de désorption du maximum et une diminution de l'intensité relative et de la surface du pic comparé avec le spectre du charbon brut.

### III.4.2.3.2. - Charbon NORIT RO 3515

Les spectres de thermodésorption de  $\text{CN}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ , et de  $\text{SO}^+$ , sont représentés sur les figures III.33, 35 et 37.

Sur le spectre de  $\text{CN}^+$  (Figure III.33), on observe la présence de deux pics à 170 et à 390°C, ces pics présentent une légère différence par rapport aux autres pics obtenus sur le charbon brut, il y a apparition d'un pic à environ 390°C.

Pour  $\text{CO}_2^+$  (Figure III.35) on constate que les températures de désorption sont décalées avec un développement des pics à 250 et à 580°C, et une disparition du pic à basse température (130°C) (comparaison faite avec la charbon brut ou mis en contact avec l'eau).

Par contre pour  $\text{SO}^+$  (Figure III.37) on observe peu de variations avec le spectre du même gaz sur le charbon brut, l'adsorption des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  a peu d'influence sur les spectres de TD de  $\text{SO}^+$ .

Les résultats de thermodésorption nous permettent de caractériser les deux charbons et de voir l'influence de l'adsorption des ions  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur l'évolution des spectres de thermodésorption de  $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{SO}^+$  et  $\text{CN}^+$ .

L'adsorption de l'eau par les charbons actifs a entraîné un décalage des températures de désorption des espèces  $\text{CO}_2^+$  et  $\text{SO}^+$ , une disparition ou apparition de pics. Cette modification peut résulter de l'action de l'eau sur les charbons en formant des composés qui passent en solution.

La présence des ions  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Na}^+$  dans la phase adsorbée entraîne une modification des spectres de thermodésorption. Les spectres obtenus sont plus complexes que ceux obtenus dans le cas de l'eau déminéralisée. Comme l'a souligné BERNARDIN [74], une oxydation catalytique de l'anion  $\text{CN}^-$  à la surface du charbon conduit à la formation de  $\text{CO}_3^{2+}$  et  $\text{NH}_3$  en passant par la formation intermédiaire de  $\text{CNO}^-$ . Une telle oxydation des ions  $\text{CN}^-$  adsorbés se traduit par la modification des spectres de thermodésorption de  $\text{CO}_2^+$  et  $\text{SO}^+$ ; en outre les  $\text{CN}^-$  peuvent réagir avec le soufre et donne lieu à la formation de thiocyanates  $\text{SCN}^-$ .

Les spectres de thermodésorption sur des charbons mis en contact avec des solutions de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  présentent quelques différences qualitatives avec ceux obtenus dans le cas de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ . Les anions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{CN}^-$  peuvent s'adsorber différemment sur des sites d'accueil spécifiques à chacun des anions. L'adsorption des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur les charbons n'a pas entraîné des variations assez importantes sur les spectres de TD. L'anion en phase adsorbé peut se présenter sous deux formes : soit sous forme de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ou de  $\text{AuCN}$ ; cependant après séparation liquide-solide, l'équilibre qui existait entre adsorbat et adsorbant est détruit.

Pour compléter l'étude de thermodésorption, nous avons fait une analyse de diffraction par rayons X des charbons traités avec différentes solutions de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$  et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , et les rares pics observés ne correspondent pas à ceux de  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ ,  $\text{AuCN}$  ou  $\text{Au}$ . En outre, l'analyse par spectrométrie infra-rouge ne nous a donné aucun renseignement sur l'état

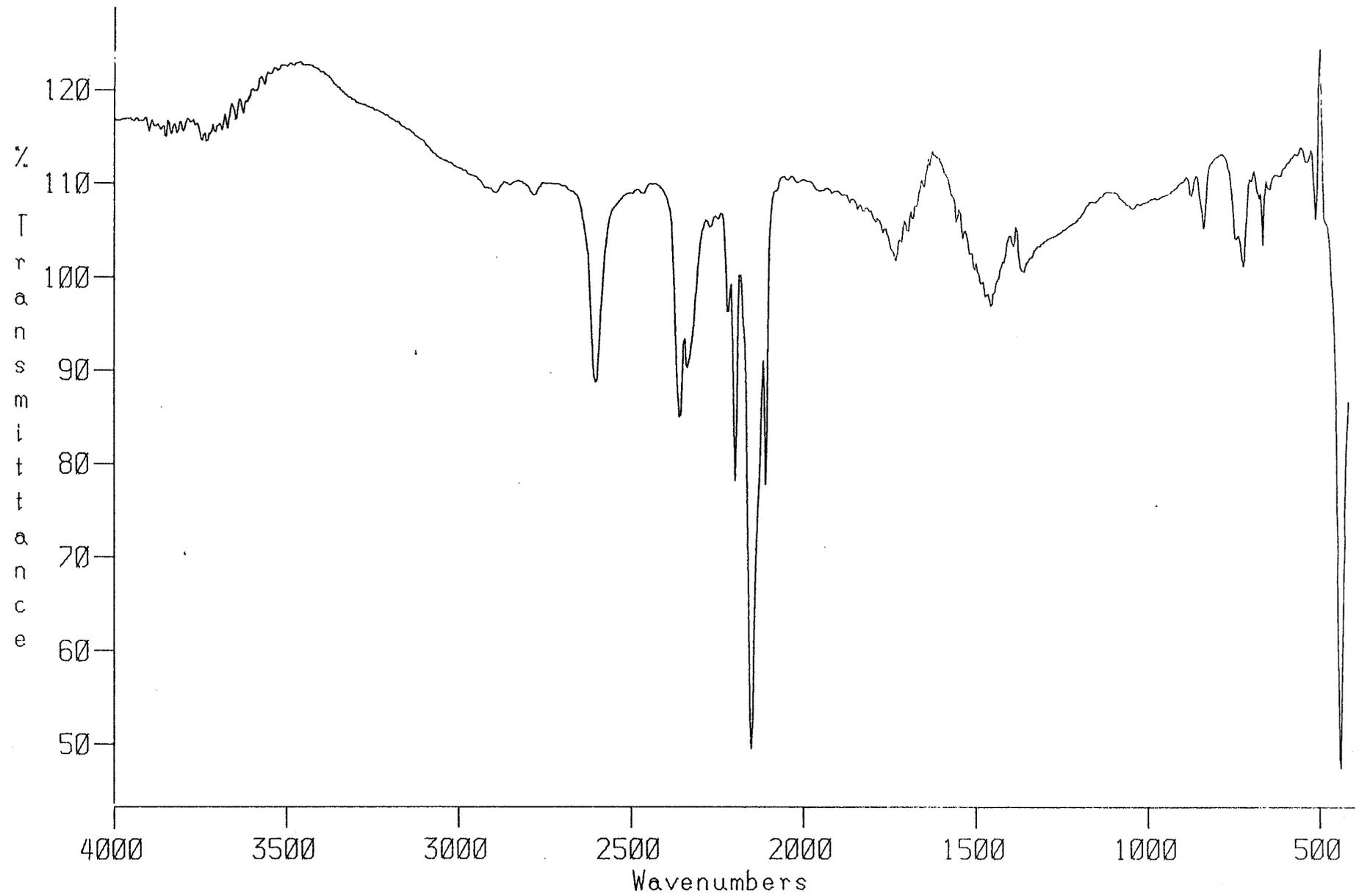


Figure III.38 : Spectre infra-rouge de dicyanoaurate de sodium  
 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$

d'adsorption de ces espèces ou sur la nature des groupements fonctionnels qui peuvent exister à la surface de ces charbons.

Tableau III.1 Diffractogramme X de  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$

d (Å)	I/I max	d (Å)	I/I max	d (Å)	I/I max
8,7149	45	2,287	25	1,5628	7
4,9054	1	2,2358	45	1,5586	8
4,4377	100	2,0368	20	1,55486	12
3,096	50	1,9257	9	1,5272	2
3,0408	51	1,8084	23	1,4943	11
2,9724	58	1,791	17	1,4814	6
2,8287	23	1,7732	14	1,4525	1
2,7001	9	1,7254	6	1,4212	2
2,4208	13	1,6773	18	1,4095	14
2,3856	1	1,6377	9	1,3554	1

### III.5. - Conclusion

L'étude des charbons actifs par pH-métrie, titrimétrie, potentiométrie, zétamétrie et thermodésorption montre que les propriétés acido-basiques et de surface dépendent de la nature du charbon.

La titrimétrie met en évidence trois types de sites pour le charbon actif NORIT.

L'adsorption par les charbons actifs des anions  $\text{CN}^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  des solutions s'accompagne d'une réaction d'échange d'ions, de variations des potentiels rédox et des spectres de thermodésorption. L'étude des variations des potentiels rédox des deux charbons observés permet de penser que plusieurs phénomènes interviennent lors de la mise en contact des charbons avec les solutions aqueuses de  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$  et  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Des potentiels mixtes dus à la réaction d'oxydation des espèces cyanurées et la réduction de groupements fonctionnels à la surface des charbons apparaissent. La valeur des potentiels enregistrés exclut la présence d'or métallique à la surface.

L'étude par fluorescence X et par microscopie électronique nous a révélé la présence de l'or en phase adsorbée. La connaissance de la nature exacte de la structure de la molécule adsorbée reste méconnue. Cependant l'étude du potentiel zéta nous montre que l'or est probablement adsorbé sous sa forme anionique sans changement de structure moléculaire.

Les spectres de thermodésorption varient en fonction de la nature de la solution et de la concentration des espèces en solution. La différence des spectres entre les deux charbons étudiés est certainement liée à leurs conditions de préparation, donnant des groupements fonctionnels représentant des sites d'adsorption différents (nature et concentration sur la surface du charbon).

## CHAPITRE IV

### ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUURATE

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principaux modèles d'adsorption classiques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides, et vérifier leur validité dans le cas de système solide-liquide, tel que le nôtre.

Auparavant décrivons le mode opératoire adopté pour obtenir nos données expérimentales.

#### IV.1. - Protocole opératoire

Pour tracer les isothermes d'adsorption, on met à une température T fixée par un thermostat un volume d'eau V (150 ml) contenant des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  de concentration  $C_i$  connue, obtenus par dissolution de dicyanoaurate de sodium, en contact avec une masse M de charbon (Schéma IV.1). La mesure de la variation de la concentration en fonction du temps, nous permet de déterminer par la méthode du reste la quantité adsorbée, notée  $q_e$ , exprimée en mole d'or par kilogramme de charbon ( $\text{mol Au.kg}^{-1}$ ).

$$q_e = \frac{V (C_i - C_e)}{M}$$

avec  $C_e$  : concentration à l'équilibre.

Nous allons maintenant chercher à interpréter les résultats expérimentaux à l'aide des modèles suivants.

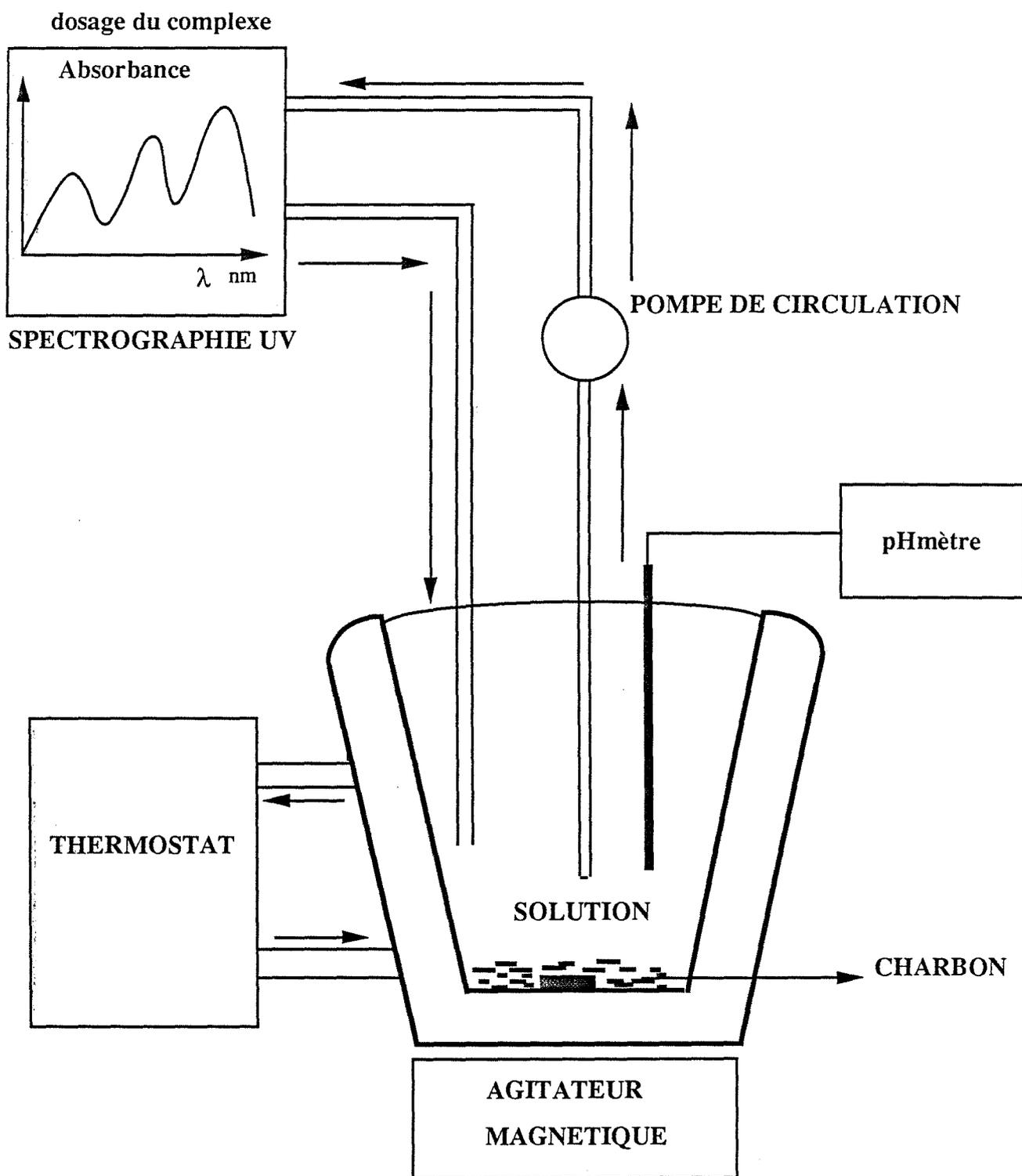


Schéma IV.1 : Dispositif expérimental

#### IV.2. - Isotherme de LANGMUIR

Dans le modèle de LANGMUIR [78], tous les sites d'adsorption  $s$  sont en absence d'interaction mutuelle et énergétiquement équivalents. La densité énergétique de sites  $dN/dQ$  est alors un pic de DIRAC. Dans le cas d'une adsorption en monocouche, on a la relation suivante à l'équilibre :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

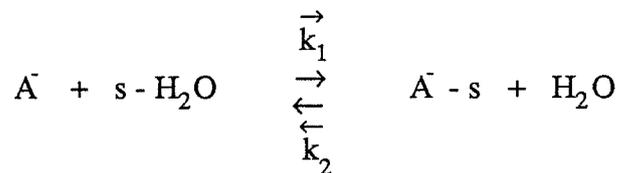
$C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimée en  $\text{mole.l}^{-1}$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en  $\text{mole.kg}^{-1}$

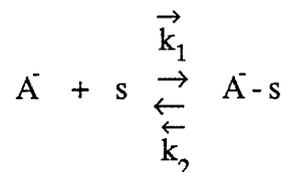
$q_m$  : quantité maximale adsorbée à saturation de la monocouche

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température,

$K_L = K_0 \exp(Q/RT)$ , correspondant à l'équilibre suivant, où  $A^-$  désigne l'anion dicyanoaurate, exprimée avec l'unité de référence de  $1 \text{ litre.mole}^{-1}$



Pour simplifier l'écriture, dans la suite du texte, l'équation d'équilibre sera écrite sans faire apparaître la molécule d'eau :



### Remarque

Il faut noter également quand on parle d'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , on ne tient pas compte de l'adsorption éventuelle des cations  $\text{Na}^+$ , des ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'application des différents modèles à l'adsorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur le charbon actif se trouve donc entâchée d'erreur comparée à l'adsorption d'un gaz pur. Si on admet néanmoins que le système est dilué (activité de l'eau constante) et que la fixation des ions autres que l'ion dicyanoaurate s'effectue sans interaction avec cet ion, alors la transposition devient possible.

Nous utiliserons l'écriture simplifiée ci-dessus pour tout ce qui suit, avec les hypothèses afférentes.

Si l'équation de LANGMUIR est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnée  $C_e/q_e = f(C_e)$ , une droite de pente égale à  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/K_L q_m$  (Figure IV.1).

Il est intéressant de remarquer que cette courbe ne présente une linéarité que dans le domaine où  $\theta = q_e/q_m$  est supérieur à 0,049 (soit  $q_e > 0,34 \text{ mol Au.kg}^{-1}$ ).

Le degré de recouvrement  $\theta$  est défini comme suit :

$$\theta = \frac{a N_{av} V(C_i - C_e)}{S_{BET} \cdot M}$$

a : aire projetée de la molécule de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  supposée linéaire ( $a = 2 \text{ rl}$ )

l : longueur de la molécule (0,658 nm)

r : rayon atomique de Au pris comme rayon moyen de la molécule (0,137 nm)

$N_{av}$ : Nombre d'Avogadro.

D'après la figure IV.1, les valeurs de  $q_m$  et  $K_L$  seraient respectivement de 0,586 mol  $\text{Au.kg}^{-1}$  et de  $9,35 \cdot 10^3$  ; la valeur de  $q_m$  est calculée par la relation pour la monocouche :

$$q_m = S_{BET} M / a \cdot N_{av} \quad \text{soit} \quad 6,94 \text{ mol Au.kg}^{-1}.$$

La valeur expérimentale de  $q_m$  nous montre qu'au plus 8,4 % de la surface serait occupée si la molécule se mettait à plat. Si le complexe s'adsorbait verticalement, alors 2,6 % seulement de la surface serait occupée.  $\theta$  étant toujours inférieur à 0,1, nous devrions observer la loi linéaire  $\theta = KC_e$  si un seul type de site intervenait.

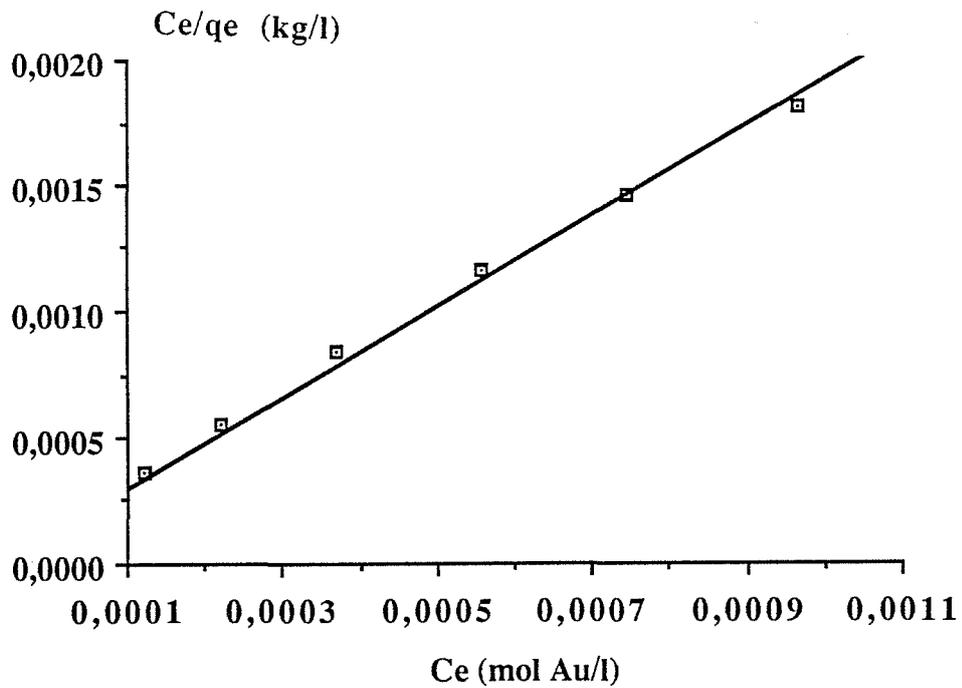


Figure IV.1 : Vérification de l'isotherme de LANGMUIR

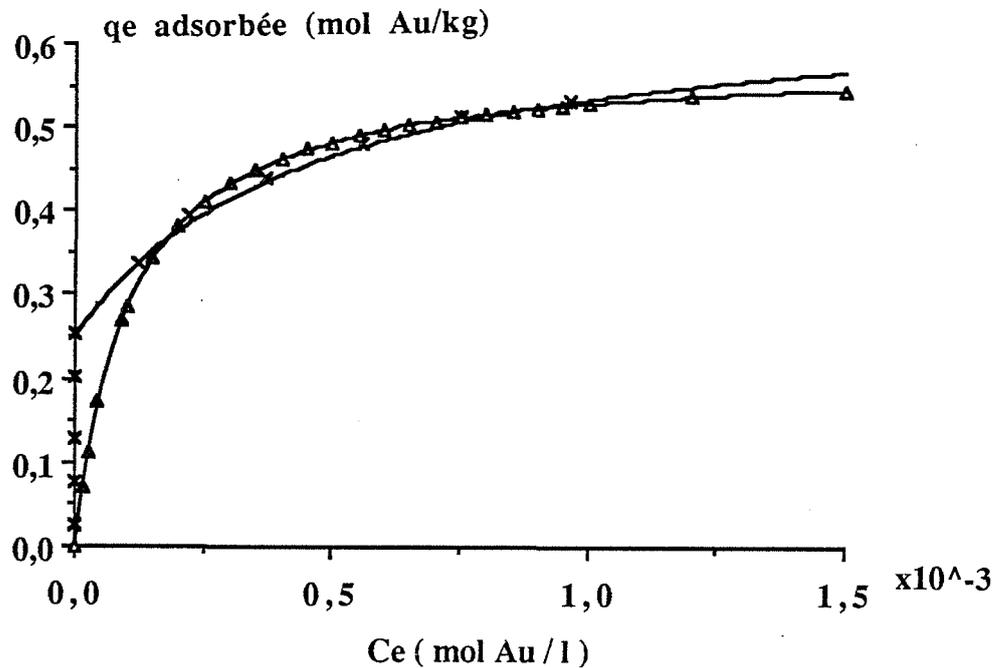


Figure IV.2 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'isotherme de LANGMUIR ( x points expérimentaux , —Δ— isotherme de LANGMUIR — isotherme de LANGMUIR appliquée à deux types de sites)

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

Il en résulte que l'une des hypothèses fondamentales n'étant pas satisfaite (surface énergétiquement homogène), il n'est pas étonnant de constater que l'équation de LANGMUIR ne peut pas représenter l'ensemble de nos résultats.

Néanmoins en écrivant l'équation de l'isotherme de LANGMUIR sous forme d'une somme de termes, on peut rendre compte de l'hétérogénéité de la surface :

$$q_e = \sum_j q_{mj} \frac{K_j C_e}{1 + K_j C_e}$$

Dans notre cas, en prenant la somme de deux termes seulement :

$$q_e = q_{m1} + q_{m2} \frac{K_2 C_e}{1 + K_2 C_e}$$

$q_{m1}$ : représente la quantité maximale d'adsorption sur des sites très énergétiques, occupés quasi totalement avec des degrés de recouvrement inférieures à 0,036 ( soit  $q_{m1} = 0,25$  mol Au.kg<sup>-1</sup> ).

Les valeurs de  $q_{m2}$  et  $K_2$  sont respectivement de 0,42 mol Au.kg<sup>-1</sup> et  $2,19.10^3$ .

Sur la figure IV.2 sont portés les résultats relatifs à l'application de l'isotherme de LANGMUIR à un ou deux termes. Cette isotherme met en évidence l'hétérogénéité de la surface.

L'écart peut provenir soit des interactions latérales non négligeables, soit d'une distribution de sites plus compliquée. Les deux hypothèses vont être réexaminées dans le cadre d'autres modèles.

### **IV.3. - Isotherme de FREUNDLICH**

ZELDOVITCH [79] et FREUNDLICH [80] considèrent qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, mais de même entropie, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption  $Q$ . La densité de sites décroît exponentiellement.

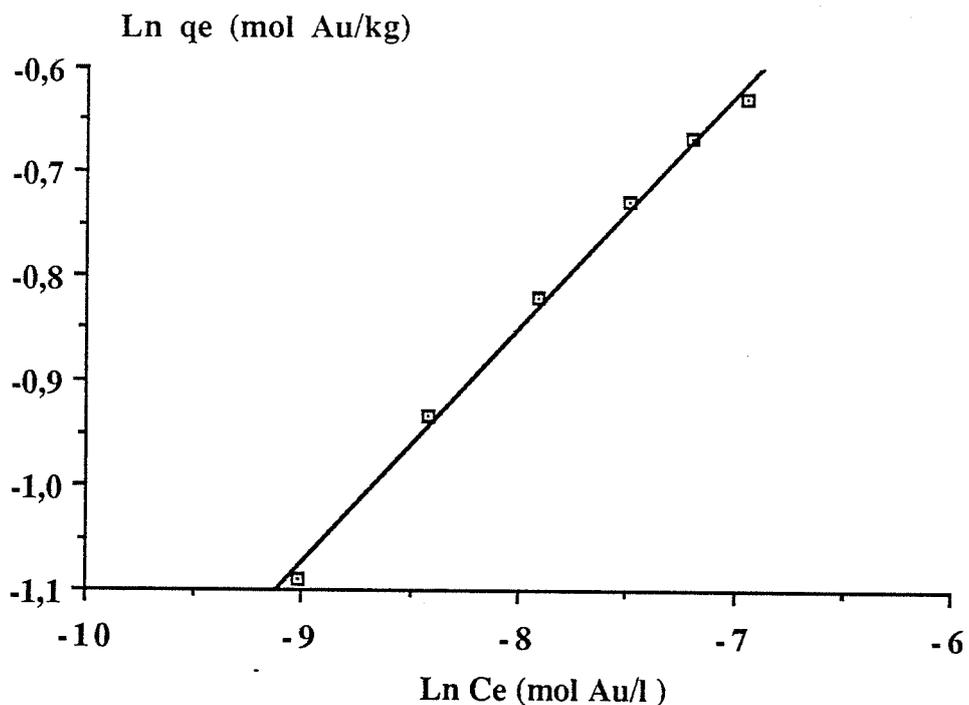


Figure IV.3 : Vérification de l'isotherme de FREUNDLICH

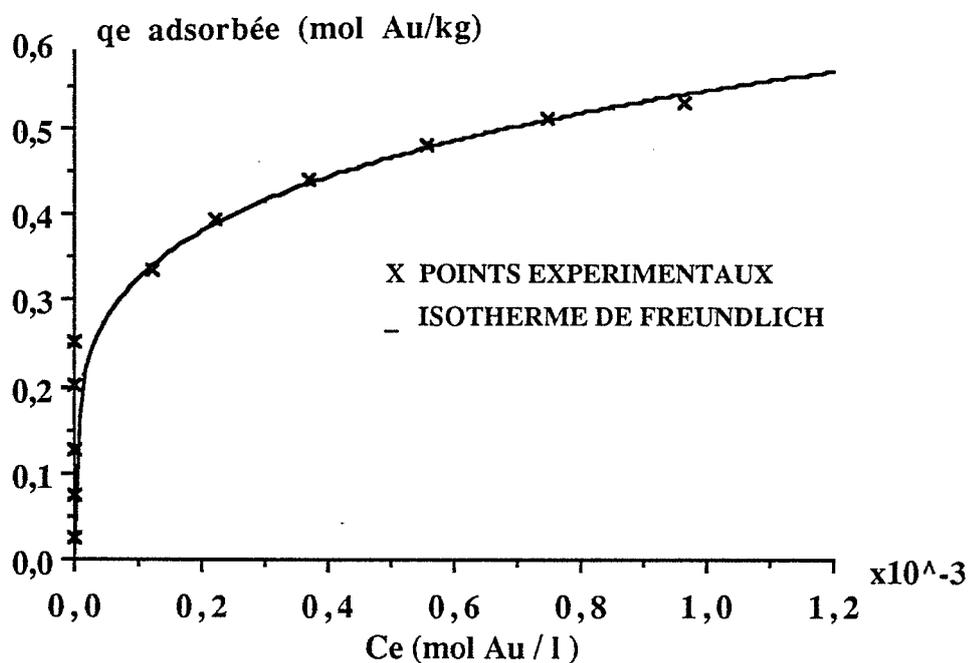


Figure IV.4 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'isotherme de FREUNDLICH

( $\omega = 400$  tours.min $^{-1}$ ,  $R = 2$  g.l $^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

La quantité adsorbée à l'équilibre s'écrit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

En portant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente de  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ .

$K_F$  : constante de FREUNDLICH

$n = Q_0/RT$  si  $Q_0$  est la constante énergétique de distribution numérique des sites :

$$N(Q) = a e^{-Q/Q_0}$$

Sur la figure IV.3 est représentée l'isotherme de FREUNDLICH. Les valeurs de  $K_F$  et de  $n$  sont respectivement de 2,5 ( $C_e$  en  $\text{mol.l}^{-1}$  et  $q_e$  en  $\text{mol.kg}^{-1}$ ) et 4,48. Pour des valeurs de  $n$  comprises entre 2 et 10, l'adsorption est meilleure, cependant pour des valeurs  $n < 1$ , l'adsorption est faible. La valeur de  $n$  obtenue montre que le charbon actif étudié est un excellent adsorbant pour l'ion dicyanoaurate.

Sur la figure IV.4 est portée la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. On observe que pour des concentrations initiales inférieures à  $0,5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , tout est adsorbé. L'allure de la courbe commence à s'incurver pour des concentrations à l'équilibre élevées. On constate que l'isotherme de FREUNDLICH est davantage plus satisfaisante pour représenter l'ensemble de nos résultats quelque soit  $\theta$ .

#### IV.4. - Isotherme de TEMKIN

TEMKIN suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [81], cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [82-84]. La densité de site  $dN/dQ$  est constante dans un intervalle  $[Q_0, Q_1]$  donné.

Avec les mêmes hypothèses simplificatrices que pour l'isotherme de FREUNDLICH, l'adsorption de l'ion dicyanoaurate se formule alors selon TEMKIN par la relation :

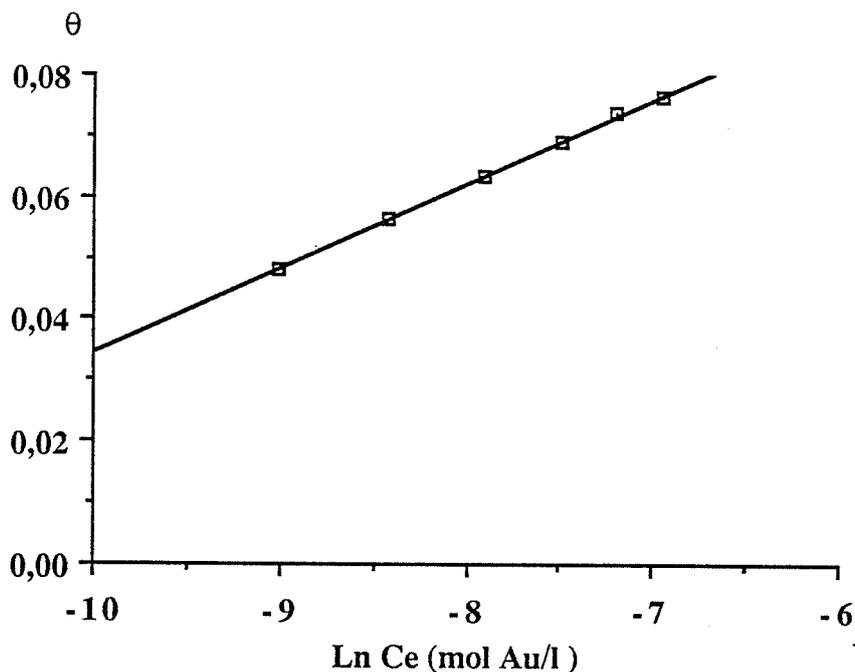


Figure IV.5 : Vérification de l'isotherme de TEMKIN

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } K_0 C_e$$

$K = K_0 \exp (Q/RT)$  : constante d'adsorption

$\Delta Q = Q_0 - Q_1$  : variation de l'énergie d'adsorption.

En traçant  $\theta = f(\text{Ln } C_e)$  (Figure IV.5), on obtient une droite qui nous permet de déterminer les valeurs de  $K_0$  et de  $\Delta Q$ , qui sont respectivement de  $2,7 \cdot 10^5$  et  $179,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### IV.5. - Equation de FOWLER-GUGGENHEIM

Ces deux auteurs [85] ont employé la thermodynamique statistique pour étudier l'adsorption des gaz en tenant compte des interactions entre molécules adsorbées. Par analogie, nous avons essayé d'appliquer cette équation dans le cas de l'adsorption en solution de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT.

$$k C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{Z W}{RT} \theta\right)$$

w : énergie d'interaction

Z : nombre de sites entourant un site donné

k : constante dépendant de la température  
 =  $k_0 \exp(Q/RT)$ .

L'équation de FOWLER-GUGGENHEIM suppose que la quantité adsorbée à saturation  $q_m$  et l'énergie d'interaction  $W$  sont indépendantes de la température.

On peut également exprimer cette équation sous la forme :

$$\ln C_e \frac{(1 - \theta)}{\theta} = - \ln k + \frac{Z W}{RT} \theta$$

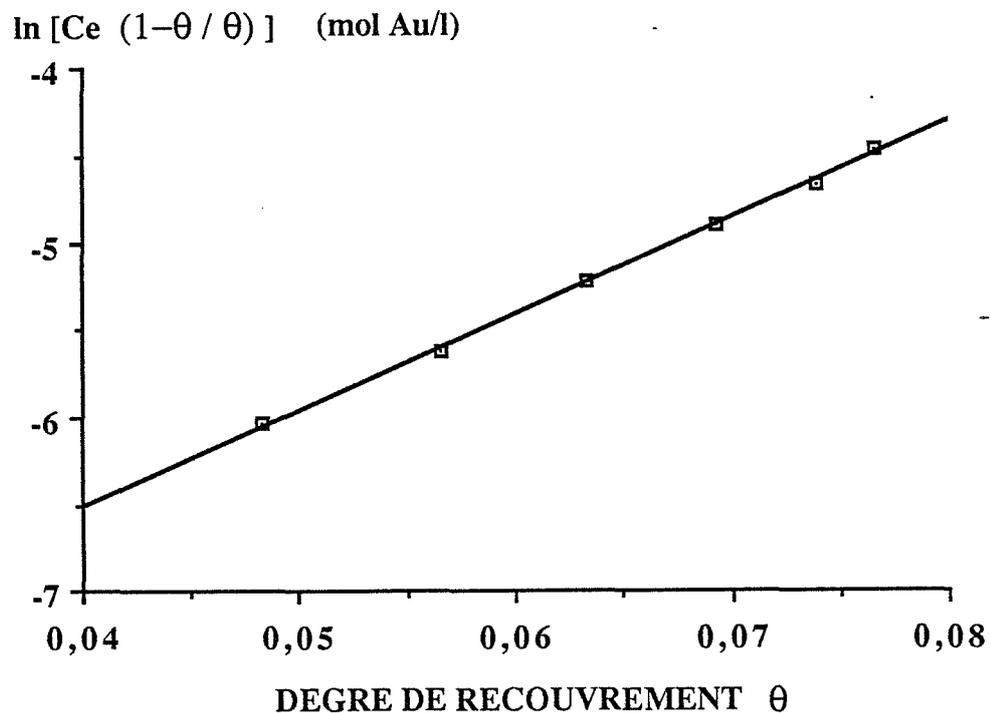


Figure IV.6 : Vérification de l'équation de FOWLER-GUGGENHEIM

Si cette équation est vérifiée et en portant  $\ln C_e (1 - \theta) / \theta = f(\theta)$  (Figure IV.6), on doit donc obtenir une droite, qui nous permet de déterminer la valeur de  $k$  et de  $ZW$ .

Les valeurs de  $k$  et de  $ZW$  sont respectivement de  $6,09.10^3 \text{ mol.l}^{-1}$  et de  $136,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

L'énergie d'interaction est positive, ce qui montre qu'il y a répulsion entre les molécules adsorbées, c'est à dire entre  $A^-$  et leurs proches voisins constitués essentiellement de molécules d'eau.

#### IV.6. - Equation de KISELEV

Pour développer cette équation, KISELEV [86] a utilisé la méthode des équilibres quasi-chimiques entre une molécule d'adsorbat isolé sur la surface du solide et des complexes formés par le regroupement de plusieurs molécules adsorbées ; la relation suivante donne l'équation de KISELEV, dite équation de l'isotherme d'adsorption en couche monomoléculaire localisée.

$$k_1 C_e = \frac{\theta}{(1 - \theta) (1 + k_n \theta)}$$

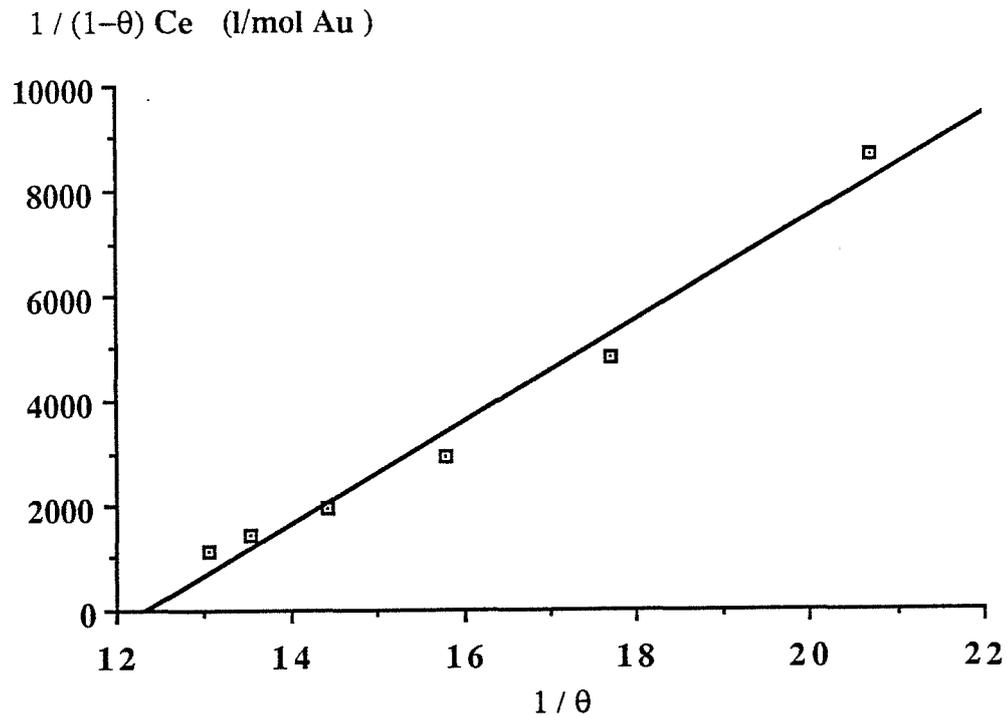
$k_1$  : constante d'équilibre de l'interaction adsorbat-adsorbant

$k_n$  : constante d'équilibre de formation de complexe entre molécules voisines.

On peut exprimer cette équation sous la forme :

$$y = \frac{1}{(1 - \theta) C_e} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n$$

En portant  $y = f(1/\theta)$ , on déduit les valeurs des constantes  $k_1$  et  $k_n$  (Figure IV.7). On constate que la courbe obtenue n'est pas une droite. La constante  $k_n$  est négative, ce qui est surprenant puisque c'est une constante d'équilibre.



**Figure IV.7 : Vérification de l'équation de KISELEV**

Sachant que  $\theta$  est très petit dans notre cas, la probabilité de regroupements d'ions et effectivement très faible, et il ressort de cette observation que l'équation de KISELEV ne peut être appliquée pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon NORIT.

#### **IV.7. - Equation de HILL et DE BOER**

Ces deux auteurs [87,88] ont adopté une équation d'état du type de VAN DER WAALS pour développer une équation de l'isotherme d'adsorption, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée supposée délocalisée.

$$k_1 C_e = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[ \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{k_2}{RT} \theta \right]$$

$k_1 = k_{01} \exp (Q_1/RT)$  : constante qui représente les interactions adsorbat-adsorbant  
 $k_2$  : est la constante d'interaction entre adsorbats.

Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$y = \ln \left[ C_e \frac{(1 - \theta)}{\theta} \right] - \frac{\theta}{1 - \theta} = -\ln k_1 - \frac{k_2}{RT} \theta$$

En portant  $y = f(\theta)$  on obtient une droite d'ordonnée à l'origine égale à  $-\ln k_1$  et de pente égale à  $-k_2/RT$  (Figure IV.8).

Les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement de  $6,12 \cdot 10^3 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $-139,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Il faut remarquer que la constante  $k_2$  est négative, ce qui indiquerait une répulsion entre les molécules adsorbées [88], à moins que ce ne soit la conséquence de l'hétérogénéité de la surface du charbon.

La détermination des différents paramètres pour chaque type d'équation nous a permis de calculer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience (Figure IV.9-11).

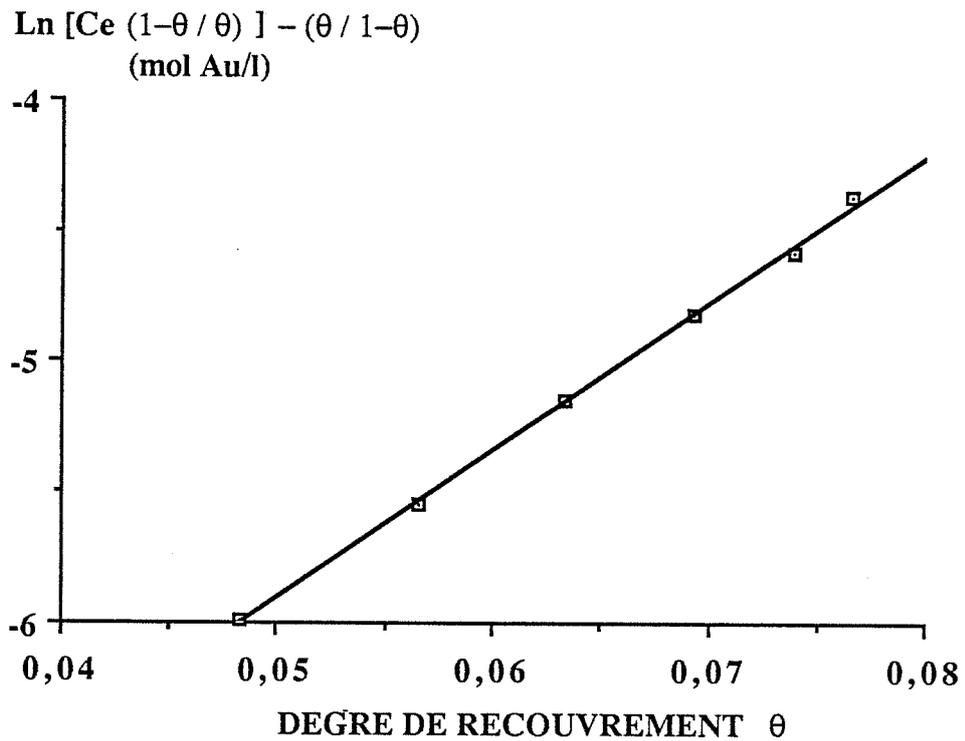


Figure IV.8 : Vérification de l'équation de HILL et DE BOER

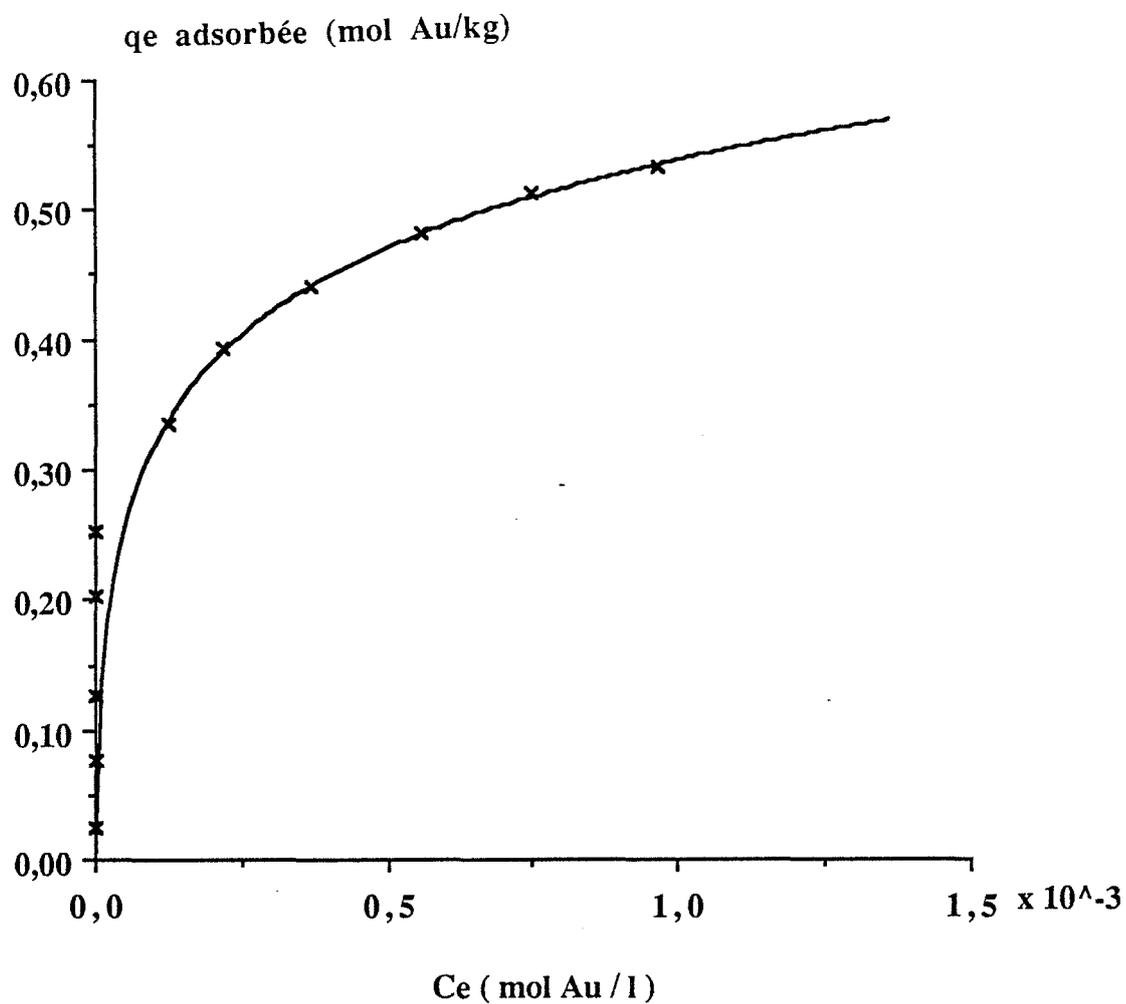


Figure IV.9 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'équation de FOWLER-GUGGENHEIM

x points expérimentaux      ——— équation de FOWLER-GUGGENHEIM

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

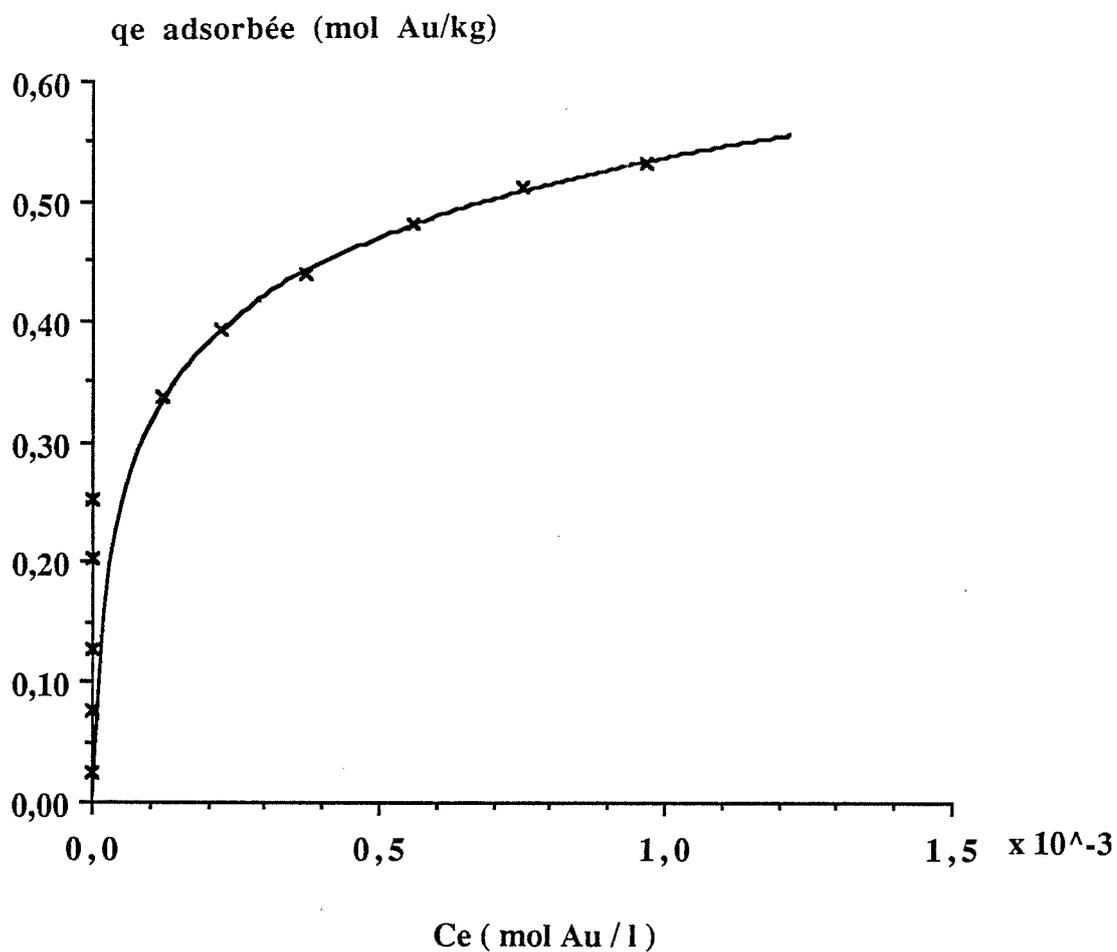


Figure IV.10 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'isotherme de TEMKIN

x points expérimentaux      — isotherme de TEMKIN  
 ( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

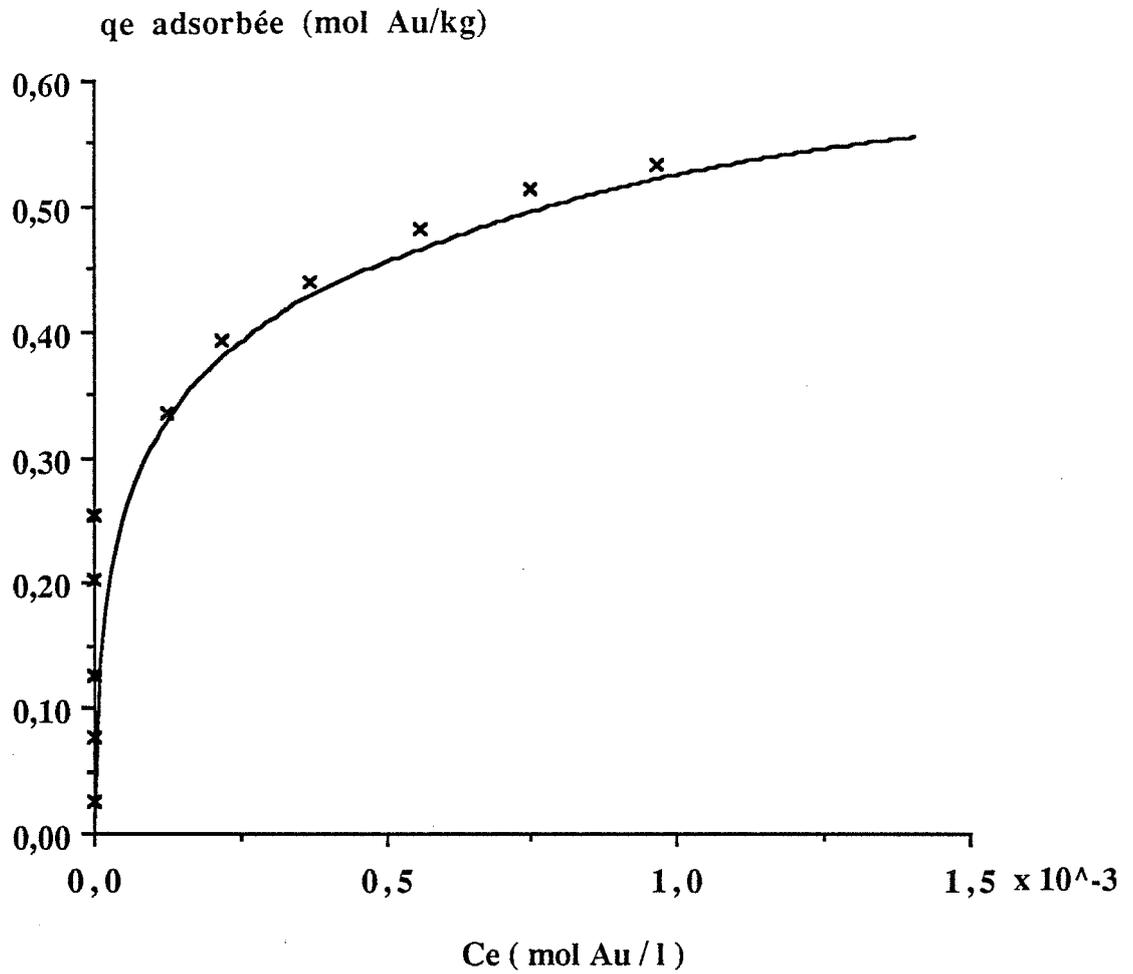


Figure IV.11 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'équation de Hill et DE BOER

x points expérimentaux ——— équation de HILL et DE BOER

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

L'équation de FOWLER-GUGGENHEIM et l'isotherme de TEMKIN nous permettent d'avoir une bonne représentation de l'isotherme d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif. Ces deux équations prennent en considération l'interaction entre molécules adsorbées et l'hétérogénéité de la surface. Quant à l'équation de HILL-DE BOER, elle présente un écart notable entre la courbe expérimentale et la courbe théorique.

En conclusion de cette étude, nous retiendrons que l'adsorption s'effectue de façon plutôt localisée, avec interactions latérales, sur des sites énergétiquement différents. Par simplification, nous représenterons cette adsorption par un modèle de LANGMUIR généralisé à plusieurs types de sites, ou par le traitement de FREUNDLICH.

#### **IV.8. - Influence de la température**

Pour étudier l'influence de la température, une série d'expériences a été menée à différentes températures comprises entre 1,1 et 35,3°C (Figure IV.12), pour une durée de mise en contact solide-liquide d'environ 25 heures. On constate que la quantité d'or adsorbée diminue quand la température de la solution augmente. Cette observation montre que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate est exothermique.

Les valeurs de  $q_m$ , déterminées en supposant un type de site unique et une adsorption de type LANGMUIR, décroissent avec la température, comme on peut le vérifier sur le tableau suivant :

Température °C	$q_m$ expérimentale mol.Au.Kg <sup>-1</sup>	$K_L$ constante de LANGMUIR
1,1	0,539	13642
13,3	0,494	11372
26	0,473	10560
35,3	0,454	10067

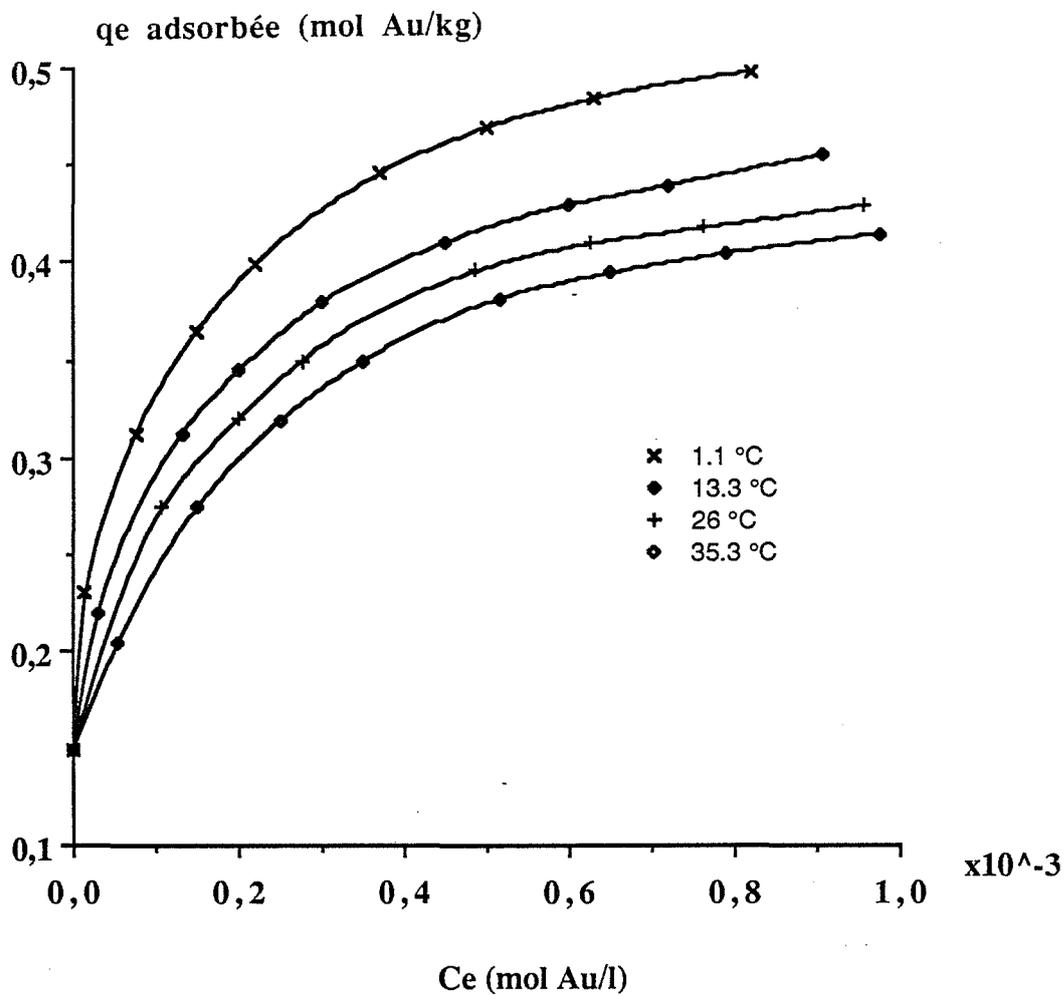
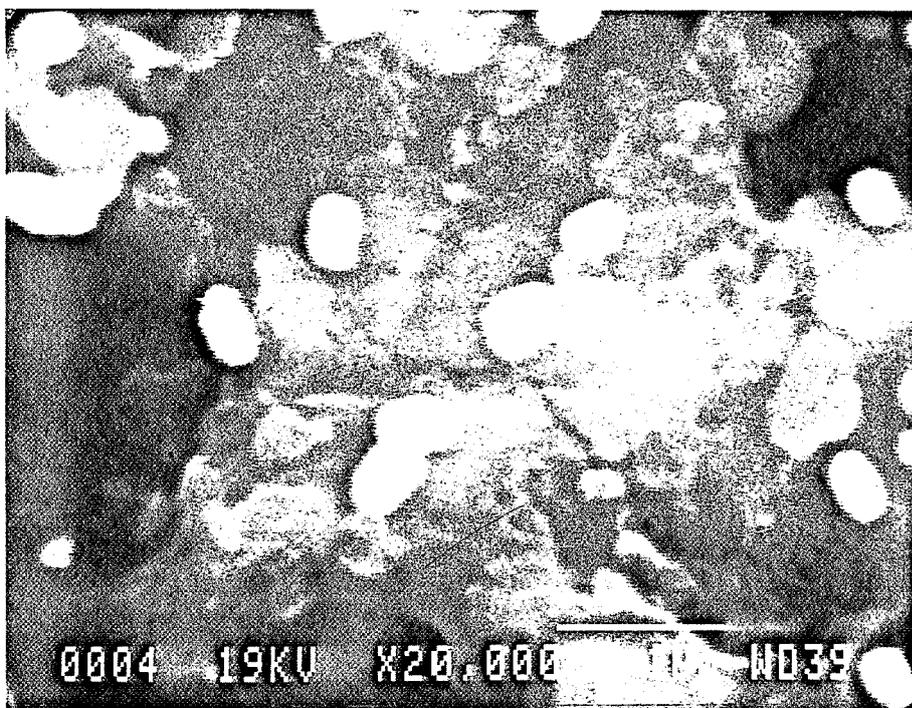


Figure IV.12 : Influence de la température sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

### Remarque

Nous avons remarqué qu'à pH acide 1,5 et lorsque la température est élevée (50°C), l'ion dicyanoaurate  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se décompose pour donner un produit jaunâtre caractéristique de AuCN se déposant sur les parois du réacteur en absence de charbon ; en présence du charbon, ce produit a été également observé sur le charbon (Photographie IV.1). Cette décomposition est due essentiellement à l'effet de la température, car la même expérience a été refaite à température ambiante et aucun dépôt n'a été observé. Par contre quelle que soit la température, aucun dépôt n'est observé en pH basique.



**Photographie IV.1 : Les taches claires représentent AuCN précipité à la surface du charbon**

#### IV.9. - Détermination de la chaleur isostérique d'adsorption

La chaleur isostérique d'adsorption  $Q_{st}$  est la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption d'une mole de  $Au(CN)_2^-$  par un gramme de charbon. Elle est donnée par la relation de Clausius Clapeyron où  $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$ .

$$\left(\frac{\partial \ln C_e}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$$

ou

$$(\ln C_e)_\theta = \frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \text{constante}$$

A degré de recouvrement  $\theta$  constant (où à  $q_e$  constant), les valeurs de  $C_e$  en fonction de  $T$  sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption de la figure VI.12. En portant  $\ln C_e$  en fonction de  $1/T$ , on obtient une série de droite dont la pente permet de déterminer  $\Delta H_{ads}$  et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer l'entropie d'adsorption  $\Delta S_{ads}$  (Figure IV.13). De même, on peut déduire la constante d'équilibre en fonction de la température et du degré de recouvrement.

$K$  est donnée par l'équation suivante :

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_{ads}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}}$$

Sur les figures IV.14 et IV.15 sont présentées respectivement l'évolution de la chaleur isostérique d'adsorption et l'entropie d'adsorption. On constate que la chaleur isostérique d'adsorption diminue quand la quantité adsorbée augmente. Pour des degrés de recouvrement faibles, elle est de l'ordre de  $46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , puis devient égale à  $18,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour  $\theta = 0,055$  ; ceci est généralement observé dans les processus d'adsorption. La même tendance a été constatée pour l'entropie d'adsorption. Des variations analogues de l'entropie d'adsorption ont été observées par BALL et FUERSTENAU [89] dans le cas d'adsorption du dodecyl d'acétate d'ammonium sur du quartz. Ces auteurs ont attribué cette variation à des phénomènes d'hydrophobicité.

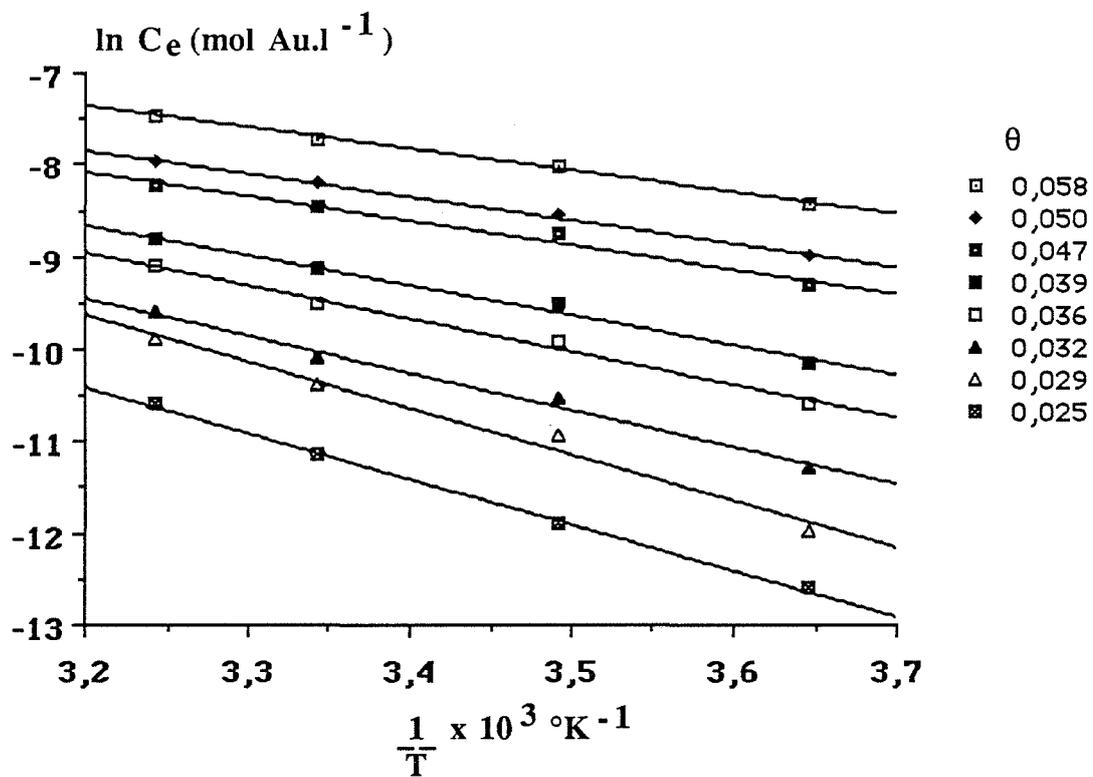


Figure IV.13 : transformée Ln Ce en fonction de 1/T

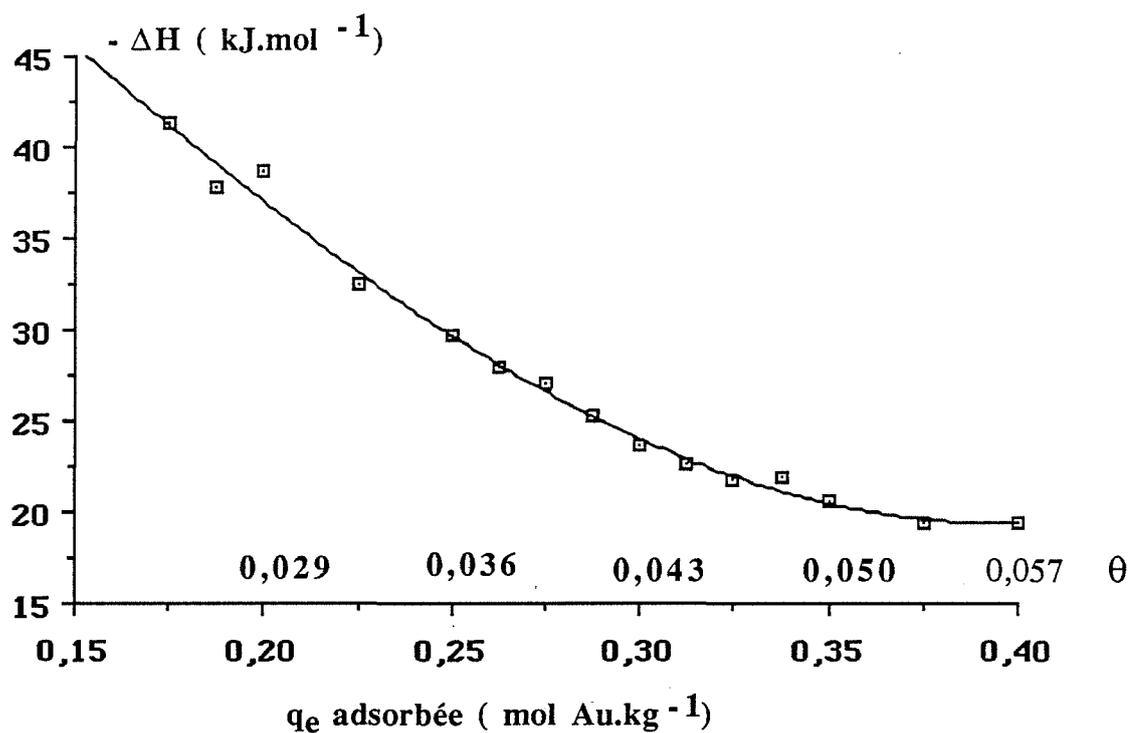


Figure IV.14 : Evolution de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée

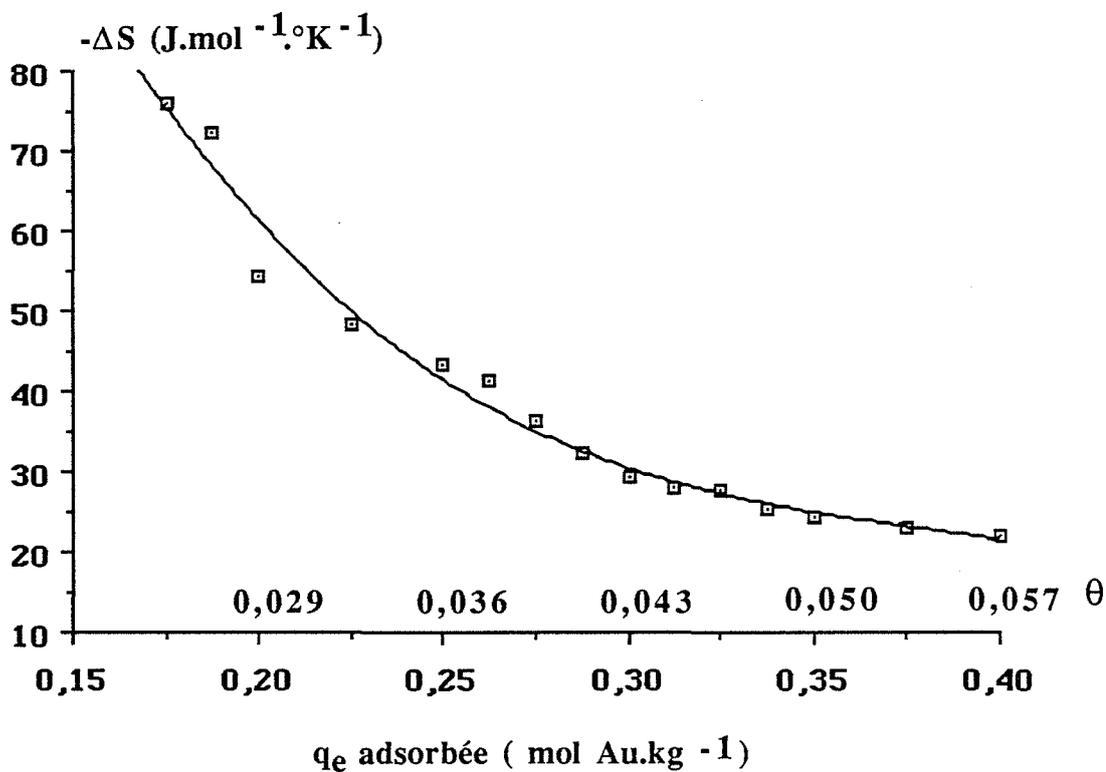


Figure IV.15 : Evolution de l'entropie d'adsorption en fonction de la quantité adsorbée

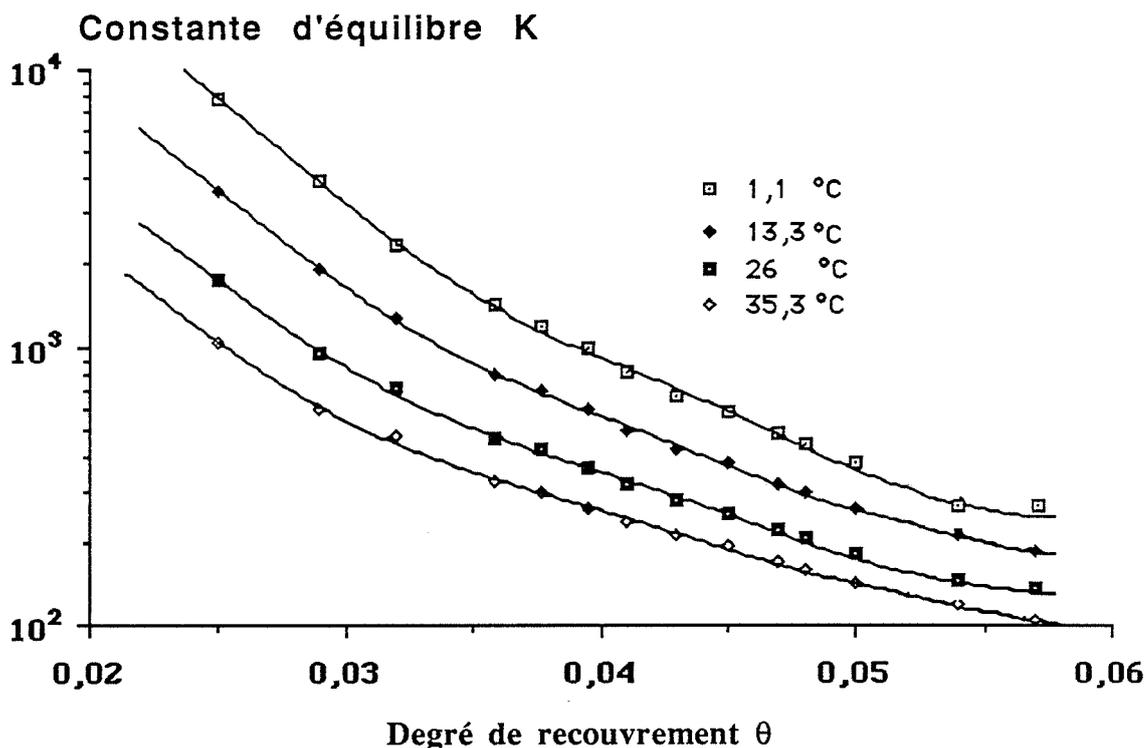


Figure IV.16 : Evolution de la constante d'équilibre en fonction du degré de recouvrement

Les résultats de la figure IV.16 donnent la variation de la pseudo constante d'équilibre  $K$  en fonction de la température et du degré de recouvrement  $\theta$ . La constante d'équilibre diminue rapidement et varie relativement peu pour  $\theta$  supérieur à 0,05. Pour des surfaces homogènes sans variation de la chaleur isostérique d'adsorption et en absence d'interactions, la constante d'équilibre serait indépendante de  $\theta$ . Cependant pour des solides possédant une surface réactive hétérogène, la constante d'équilibre varie avec  $\theta$ . Les interactions entre molécules en phase adsorbée tendent à diminuer l'énergie d'adsorption, ce qui se traduit par une diminution de la constante d'équilibre  $K$ .

Les résultats relatifs à l'étude de la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption et de la constante d'équilibre  $K$ , nous ont montré que le charbon actif NORIT présente une surface réactive très hétérogène, pour  $\theta$  appartenant au domaine  $[5 \cdot 10^{-4} ; 0,055]$ .

L'étude calorimétrique suivante permet d'explorer le domaine où  $\theta < 5 \cdot 10^{-4}$ .

#### IV.10. - Etude calorimétrique

Pour mesurer l'enthalpie d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT, nous avons effectués une série d'expériences calorimétriques à l'aide d'un calorimètre

isotherme THERMANALYSE (schéma IV.2), qui permet de faire une mesure directe de la quantité de chaleur développée lors de l'adsorption.

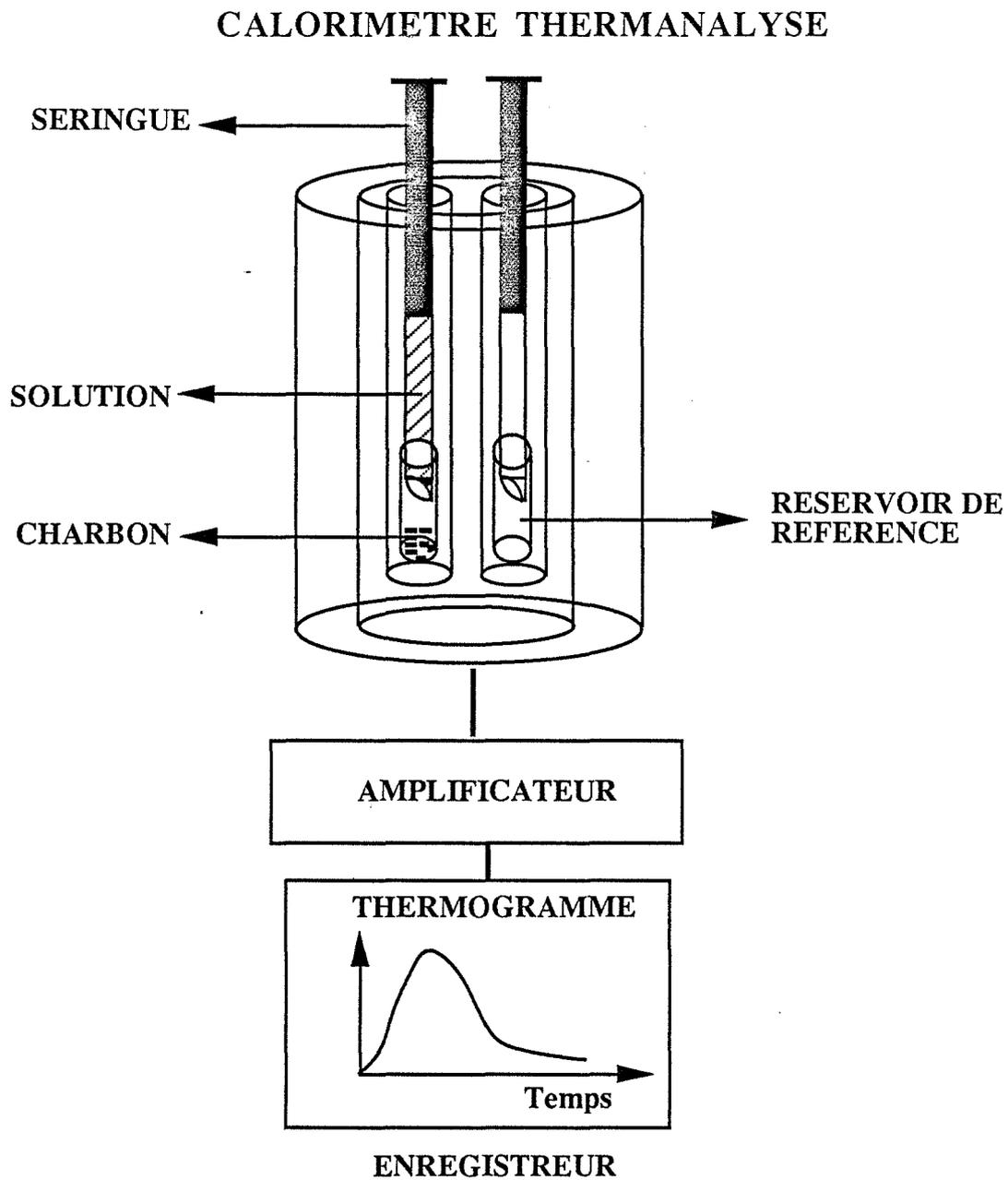


Schéma IV.2 : Montage de la calorimétrie

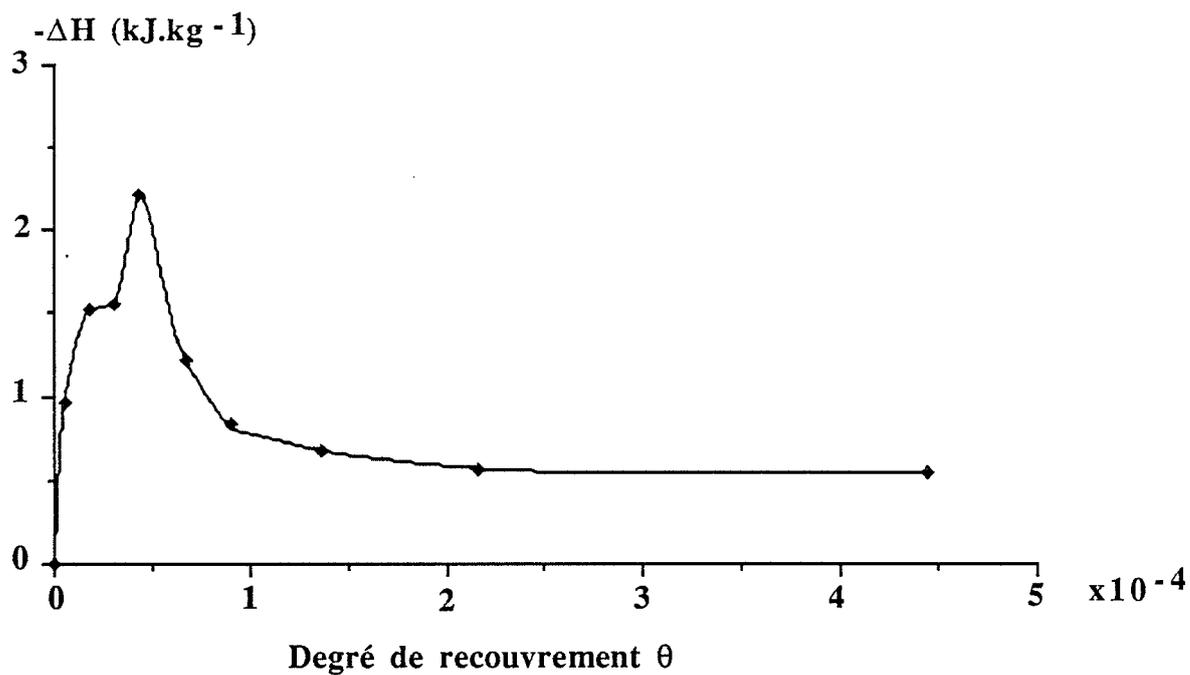


Figure IV.17 : Evolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction du degré de recouvrement (exprimée en  $\text{kJ.kg}^{-1}$  de charbon)

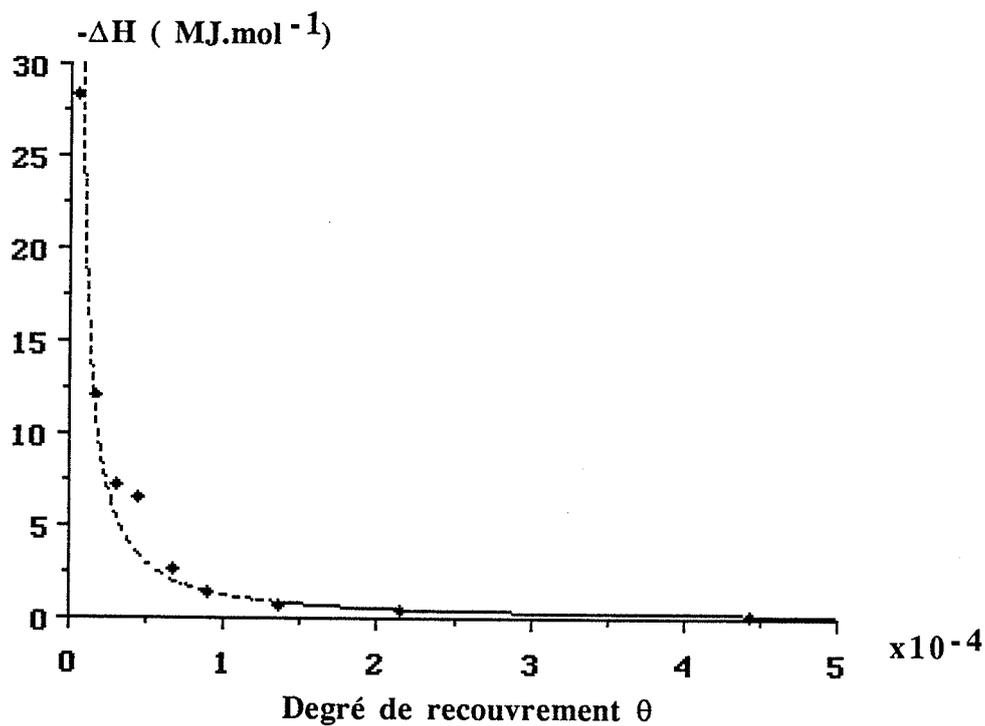


Figure IV.18 : Evolution de l'enthalpie d'adsorption en fonction du degré de recouvrement (exprimée en  $\text{MJ.mol}^{-1}$ )

L'injection d'un volume V (500  $\mu$ l) de concentration en  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  connue se fait par petites fractions successives sur une masse de charbon M (50 mg), initialement sec, contenue dans une cellule en verre, après équilibre thermique de façon à couvrir progressivement la surface de l'adsorbant. A chaque injection correspond un effet thermique dû à la chute, au mouillage et à l'adsorption. Les essais se sont déroulés à la même température de 30°C.

Après déduction des différentes quantités de chaleurs correspondant à la chute de la solution et au mouillage, mesurées auparavant, on obtient la valeur de l'enthalpie d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT.

Sur la figure IV.17 et 18 sont portés les résultats de l'étude de l'enthalpie d'adsorption, exprimée respectivement en kJ/kg de charbon et en MJ/mol de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  adsorbée en fonction du degré de recouvrement. On constate que cette enthalpie diminue très rapidement.

Ces résultats nous montrent que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif est très énergétique pour des degrés de recouvrement très faibles. Les valeurs calorimétriques exceptionnellement élevées sont entachées d'une erreur expérimentale énorme, et ne doivent pas être retenues pour des taux de recouvrement inférieurs à  $2 \cdot 10^{-4}$  environ. Pour les taux supérieurs, il y a concordance entre les résultats obtenus par la méthode calorimétrique et ceux déduits des isothermes d'adsorption.

#### IV.11.- Conclusion

Diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbat, ont été utilisées pour décrire nos résultats expérimentaux.

Nous avons montré que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon peut être représenté assez correctement par l'équation de LANGMUIR généralisée à plusieurs types de sites. Les équations de FREUNDLICH, de TEMKIN, de Hill-DE BOER et de FOWLER-GUGGENHEIM permettent également de rendre compte de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon. La confrontation de nos résultats expérimentaux avec ces isothermes théoriques nous a permis de conclure que cette adsorption s'effectue de façon plutôt localisée, avec interaction sur des sites énergétiquement différents.

Les résultats relatifs à l'étude calorimétrique et à la détermination de la chaleur isostérique d'adsorption et de la constante d'équilibre montrent que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon est très énergétique, et que le charbon actif NORIT présente une surface réactive très hétérogène.

## CHAPITRE V

### INFLUENCE DES ELEMENTS ETRANGERS ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DU CHARBON SUR L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUATE

Dans les minerais, l'or est toujours accompagné d'autres métaux. Après attaque par les ions  $\text{CN}^-$ , des métaux tels que Ni, Fe, Ag, Cu... ; se dissolvent et forment des complexes qui peuvent s'adsorber en même temps que le complexe d'or. La concentration de ces éléments dépend de la nature des gisements.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier d'une part l'influence de ces éléments, d'autre part l'influence de la nature et de la pression des gaz mis en contact avec la solution et également l'influence du traitement thermique du charbon placé sous différentes conditions atmosphériques sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif.

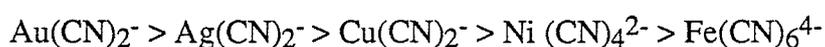
#### **V.1. - Produits utilisés**

Les différents complexes cyanurés étudiés ont été obtenus soit par dissolution du chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ , du cuivre et du monoxyde de nickel  $\text{NiO}$  dans des solutions aqueuses de cyanure de sodium  $\text{Na}^+\text{CN}^-$ , soit par dissolution de dicyanoaurate de sodium  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$  et de l'hexaferrocyanure hydraté  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  dans l'eau déminéralisée. La quantité de  $\text{CN}^-$  est utilisée de façon à ce qu'il n'y ait pratiquement pas de  $\text{CN}^-$  libre en solution. Le pH est initialement fixé à  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$  par ajout de  $\text{NaOH}$  0,1 N. Le charbon NORIT étant plutôt basique, le pH à l'équilibre d'adsorption noté  $\text{pHe}$  reste voisin le plus souvent de  $\text{pHi}$ .

#### **V.2. - Isothermes d'adsorption de différents complexes métalliques purs**

Sur la figure V.1 sont présentées les isothermes d'adsorption de différents complexes cyanurés de métaux purs. Les résultats obtenus permettent d'effectuer une comparaison entre les capacités d'adsorption des différents complexes sur le charbon actif NORIT.

L'ion dicyanoaurate présente la meilleure aptitude à l'adsorption parmi les complexes étudiés :



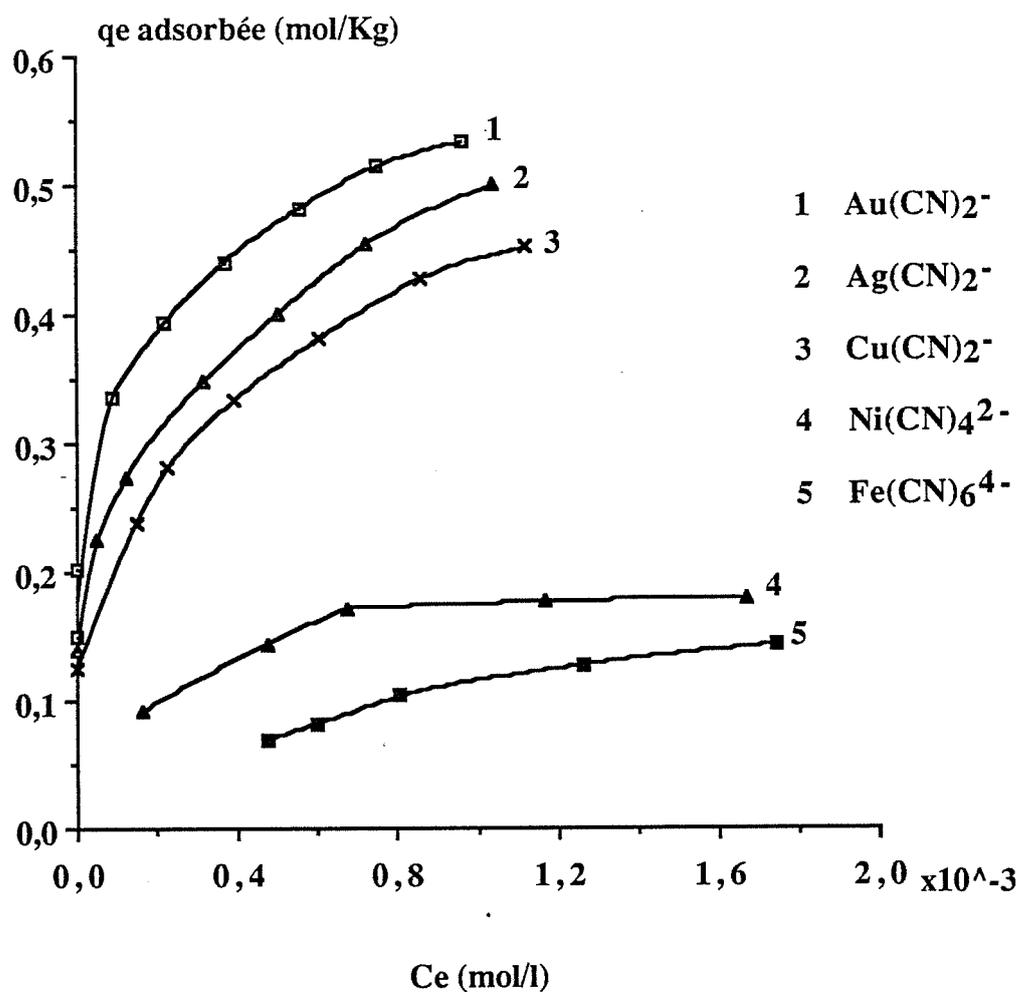


Figure V.1 : Isothermes d'adsorption des différents complexes métalliques purs sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

La différence de sélectivité du charbon vis à vis des complexes cyanurés est probablement liée à la structure moléculaire et à la charge de l'anion.

les ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ont une structure linéaire [90], de dimension respective (longueur de la chaîne x rayon) de 0,658 x 0,137 nm et 0,656 x 0,126 nm. Ces deux ions peuvent pénétrer dans des pores de dimension supérieure à leur taille: c'est à dire au diamètre de l'ion dans le cas où celui-ci se présente axialement devant l'ouverture des pores et à la longueur dans le cas opposé. Le même raisonnement est valable pour l'ion  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  de structure hélicoïdale ( $\text{C-Cu-C} = 130^\circ$ ) [90], les dimensions de  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  sont de 0,614 x 0,096 nm.

Les molécules de  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$  ont des structures différentes de celles des trois autres complexes étudiés. Le  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  a une structure plan carré, l'ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  quant à lui possède une structure octaédrique de diamètre moyen d'environ 0,8 nm. La taille assez importante de ces deux molécules empêche leur diffusion dans la structure microporeuse du charbon NORIT, dont la plus grande partie de la surface est constituée de micropores, ce qui se traduit par une adsorption assez faible de ces anions. Ainsi le charbon actif NORIT peut se comporter comme un tamis moléculaire vis à vis des molécules. La connaissance des dimensions des différentes molécules permet d'avoir des renseignements sur la porosité du solide en question. Une porosimétrie par adsorption de complexe semble donc envisageable.

Toutefois, il convient de remarquer que les ions s'adsorbant le moins portent des charges double ou quadruple de celle des autres ions. Une charge plus forte de l'anion peut entraîner des répulsions entre molécules ou avec la surface du charbon chargée négativement, ce qui a pour effet de diminuer la capacité d'adsorption.

Sur la figure V.2, nous avons présenté les potentiels rédox du charbon NORIT mis en contact avec différentes solutions aqueuses contenant des ions :  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ . Les potentiels présentent la même allure, on observe une diminution rapide suivie d'une augmentation. Le minimum enregistré après une demi-heure est fonction de la nature de l'anion, il est plus accentué dans le cas de  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ . Les valeurs enregistrées après 72 heures sont comprises entre 0,2 et 0,4 V. Ceci indique qu'il ne peut y avoir réduction des différents complexes en métal à la surface du charbon. Les équations suivantes donnent les potentiels de réduction des différents complexes :

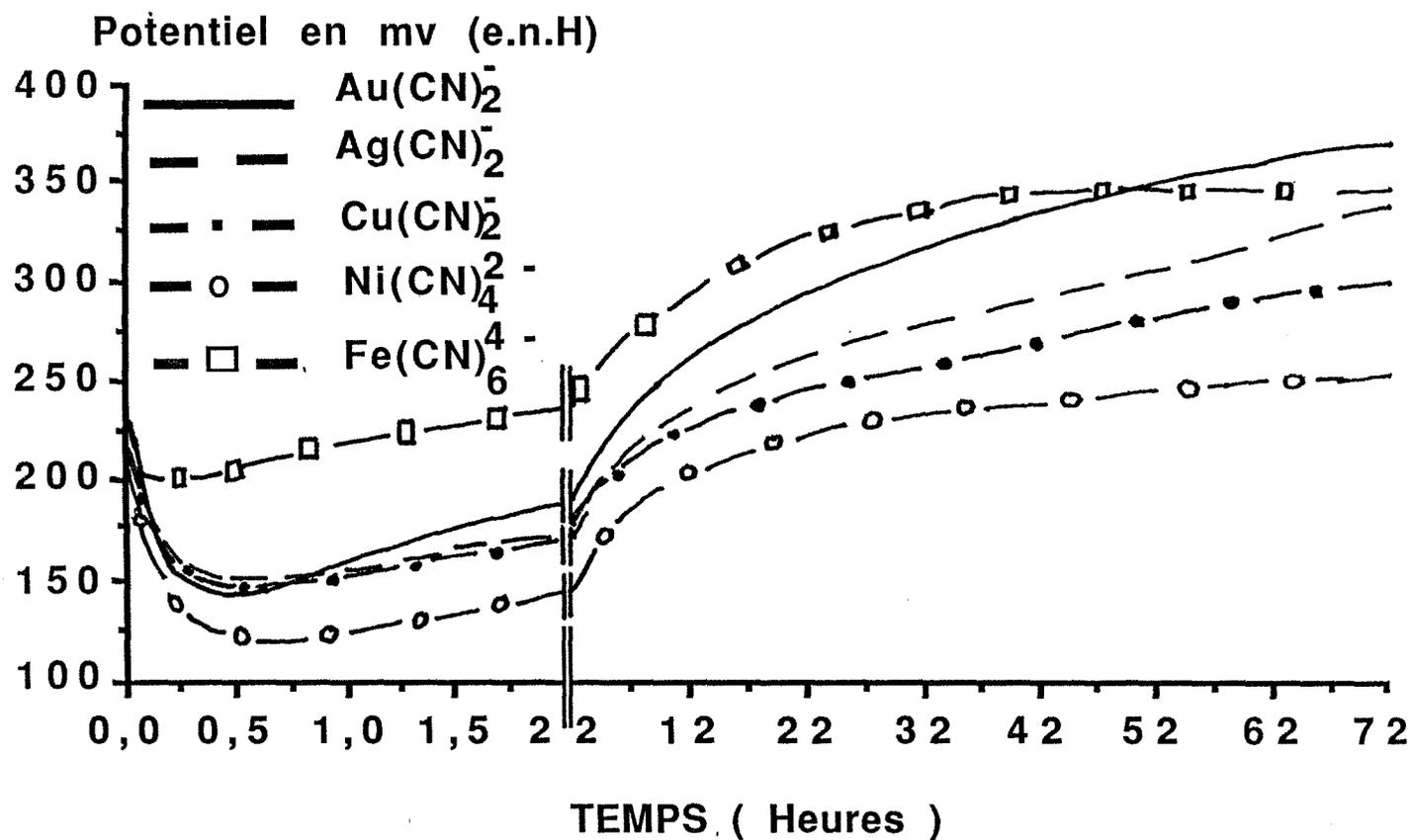


Figure V.2 : Evolution du potentiel rédox du charbon actif NORIT mis dans différentes solutions aqueuse cyanurées

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en complexes} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

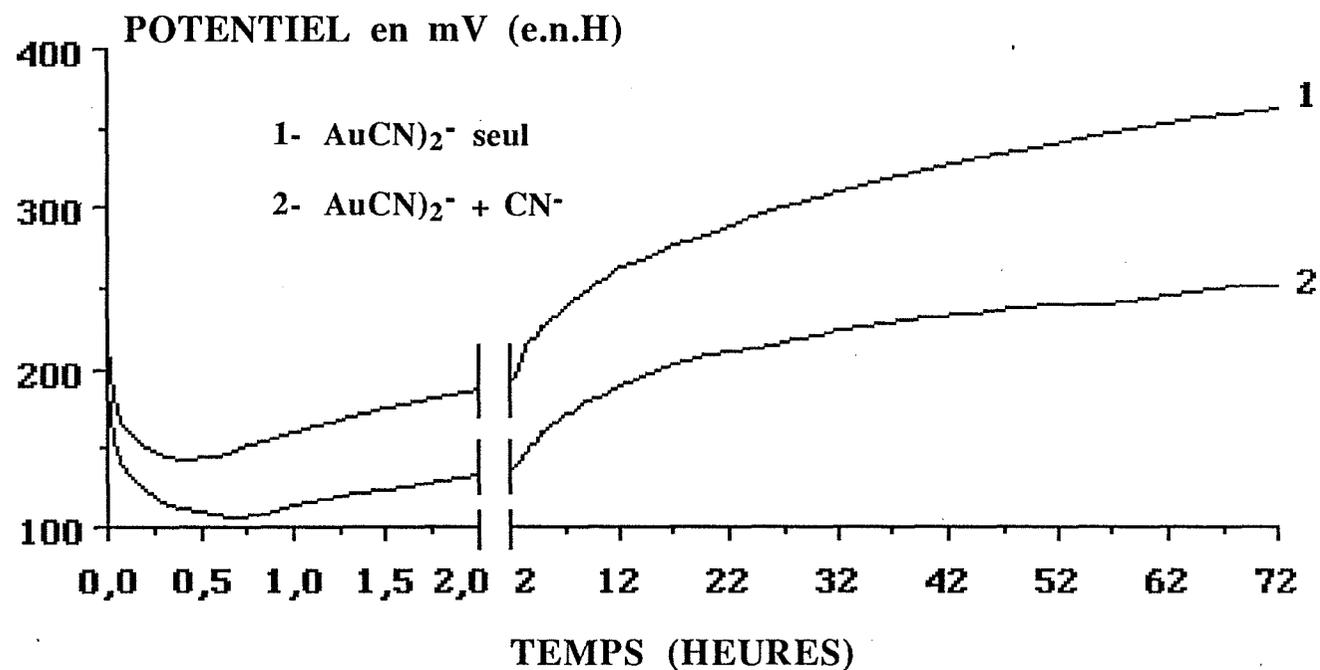


Figure V.3 : Evolution du potentiel rédox du charbon actif NORIT  
mis dans une solution aqueuse de NaAu(CN) et de NaCN

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $C_i \text{ en CN} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )



Les résultats de la figure V.3 montrent l'influence de l'ion  $\text{CN}^-$  sur le potentiel rédox du charbon mis en contact avec une solution aqueuse de  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , ceci peut expliquer l'allure de la courbe du potentiel dans le cas de  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  obtenu par dissolution de  $\text{NiO}$  dans une solution de  $\text{Na}^+, \text{CN}^-$ . Un excès de  $\text{CN}^-$  entraîne une diminution du potentiel rédox du charbon.

Les figures V.4-7 donnent les spectres de thermodésorption de  $\text{OH}^+, \text{CN}^+, \text{CO}_2^+$  et  $\text{SO}^+$  obtenus sur des échantillons de charbon NORIT, après mise en contact avec des solutions aqueuses de différents complexes de métaux purs ( $1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ).

L'adsorption des différents complexes entraînent soit une apparition ou une disparition de pic. La variation des spectres dépend de la nature de l'anion adsorbé.

Les pics obtenus à haute température de désorption sur le charbon brut correspondant aux différents gaz ( $\text{OH}^+, \text{CN}^+, \text{CO}_2^+$  et  $\text{SO}^+$ ) disparaissent complètement quand ce charbon a été mis en contact avec des solutions.

Les résultats de TD nous permettent de penser que l'adsorption des différents anions se fait avec un échange d'anions, passage en solution d'ion  $\text{OH}^-$  (augmentation du pH), de  $\text{CO}_3^{2-}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$ . En même temps, on observe un développement de certains pics à basse température en TD, une partie de ces anions se réadsorbent donnant lieu à l'apparition de pics de TD. Pour le spectre de  $\text{CN}^+$  on observe un développement du pic correspondant au groupement  $\text{CN}^-$  adsorbé sous forme de complexes métalliques : le chauffage des échantillons de charbon entraîne la décomposition des molécules de complexes adsorbées.

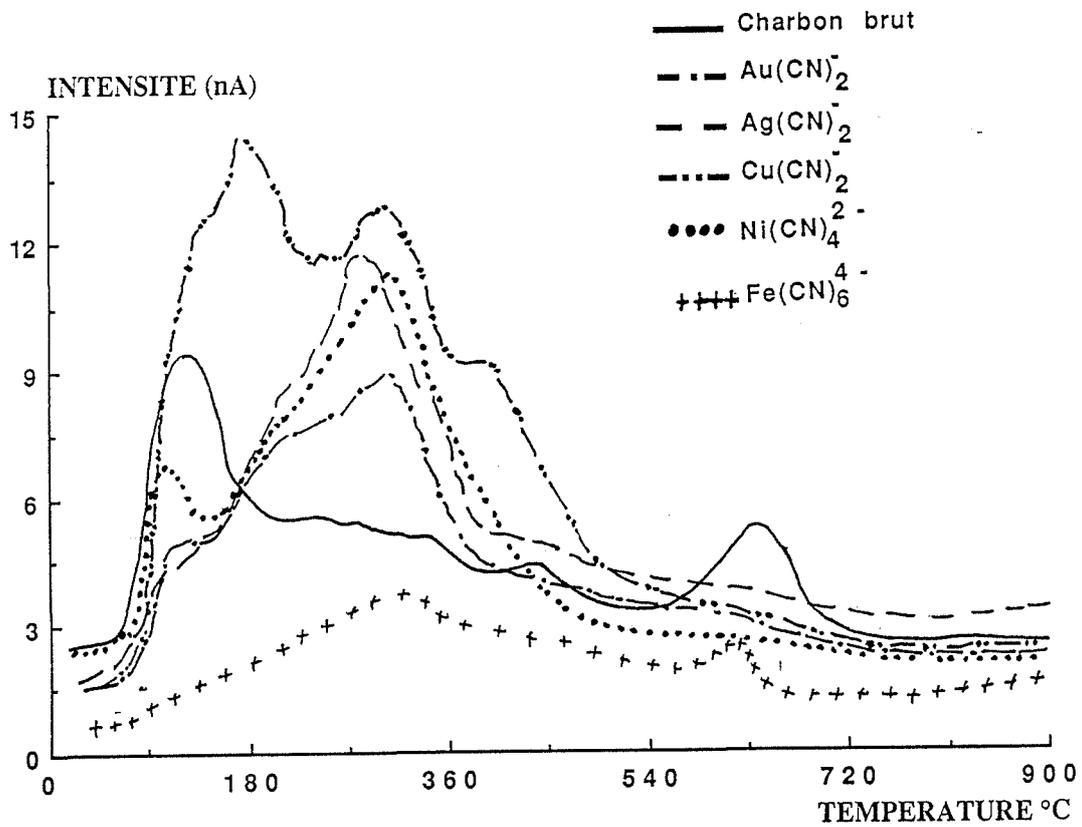


Figure V.4 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT mis en contact avec différentes solutions aqueuses cyanurées (pic de  $\text{OH}^+$   $m/e = 17$ )  
 $C_i$  en complexes =  $1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

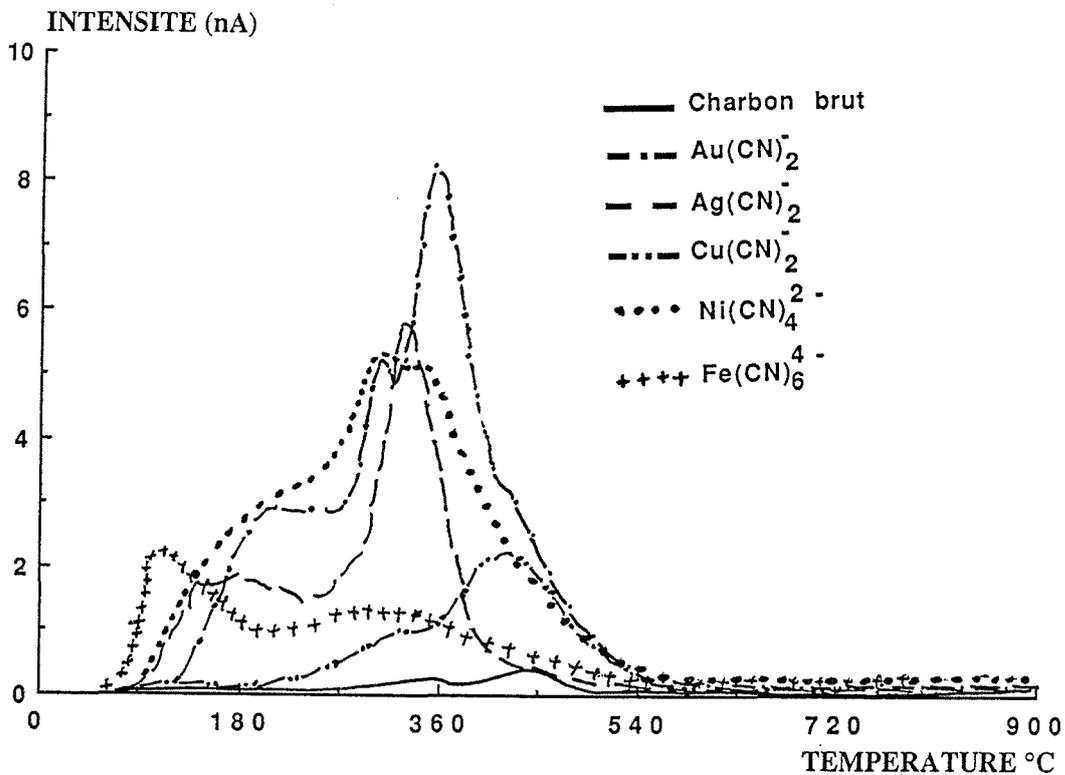


Figure V.5 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT mis en contact avec différentes solutions aqueuses cyanurées (pic de  $\text{CN}^+$   $m/e = 26$ )  
 $C_i$  en complexes =  $1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

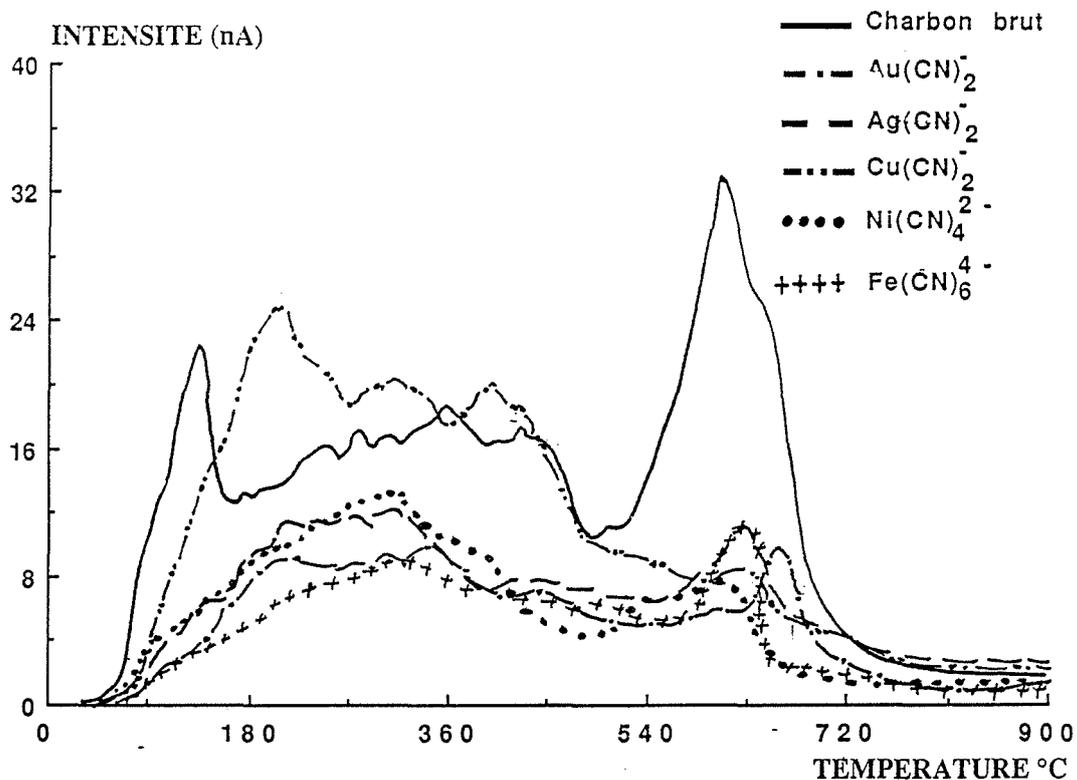


Figure V.6 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT mis en contact avec différentes solutions aqueuses cyanurées (pic de  $\text{CO}_2^+$   $m/e = 44$ ),  $C_i$  complexes =  $1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

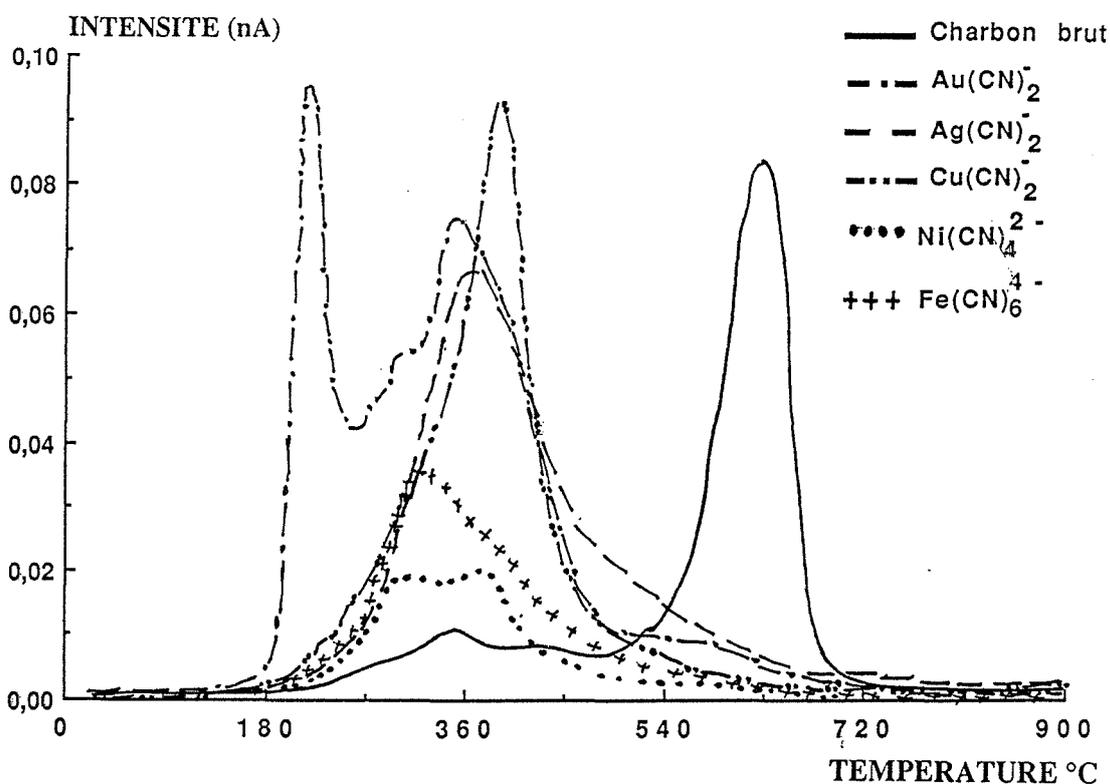
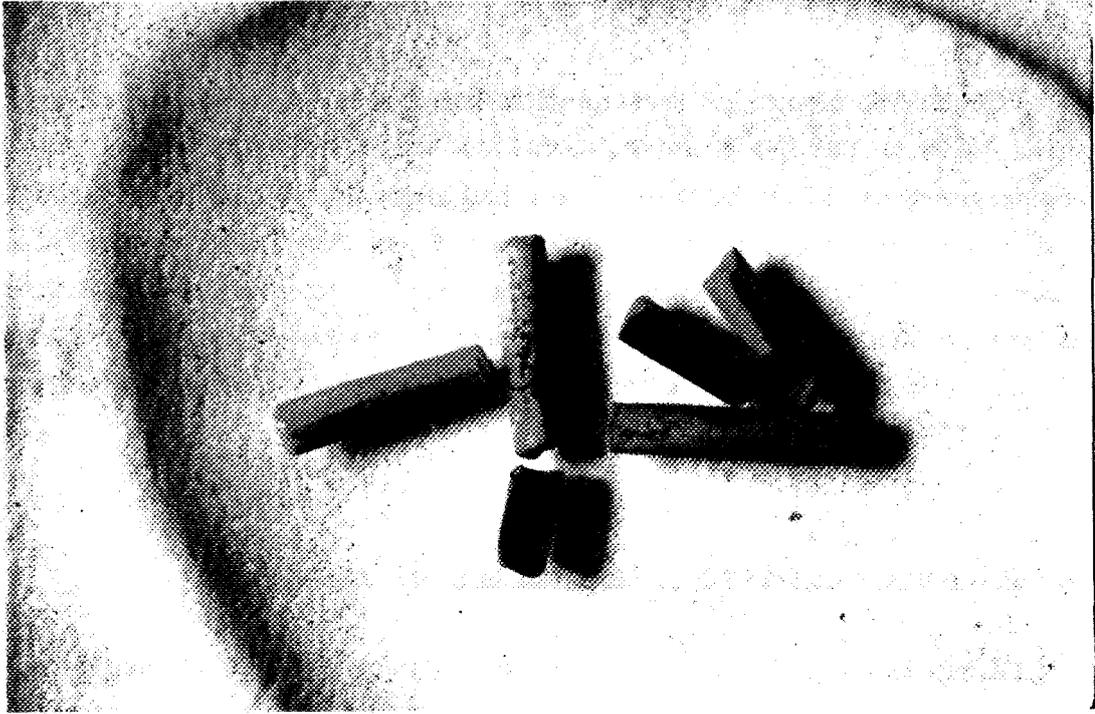


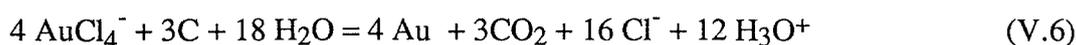
Figure V.7 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT mis en contact avec différentes solutions aqueuses cyanurées (pic de  $\text{SO}^+$   $m/e = 48$ )  $C_i$  en complexes =  $1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$



**Photographie V.1 : Dépôt de Au sur le charbon actif NORIT mis en contact avec une solution aqueuse contenant des ions  $\text{AuCl}_4^-$**

### **V.3. - Comparaison de l'adsorption de l'or à partir de solutions aqueuses de $\text{AuCl}_4^-$ et $\text{Au}(\text{CN})_2^-$**

L'or se fixe sous forme métallique à partir de solutions aqueuses contenant des ions  $\text{AuCl}_4^-$  (photographie V.1). Cette réaction est une réduction de  $\text{Au}^{3+}$  en Au et une oxydation de carbone superficiel en  $\text{CO}_2$  :



Cette étude montre que l'adsorption de l'or à partir des solutions aqueuses contenant des ions  $\text{AuCl}_4^-$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se fait selon deux mécanismes différents. L'adsorption de  $\text{AuCl}_4^-$  s'accompagne d'une réduction à la surface du charbon qui donne lieu à la formation d'un dépôt métallique d'or visible à l'oeil nu, ce qui n'est pas le cas lors de l'adsorption de l'or à partir de solution de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  même à concentration élevée. Les potentiels de réductions des deux complexes en Au métallique sont respectivement de 1,1 et - 0,64 V (e.n.H), les potentiels rédox des charbons actifs sont compris entre 0,4 et 0,08 V (e.n.H) [19], ce qui justifie la possibilité de réduction de  $\text{AuCl}_4^-$  en Au.

### **V.4. - Influence des éléments étrangers sur la coadsorption**

L'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur charbon actif a été étudiée lorsque d'autres éléments étrangers sont présents dans la solution. L'influence de la concentration de ces éléments est présentée en fonction de la nature des ajouts.

#### **V.4.1. - Ajouts de composés minéraux**

De façon générale, la présence d'autres complexes cyanurés entraînent une diminution de la quantité d'or adsorbée.

##### **V.4.1.1. - influence de l'ion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$**

L'argent est souvent présent dans les minerais à côté de l'or, à des concentrations souvent plus importantes. Les résultats de la figure V.8 montrent l'influence de la concentration initiale de cet élément sur l'adsorption de l'or. On constate que l'ion fait diminuer la quantité d'or adsorbée à l'équilibre.

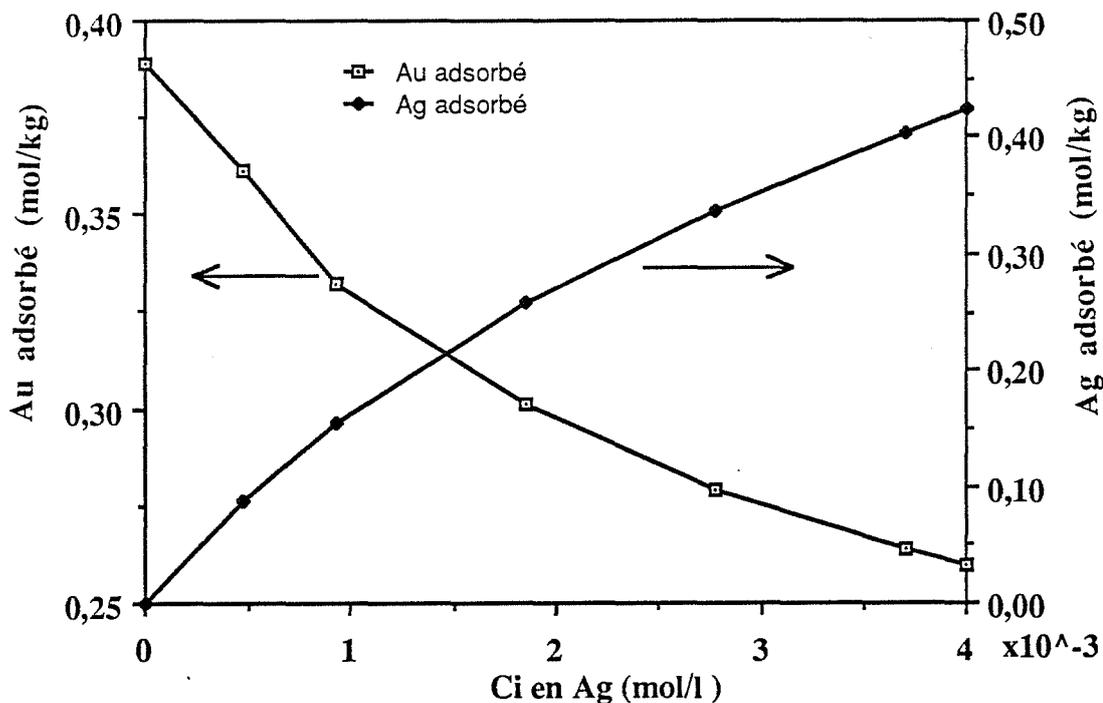


Figure V.8 : Influence des ions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  Sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

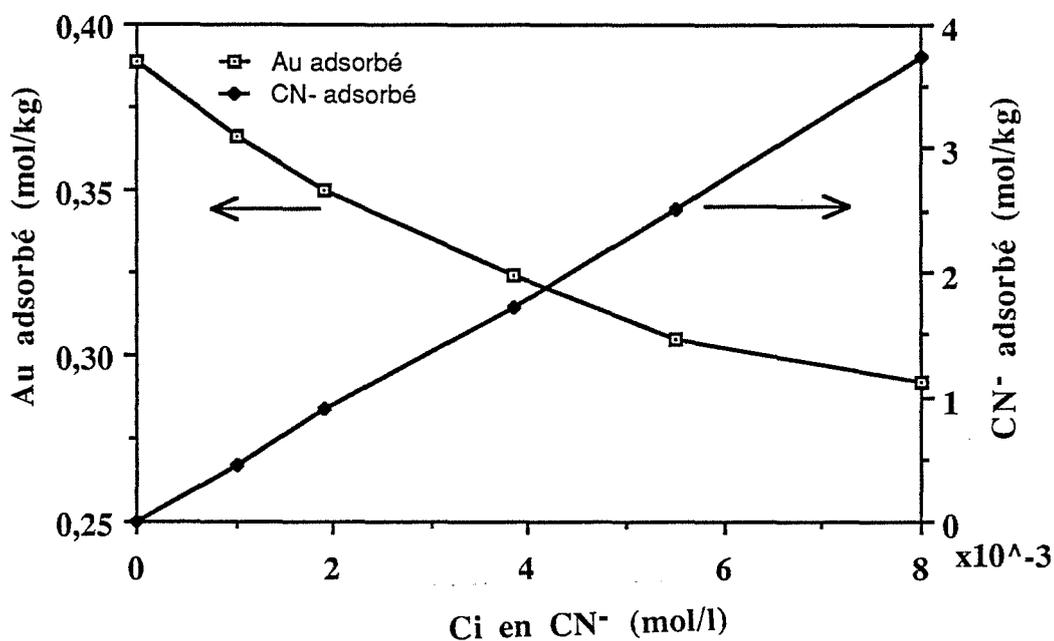


Figure V.9 : Influence des ions  $\text{CN}^-$  Sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40$   
 $\pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

La structure moléculaire linéaire de  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  est semblable à celle de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , ce qui rend  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  plus compétitif que d'autres complexes de structure différente vis à vis de l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur des sites communs.

#### **V.4.1.2. - influence des ions $\text{CN}^-$**

La concentration initiale des ions  $\text{CN}^-$  en solution présente une influence sur l'adsorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Les résultats de la figure V.9 montrent que la quantité d'or adsorbée à l'équilibre diminue un peu quand la concentration en  $\text{CN}^-$  augmente de façon appréciable.

#### **V.4.1.3. - influence de l'ion $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$**

Sur la figure V.10, sont portés les résultats relatifs à l'étude de l'influence de la concentration initiale en  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  sur l'adsorption  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Nous constatons que les ions  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  n'ont que peu d'effet sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate, mais ils s'adsorbent en quantité notable sur des sites d'adsorption qui leur sont spécifiques.

#### **V.4.1.4. - influence de l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$**

La présence de l'ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  en solution ne présente aucune influence sur l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (Figure V.11). L'adsorption de l'ion  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  sur charbon actif est très faible : ceci peut être lié à la taille importante de l'ion et à la charge importante de cet anion induisant des répulsions électroniques en phase adsorbée, comme nous l'avons vu précédemment.

*L'étude de l'influence de ces éléments minéraux* nous a montré que les ions  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{CN}^-$  affectent l'adsorption de l'ion sur le charbon actif NORIT. Si ces ions s'adsorbent sur les mêmes sites, moins de sites seront disponibles pour l'adsorption de l'or, s'ils s'adsorbent sur des sites voisins ils peuvent modifier les barrières d'énergie des sites d'adsorption de l'or, qui seront fonction non seulement du taux de remplissage des sites d'or, mais aussi du taux de remplissage des sites d'ions étrangers. Les ions  $\text{CN}^-$  sont utilisés comme agent désorbant avec d'autres substances alors que les ions  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  n'ont pas d'effet sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

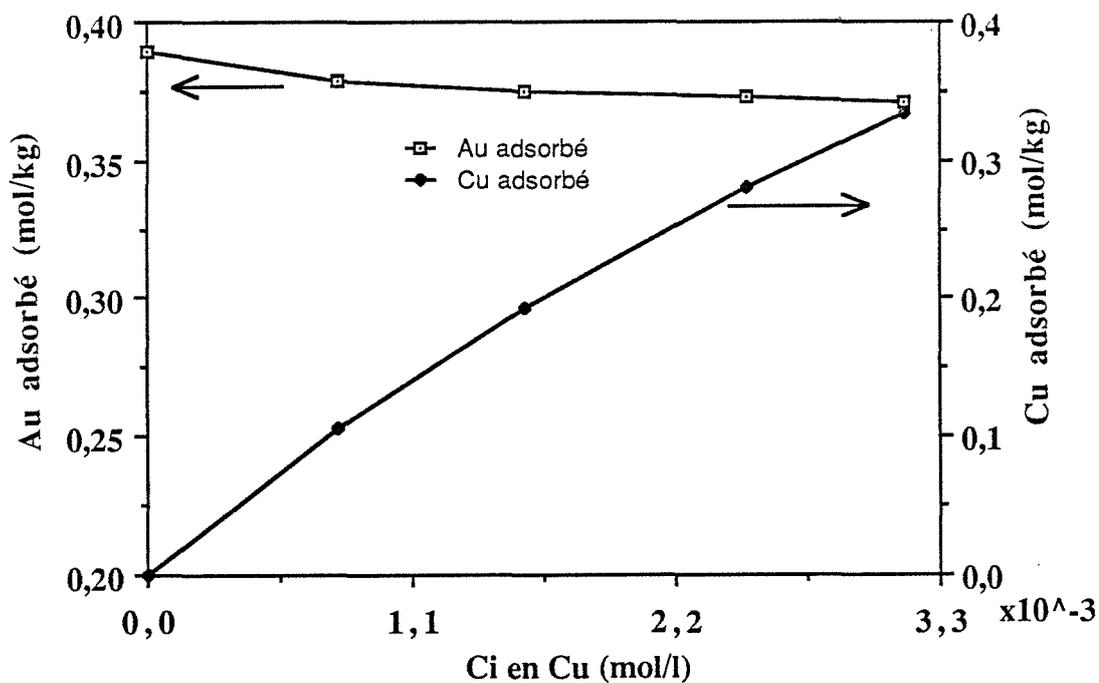


Figure V.10 : Influence des ions  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  Sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

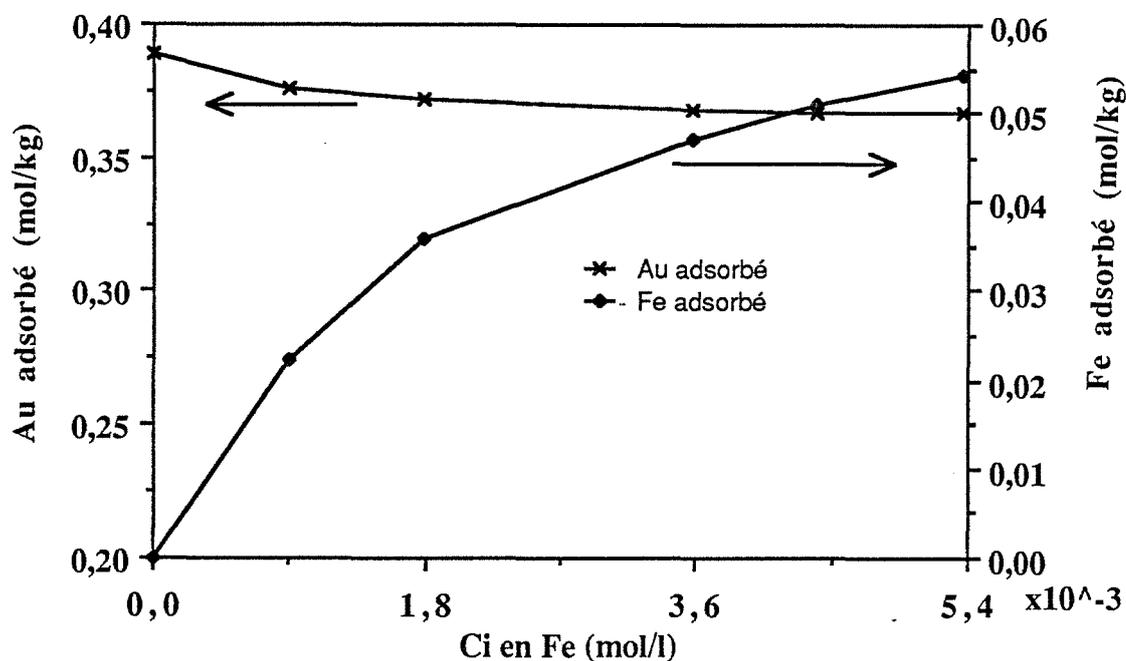


Figure V.11 : Influence des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  Sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

#### **V.4.1.5. - Influence de la nature du cation**

Pour étudier l'influence des cations sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon, une série d'expériences a été menée. Les différents cations utilisés sont soit des métaux alcalins soit des alcalino terreux. Ils sont introduits sous forme de chlorures sauf pour le césium qui a été ajouté sous forme de fluorure de césium.

Sur la figure V.12 sont portées les quantités adsorbées en fonction du rayon ionique des cations ( $r^+$ ). Ces résultats montrent que la quantité adsorbée dépend de la charge du cation et dépend de son rayon pour un même type de cation. Pour les alcalins, on observe un minimum pour le potassium.

En étudiant l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT R2020, TSUCHIDA et ses collaborateurs [91] ont montré que l'augmentation de la quantité adsorbée en présence de cations ne dépend que de la charge et non de son rayon.

Des auteurs pensaient que l'évolution de l'adsorption avec la taille du cation est liée à la diminution de l'hydratation des cations quand leur rayon croît [92].

Sur la figure V.13 sont portés les résultats relatifs à l'étude de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif à partir de solutions aqueuses différentes contenant deux sels d'or différents  $\text{Na}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$  et  $\text{K}^+, \text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Ces résultats montrent l'influence de la nature du cation.

#### **V.4.1.6. - Influence de la nature de l'anion**

Les résultats relatifs à l'étude de l'influence de la nature des anions sont portés sur le tableau V.1. Il faut noter que la concentration en anion n'est pas la même pour un cation donné (la concentration en cation étant maintenue constante).

L'analyse de ces résultats nous montrent que la nature de l'anion influe peu sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate. La quantité adsorbée en présence d'anions  $\text{SO}_4^{2-}$  est très légèrement supérieure à celle adsorbée en présence de  $\text{Cl}^-$  ou de  $\text{CO}_3^{2-}$ . La présence de  $\text{CO}_3^{2-}$  quant à elle se traduit par une diminution de la quantité adsorbée due probablement au dépôt de carbonate sur la surface du charbon entraînant une obstruction partielle des micropores, ce qui a été confirmé par l'analyse de la surface BET des échantillons ayant été mis en contact avec des solutions contenant des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Les résultats de la figure V.14 montrent une

Tableau V.1 : Influence de la nature de l'anion sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en cations} = 4,1.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$C_i \text{ en Au} = 1,015.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

PRODUIT	CATION	ANION	$C_i$ ANION $\text{mmole.l}^{-1}$	$C_e$ Au $\text{mmole.l}^{-1}$	Au ads $\text{mmole.g}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	2,03	0,195	0,410
$\text{NaCl}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	4,06	0,216	0,399
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	2,03	0,289	0,363
$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	2,03	0,205	0,405
$\text{KCl}$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	4,06	0,229	0,393
$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$	2,03	0,303	0,356
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	2,03	0,209	0,403
$\text{LiCl}$	$\text{Li}^+$	$\text{Cl}^-$	4,06	0,219	0,398
$\text{CsF}$	$\text{Cs}^+$	$\text{F}^-$	4,06	0,219	0,398
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	4,06	0,201	0,407
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	8,12	0,136	0,439
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	4,06	0,163	0,426
$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	4,06	0,304	0,355
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	8,12	0,168	0,423
$\text{MgCO}_3$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	4,06	0,207	0,404
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	8,12	0,151	0,432
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	8,12	0,138	0,438

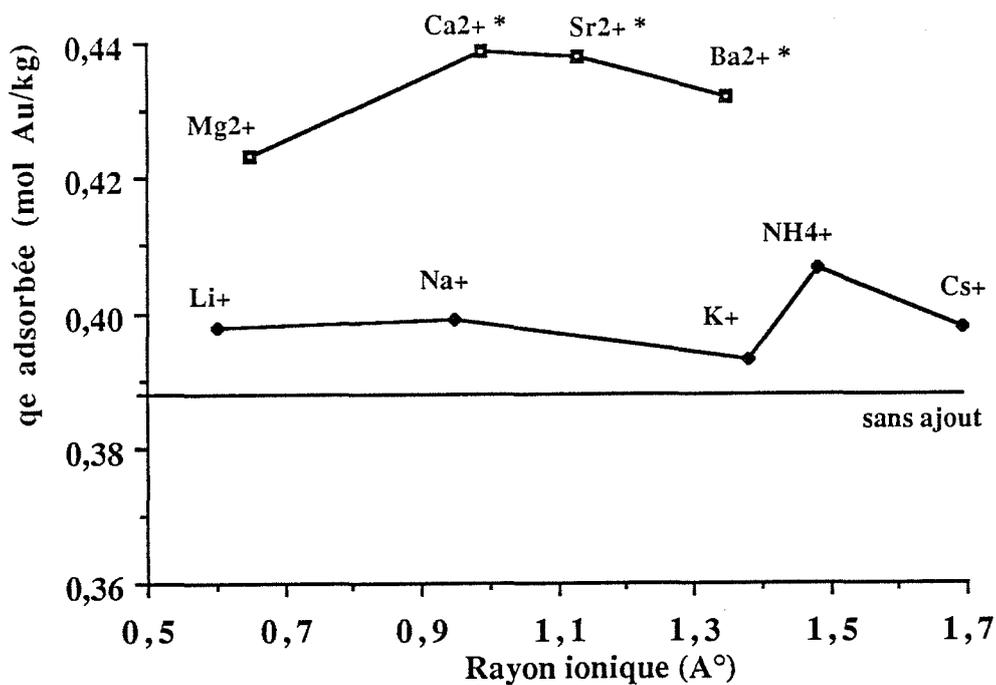


Figure V.12 : Influence de la nature du cation sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en cations} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$C_i \text{ en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

\* les cations correspondant ont donné lieu à un précipité sur la surface du charbon

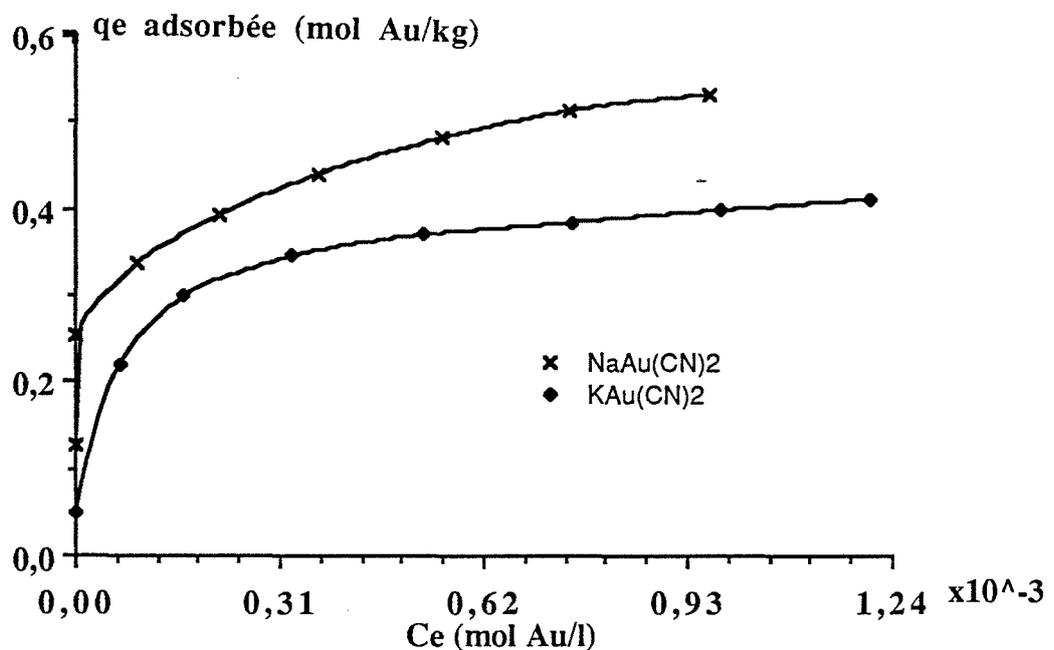


Figure V.13 : Influence de la nature du sel d'or sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

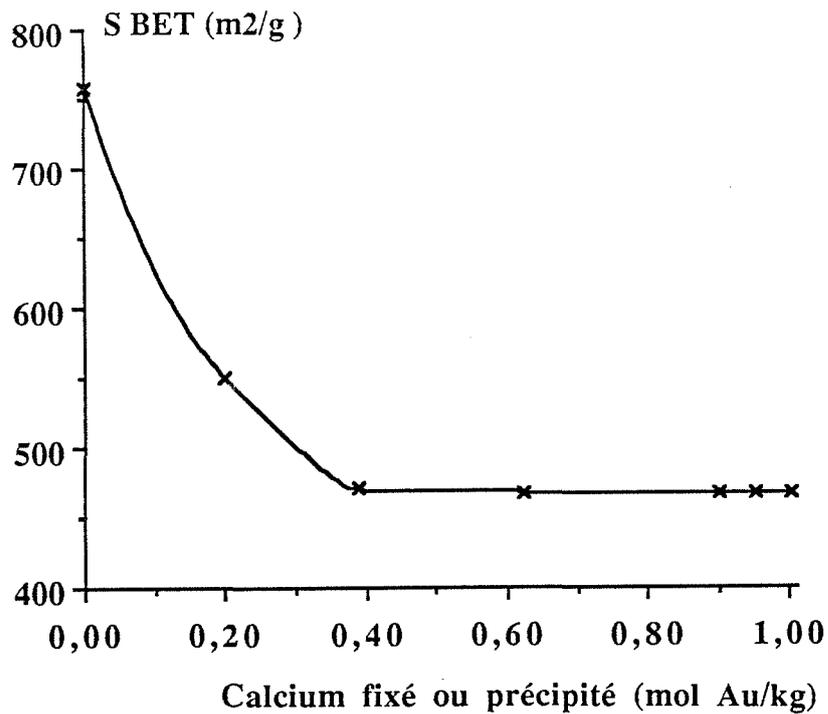


Figure V.14 : Evolution de la surface BET en fonction de la quantité de calcium adsorbée ou précipitée à la surface du charbon

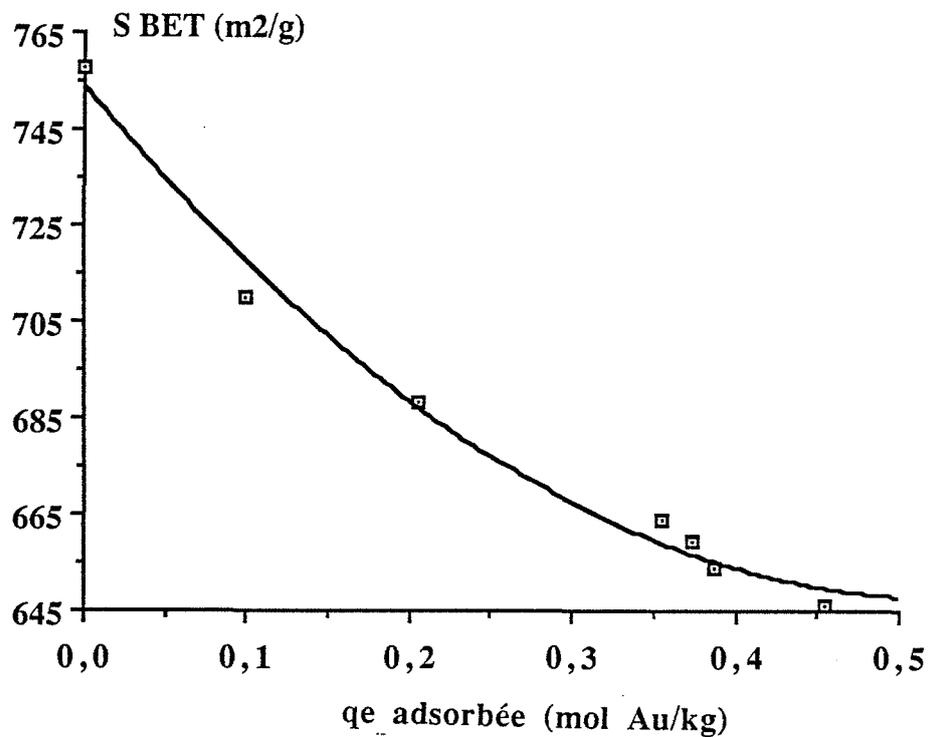


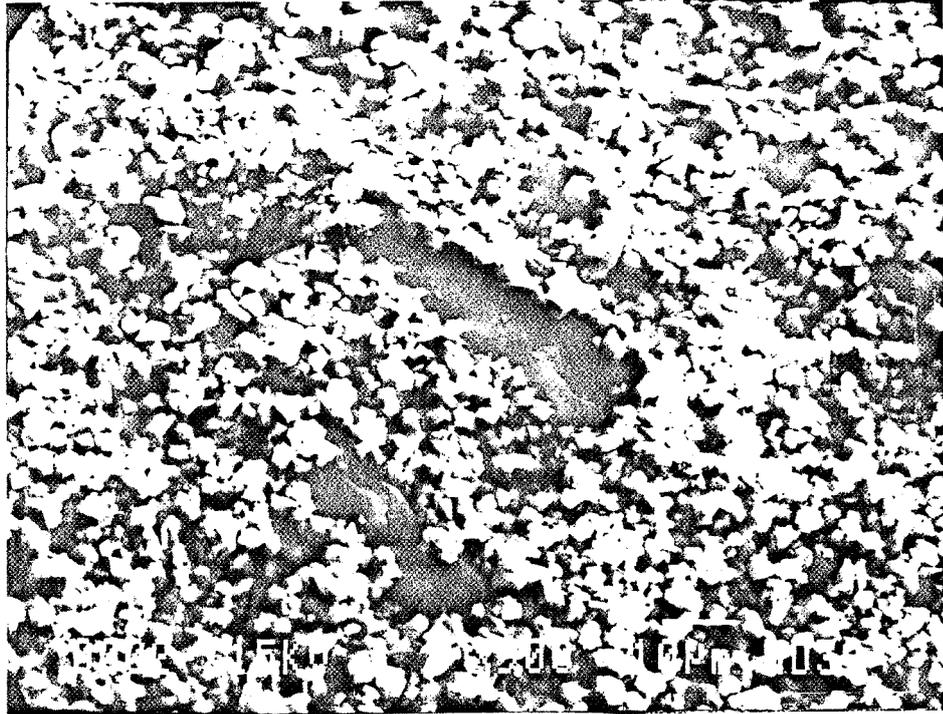
Figure V.15 : Evolution de la surface BET en fonction de la quantité d'or adsorbée sur le charbon

diminution de la surface BET en fonction de la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbée ou précipitée à la surface externe et dans les pores. Cette chute est assez importante comparée aux résultats obtenus sur des échantillons de charbon ayant adsorbé des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en absence de calcium (Figure V.15).

Lors de cette étude nous avons observé la formation de précipité à la surface du charbon dans le cas de l'ajout des chlorures de calcium, de baryum et de strontium (photographies V.2, 3 et 4). L'analyse qualitative par le M.E.B (figures V.16 a, 17 a et 18 a) montre que les produits précipités sont formés essentiellement de calcium, de baryum et de strontium sans doute sous forme de carbonate  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{SrCO}_3$  ou hydroxycarbonate. Ces précipités commencent à apparaître quand le pH de la solution devient inférieur à 10. L'analyse de la surface de charbon non recouverte par les précipités révèle la présence simultanée de l'or, de calcium, de baryum et de strontium (figures V.16 b, 17 b et 18 b). Nous avons également constaté la présence en phase adsorbée de magnésium, de sodium, de lithium, de potassium et de césium. sur les échantillons de charbon mis en contact avec des solutions contenant ces cations et n'ayant pas donné lieu à la formation de précipité Cette constatation nous permet de penser que l'ion dicyanoaurate en présence de cations peut s'adsorber sous forme de complexe métallique  $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ , où  $\text{M}^{n+}$  représente les différents type de cations. La présence de  $\text{NH}_4^+$  a le même effet que les cations étudiés, l'ion dicyanoaurate s'adsorbe en présence de  $\text{NH}_4^+$  sous forme de  $\text{NH}_4^+[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ . Le même mécanisme a été proposé par Mc DOUGALL et ses collaborateurs lors de l'extraction de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  par une phase organique 1-pentanol [92] sur des résines et des adsorbants polymériques [93] et sur les charbons actifs [94].

#### **V.4.1.7 - Influence de la concentration en calcium**

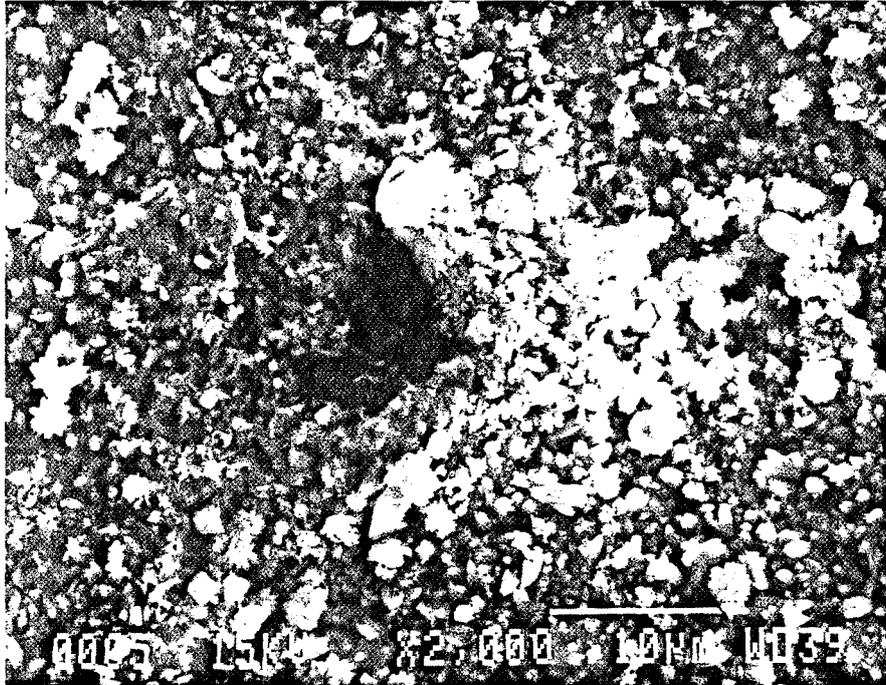
Sur la figure V.19 sont présentés les résultats de l'étude de l'influence de la concentration en calcium sur l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Nous observons que l'augmentation, de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  entraîne une amélioration de l'adsorption des ions dicyanoaurates. La quantité adsorbée augmente avec la quantité d'atome de  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbé ou précipité à la surface du charbon. Pour une concentration supérieure à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ , la quantité adsorbée varie peu. Ceci peut être dû au blocage de la surface par le précipité.



Photographie V.2 : Carbonate de calcium précipité à la surface du charbon



Photographie V.3 : Carbonate de baryum précipité à la surface du charbon



**Photographie V.4 : Carbonate de strontium précipité à la surface du charbon**

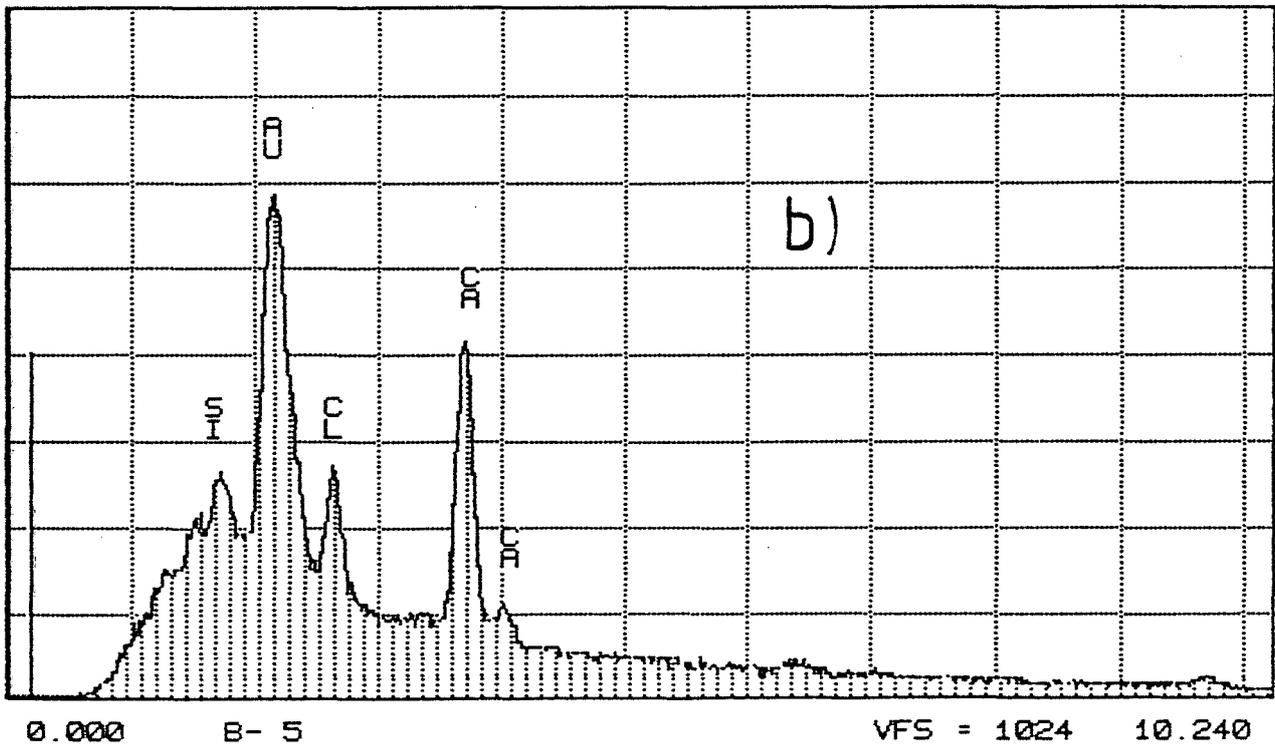
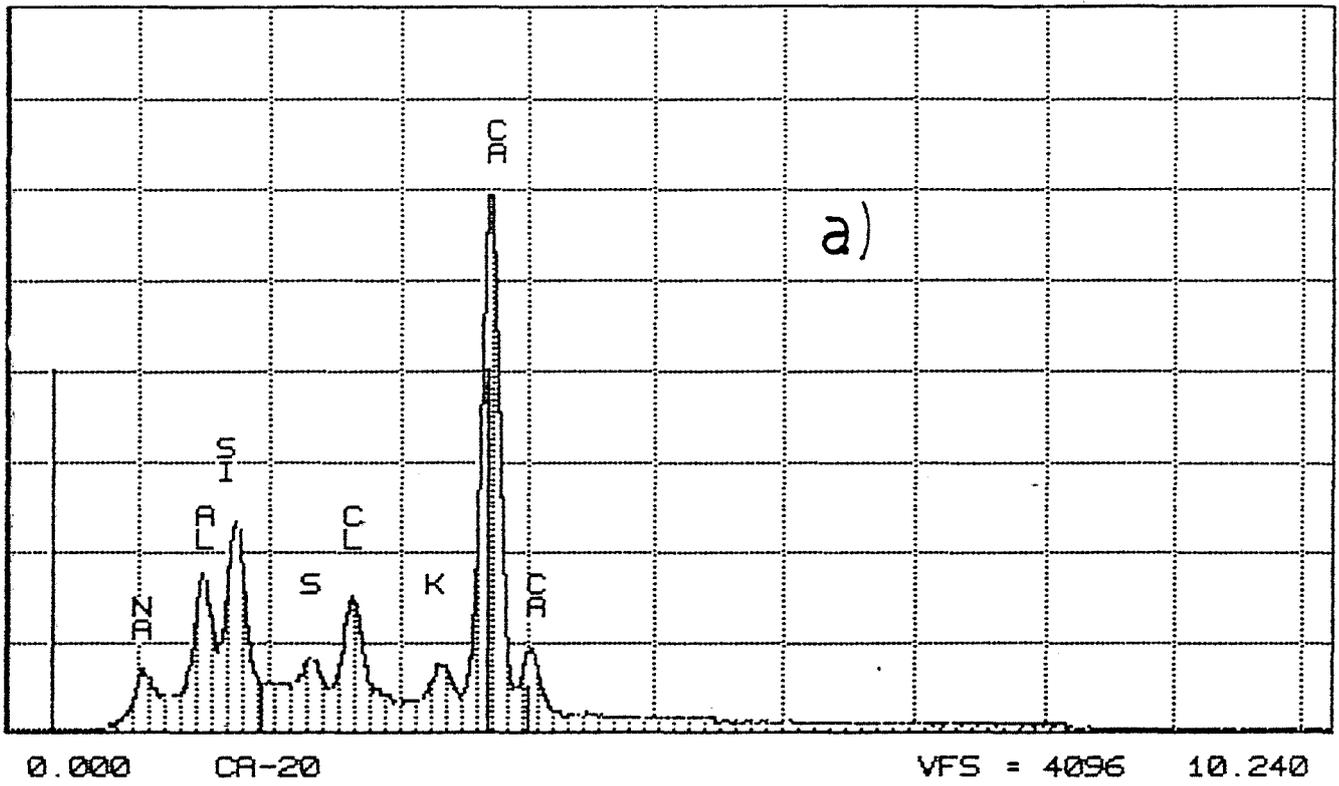


Figure V.16 : Analyse qualitative par le M E B  
 a) surface recouverte par le dépôt DE  $\text{CaCO}_3$   
 b) surface non recouverte

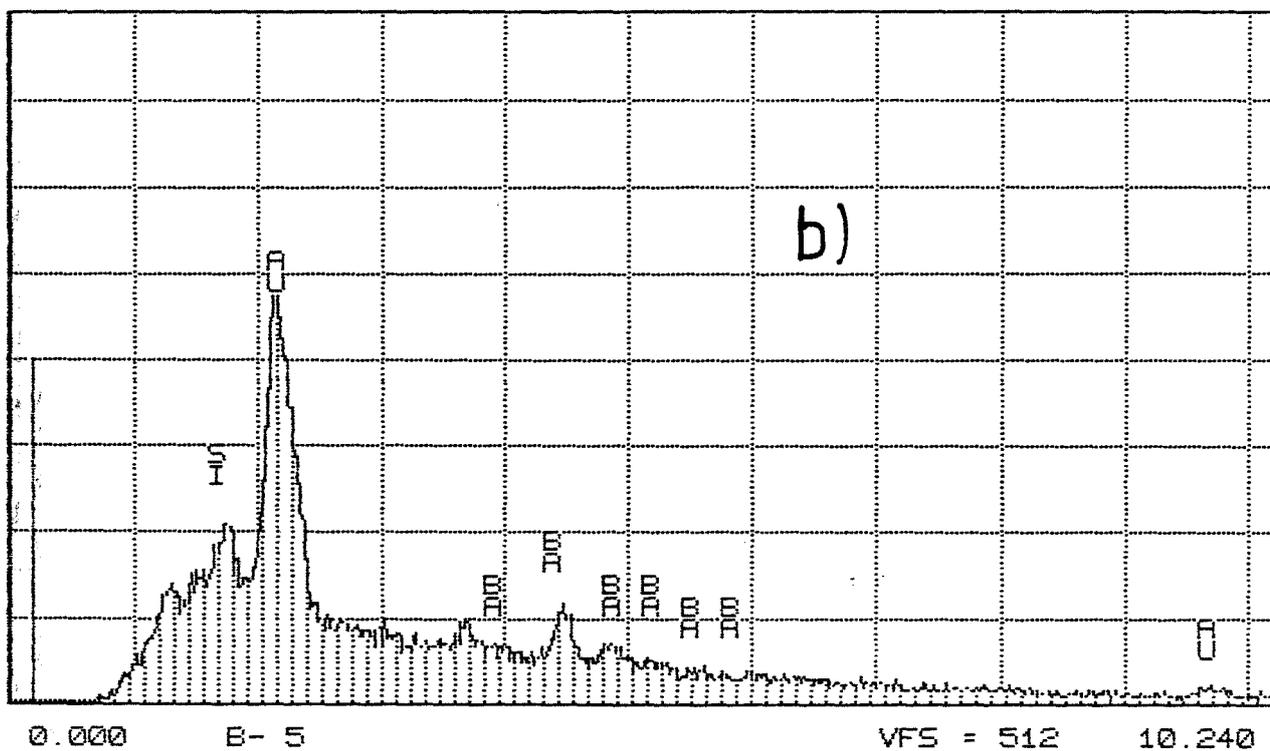
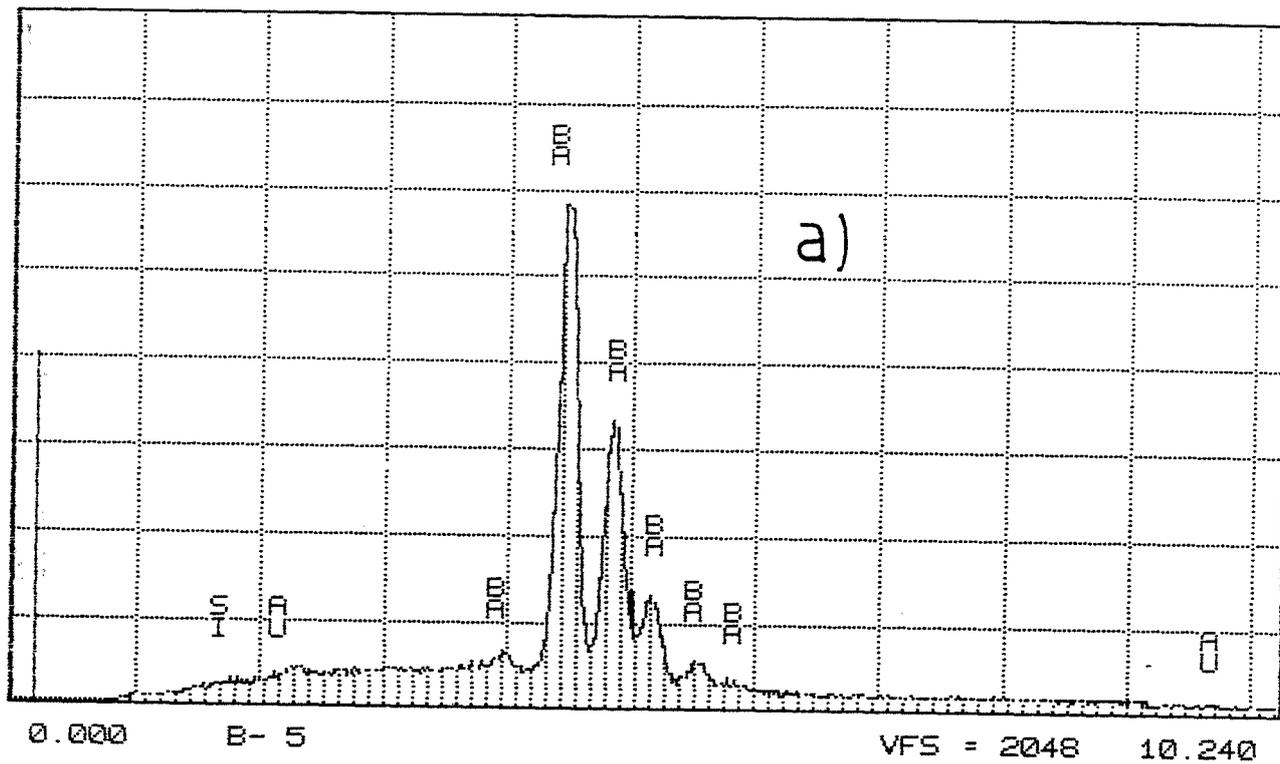


Figure V.17 : Analyse qualitative par le M E B  
 a) surface recouverte par le dépôt de  $\text{BaCO}_3$   
 b) surface non recouverte

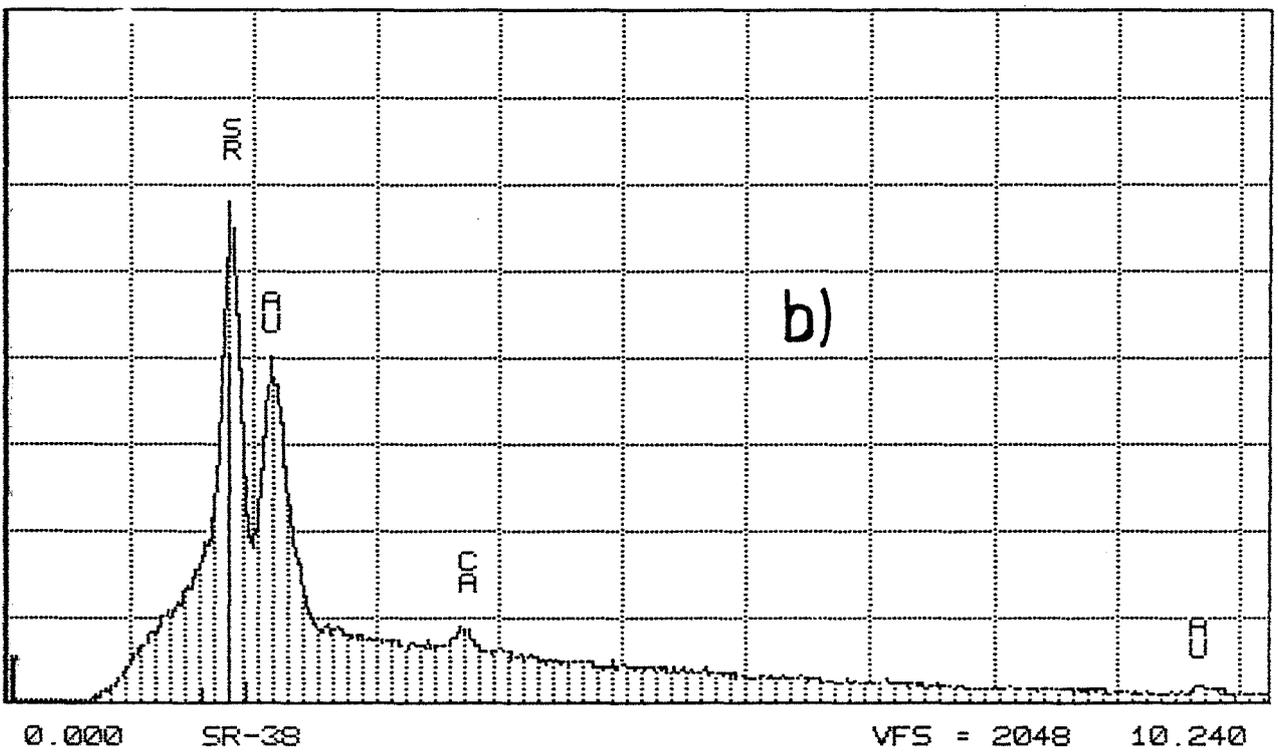
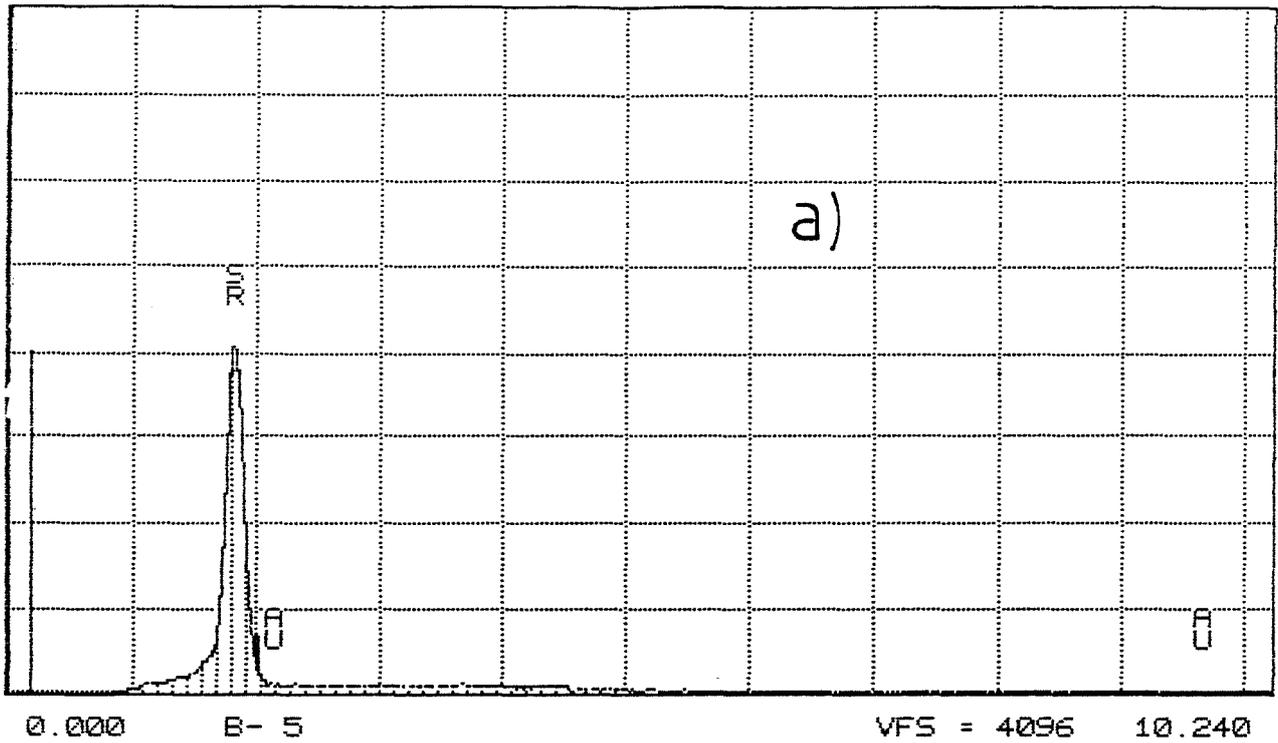


Figure V.18 : Analyse qualitative par le M E B  
 a) surface recouverte par le dépôt de  $\text{SrCO}_3$   
 b) surface non recouverte

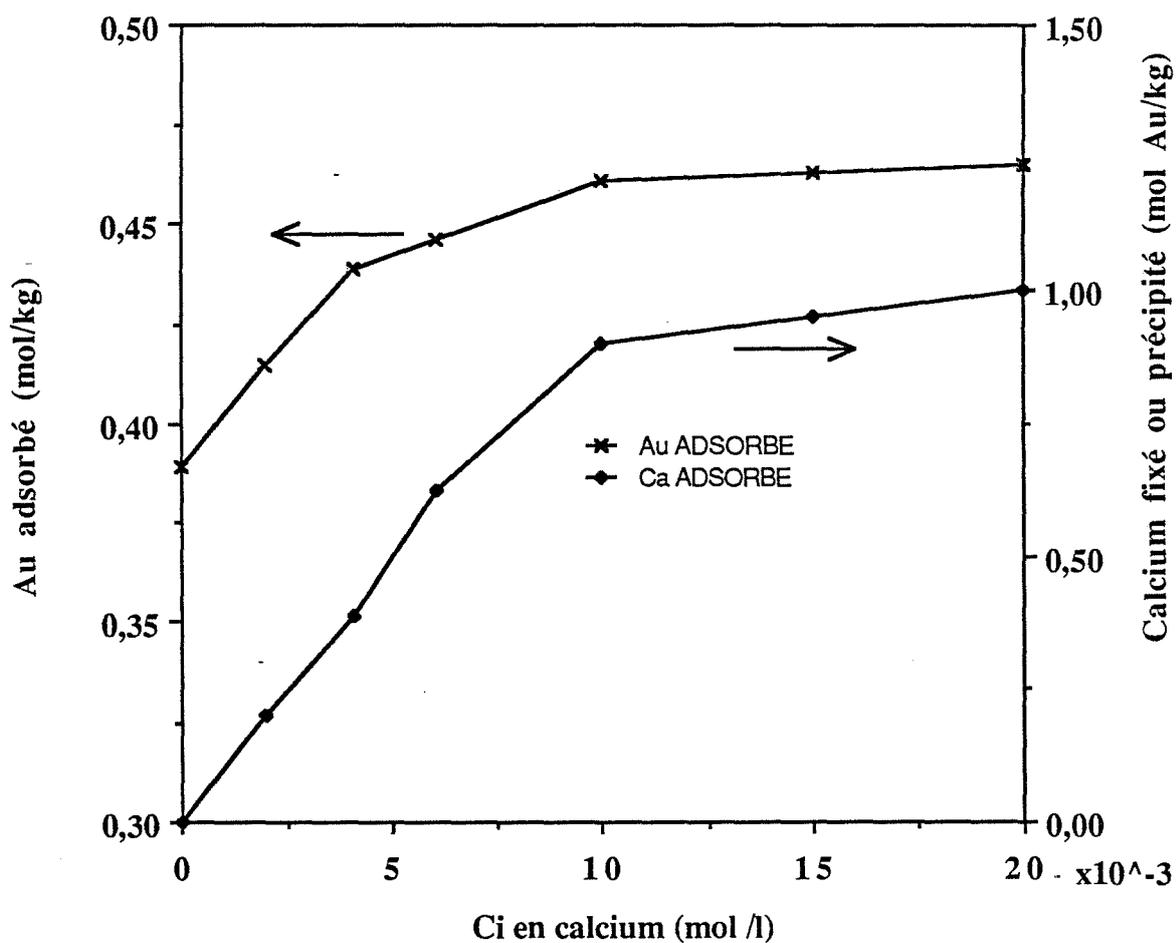


Figure V.19 : Influence de la concentration initiale en calcium sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

#### **V.4.2. - Ajouts de composés organiques**

Les produits organiques tels que l'alcool éthylique et l'acétonitrile s'adsorbent fortement sur les charbons actifs. La présence de ces solvants organiques en solution aqueuse entraîne la désorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  de la surface du charbon, ils peuvent également diminuer l'activité de ces ions [95].

##### **V.4.2.1. - Influence de l'alcool éthylique**

La présence de l'alcool éthylique fait diminuer la quantité d'or adsorbée. Sur la figure V.20 sont tracées les isothermes d'adsorption de l'ion dicyanoaurate pour des différents pourcentages en alcool. Les isothermes obtenues sont des droites dans le domaine des concentrations utilisées.

La quantité adsorbée en présence de grandes quantités d'alcool peut être décrite par l'équation suivante :

$$q_e = (550 - 10.z).C_i$$

z : volume d'alcool en %

Cette équation nous permet de déterminer la quantité adsorbée en fonction du pourcentage d'alcool et de la concentration initiale en Au.

##### **V.4.2.2. - Influence de l'amyle xanthate de potassium (AXK)**

L'amyle xanthate de potassium AXK ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COSSK}$ ) est un collecteur utilisé dans la flottation de substances minérales. Sa présence dans la solution entraîne une diminution de la quantité d'or adsorbée sur le charbon (Figure V.21). L'anion  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COSS}^-$  peut s'adsorber sur des sites d'adsorption et empêcher l'adsorption de l'ion dicyanoaurate, il peut également bloquer l'entrée dans les pores : La longueur de la molécule  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COSS}^-$  est de 1,22 nm et l'épaisseur du groupement  $-\text{O}-\text{CSS}^-$  est de 0,7 nm[96]

L'adsorption de l'alcool éthylique et l'amyle xanthate de potassium sur le charbon actif NORIT peut modifier les propriétés physico-chimiques du charbon (telles que le pKa, le potentiel rédox, le potentiel zéta), ce qui se traduit par des diminutions de la quantité adsorbée à l'équilibre.

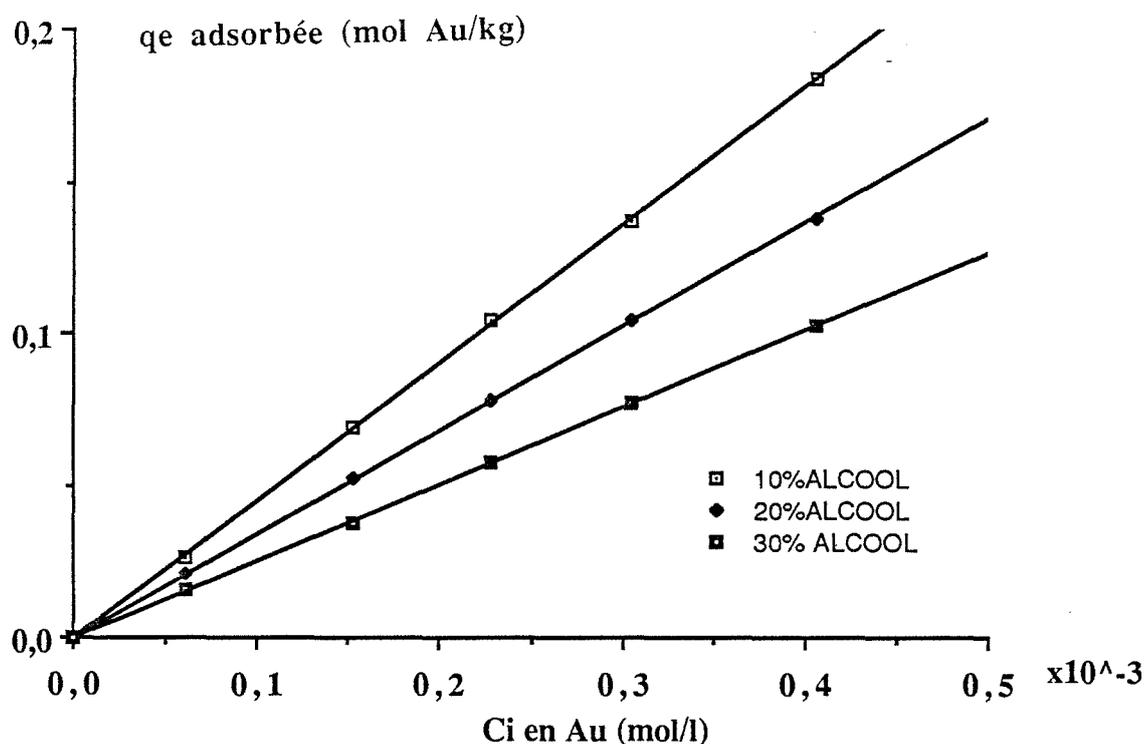


Figure V.20 : Influence de l'alcool éthylique sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

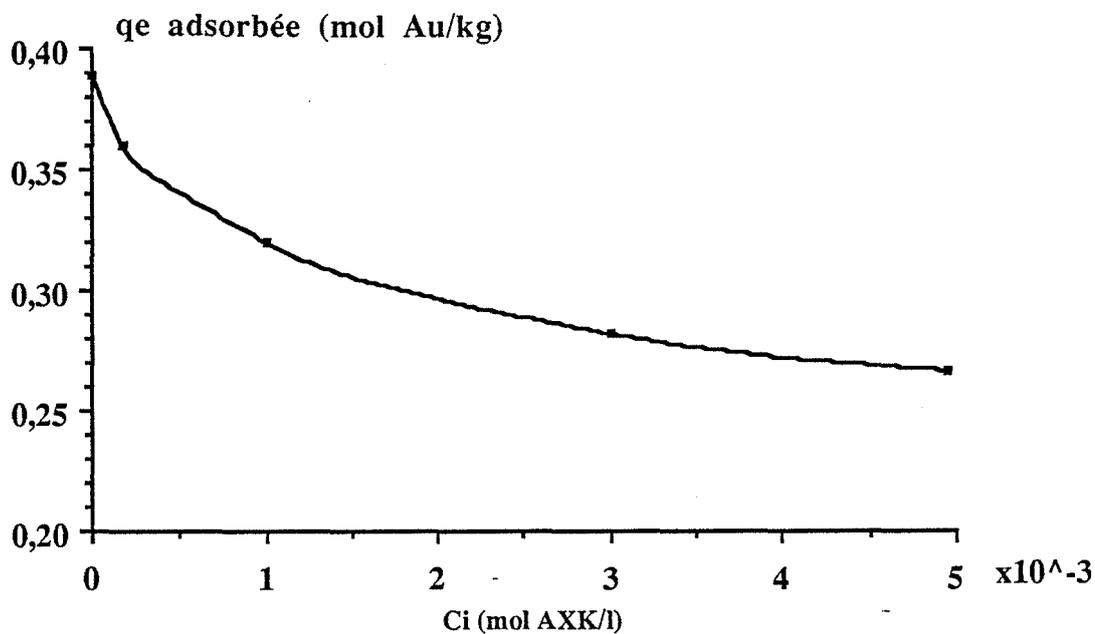


Figure V.21 : Influence de l'amyle xanthate de potassium (AXK) sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ci en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$  )

Il ressort donc de l'étude de l'influence des éléments étrangers sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate, que la présence de matières minérales et organiques peuvent avoir des effets néfastes sur la récupération de l'or à partir des solutions: soit par une coadsorption d'un élément qui tend à devenir compétitif vis à vis de l'or, soit par un blocage de la structure poreuse du charbon empêchant la diffusion des ions dicyanoaurate vers les sites internes ou par modification des propriétés physico-chimiques de la solution (nature du solvant) et du charbon.

#### **V.5. - Influence de la nature et de la pression du gaz**

Pour étudier l'influence de la nature et de la pression de gaz susceptibles de modifier l'adsorption en solution de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT, nous avons effectué une série d'expériences en faisant barboter dans la solution pendant toute la durée de l'expérience soit de l'argon pur, soit un mélange équiquolumique de CO<sub>2</sub>/Argon ou O<sub>2</sub>/Argon à pression atmosphérique.

Les courbes de la figure V.22 illustrent l'influence de la pression partielle d'O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> sur la quantité adsorbée à l'équilibre. On constate que cette quantité augmente avec la pression partielle.

Nous avons également tracé des isothermes d'adsorption dans le cas d'un réacteur ouvert sous air à pression atmosphérique, ou fermé en présence d'un volume initial d'air de 500 ml, ou sous balayage d'argon pur à pression atmosphérique. Les isothermes de la figure V.23 montrent l'influence de ces différentes conditions sur l'adsorption. Nous observons une diminution de la quantité adsorbée en absence d'oxygène. Des auteurs [97] pensent que l'oxygène n'est pas adsorbé physiquement mais il est consommé à la surface du charbon pour donner lieu à la formation de groupements fonctionnels oxygénés entraînant l'amélioration de la quantité adsorbée.

Il faut noter que le pH à l'équilibre de la solution reste au voisinage de 10,70 pour l'argon pur ou le mélange oxygène/argon. Mais il passe rapidement à la valeur de 4,5 dès qu'on fait barboter le mélange dioxyde de carbone/argon.

Ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante :

Le charbon actif présente à sa surface différents sites d'adsorption qui sont des groupements fonctionnels notés C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> déjà mis en évidence par ailleurs. Certains de ces sites sont des groupements carbonés oxygénés notés C<sub>x</sub>O, comme les fonctions carbonyle ou quinone, des sites C<sub>x</sub>, représentant les chaînes carbonées de base, et d'autres des sites C<sub>x</sub><sup>2+</sup> formés au contact de la solution que l'on peut considérer comme des sites d'accueil plus favorables à l'adsorption de Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> que l'on désigne respectivement par s, s' et s". Les équilibres d'adsorption localisée peuvent être exprimées ainsi :

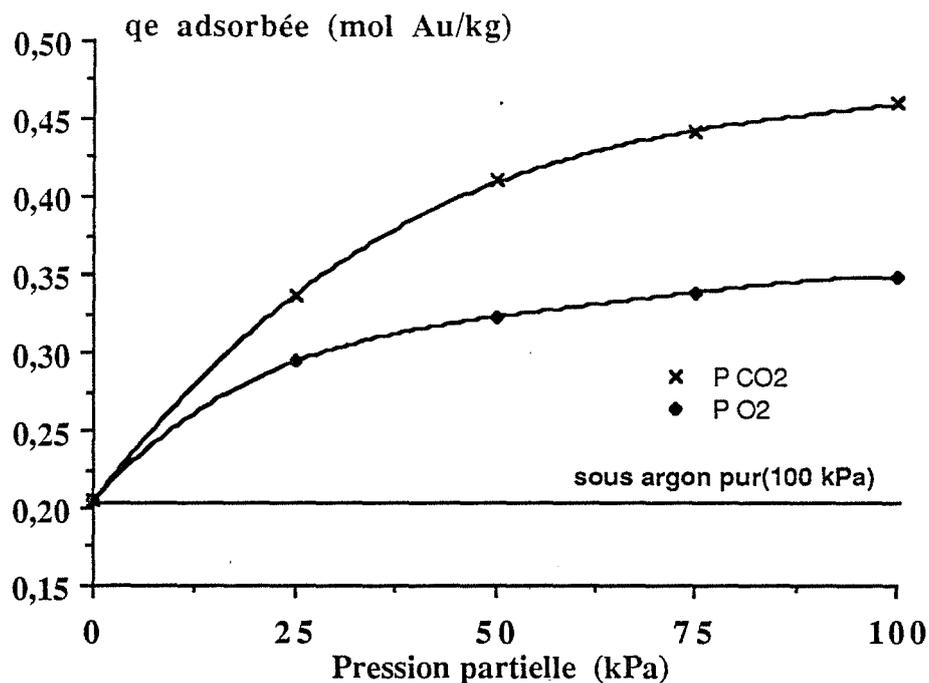


Figure V.22 : Influence la nature et de la pression du gaz sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400$  tours.min<sup>-1</sup>,  $R = 2$  g.l<sup>-1</sup>,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i$  en Au =  $1,015 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>)

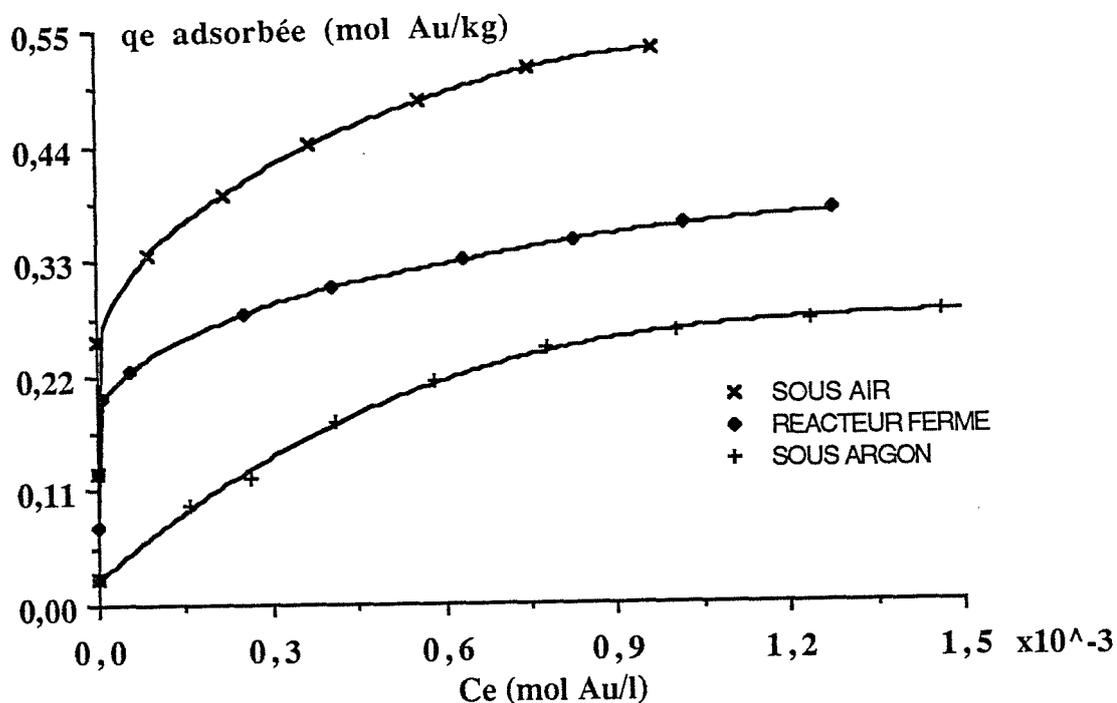


Figure V.23 : Influence des conditions de fonctionnement du réacteur sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400$  tours.min<sup>-1</sup>,  $R = 2$  g.l<sup>-1</sup>,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Hi}} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $p_{\text{He}} = 8,7 \pm 0,3$ )

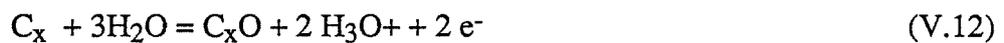


La réaction de sites  $C_xO$  avec l'eau et en absence de tout gaz (sous argon pur) donne lieu à la formation d'ion  $OH^-$  :



Cette tendance a été observée pour le charbon actif NORIT que nous avons utilisé ; après mise en contact de ce charbon avec l'eau déminéralisée, le pH passe de 7 à 10,50.

L'oxygène dissous en solution réagit à la surface du charbon et donne lieu à la formation de groupements carbonés oxygénés [70] suivant les deux demi-réactions rédox :



L'équation globale est :



Cependant pour le mélange  $CO_2$ /argon on observe que l'adsorption est plus importante par rapport à l'argon pur et au mélange  $O_2$ /argon. Ceci s'explique par la transformation :



Les ions  $H^+$  réagissent avec les ions  $OH^-$  et la réaction (V.10) se déroule de gauche à droite

Ainsi la présence de  $CO_2$  a pour effet de transformer des sites  $C_xO$  en sites  $C_x^{2+}$  et la présence de  $O_2$  a pour effet de transformer des sites  $C_x$  en sites  $C_xO$ .

Les sites  $C_x$  constitués de liaisons C-C  $\sigma$  ou  $\pi$  sont à priori moins actifs vis à vis d'anions que les carbones des liaisons polarisées  $C_xO$ . De même les sites  $C_x^{2+}$  sont encore plus actifs que les sites  $C_xO$ . Ceci permet de comprendre à la fois l'hétérogénéité de la surface et l'influence des gaz Argon, Oxygène, dioxyde de carbone.

En outre l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  peut se transformer et s'adsorber sous forme neutre  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  dans le cas de pH acide [27,48] :



Nous aurons donc adsorption d'or sous deux formes en pH acide.

*Ainsi l'influence de la nature des gaz nous permet de préciser la nature des sites d'adsorption et leur quantité. Le traitement du charbon par les gaz dissous apparaît ainsi comme un moyen de traitement original du charbon visant à modifier ses propriétés de surface. Il s'ajoute à d'autres moyens de traitement, tels le chauffage en présence d'atmosphère gazeuse, ou par des solutions oxydo-réductrices [53-58].*

## **V.6. - Influence du traitement thermique**

La nature et la concentration des groupements fonctionnels à la surface du charbon dépendent des conditions d'activation de matières carbonatées utilisées pour la fabrication des charbons actifs.

Afin de comprendre l'influence de ces conditions, nous avons fait subir à nos échantillons de charbon actif NORIT une réactivation supplémentaire en faisant varier la nature du gaz, sa pression, la durée du traitement et la température.

Les échantillons (environ 700 mg) ont été réactivés dans le four d'une microbalance SETARAM MTB 10-8 commandé par un programmateur de température qui permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 800°C. Ces échantillons subissent d'abord un dégazage à température ambiante sous vide de 0,3 Pa pendant une durée de 2 heures avant introduction du gaz. Le taux de gazéification est de 5% à des températures de 200°C environ et 20% autour de 700°C.

### **V.6.1. - Influence de la température**

#### **V.6.1.1. - A pression d'oxygène constante**

Sur la figure V.24 sont portés les résultats relatifs à l'influence de la température de traitement sur la quantité adsorbée à l'équilibre. Nous constatons que cette quantité augmente jusqu'à une température de traitement de 100°C et diminue après. L'analyse de l'évolution de la surface BET rapportée à la masse de charbon obtenue après traitement (Figure V.25) montre que celle-ci augmente en fonction de la température. Cette évolution est due à une consommation interne du charbon.

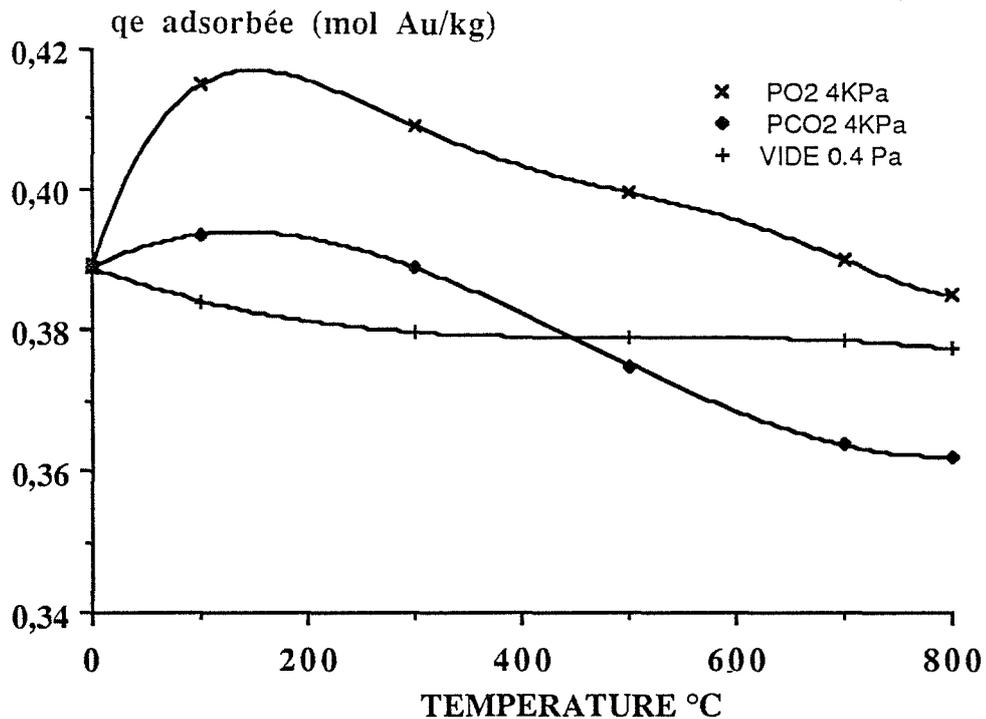


Figure V.24 : Influence du traitement thermique du charbon sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
 durée de traitement = 2 heures,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

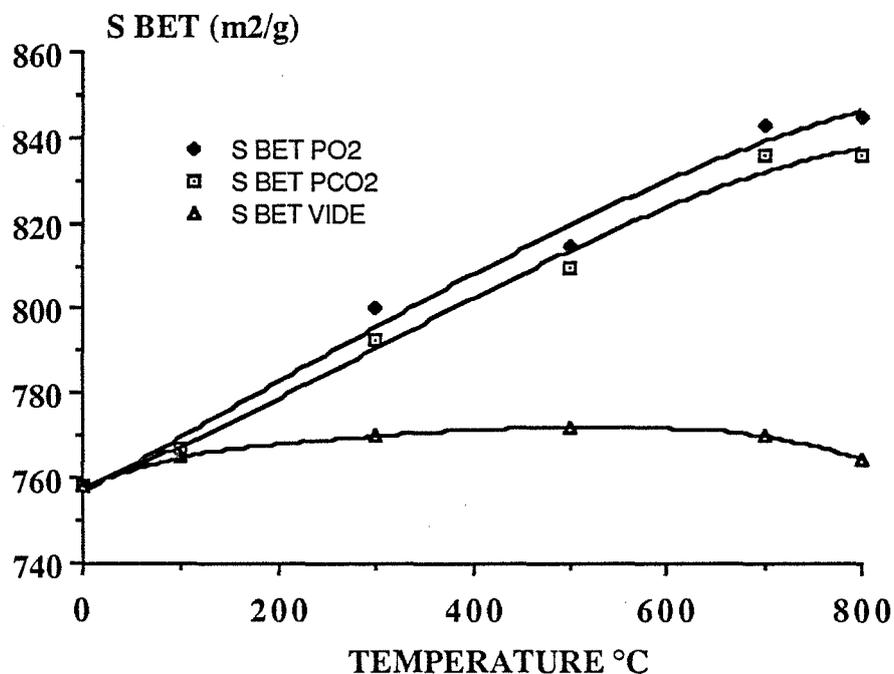


Figure V.25 : Evolution de la surface BET : influence du traitement thermique du charbon (durée de traitement = 2 heures)

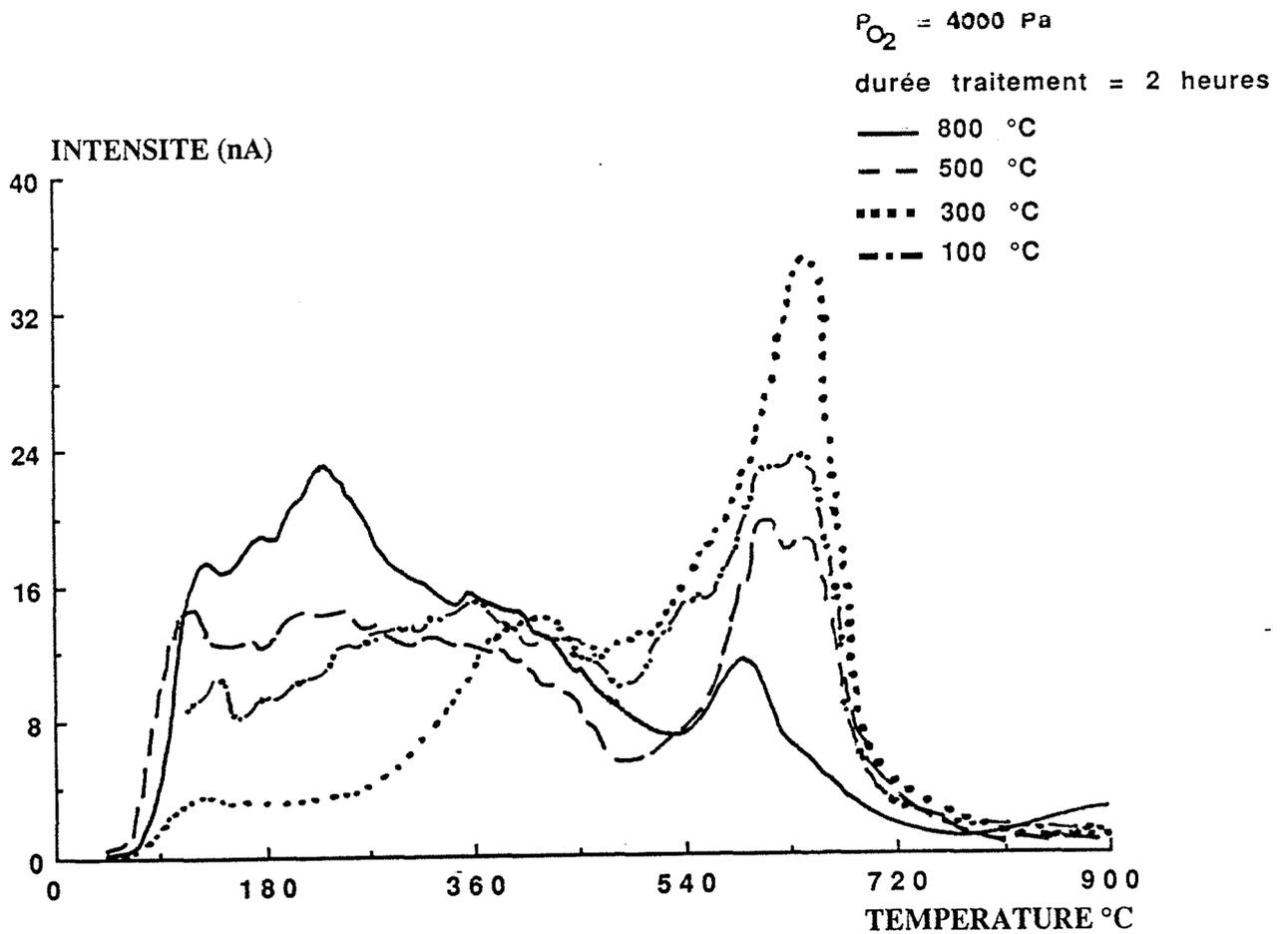


Figure V.26 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous  $O_2$  (pic de  $CO_2^+$  m/e = 44)

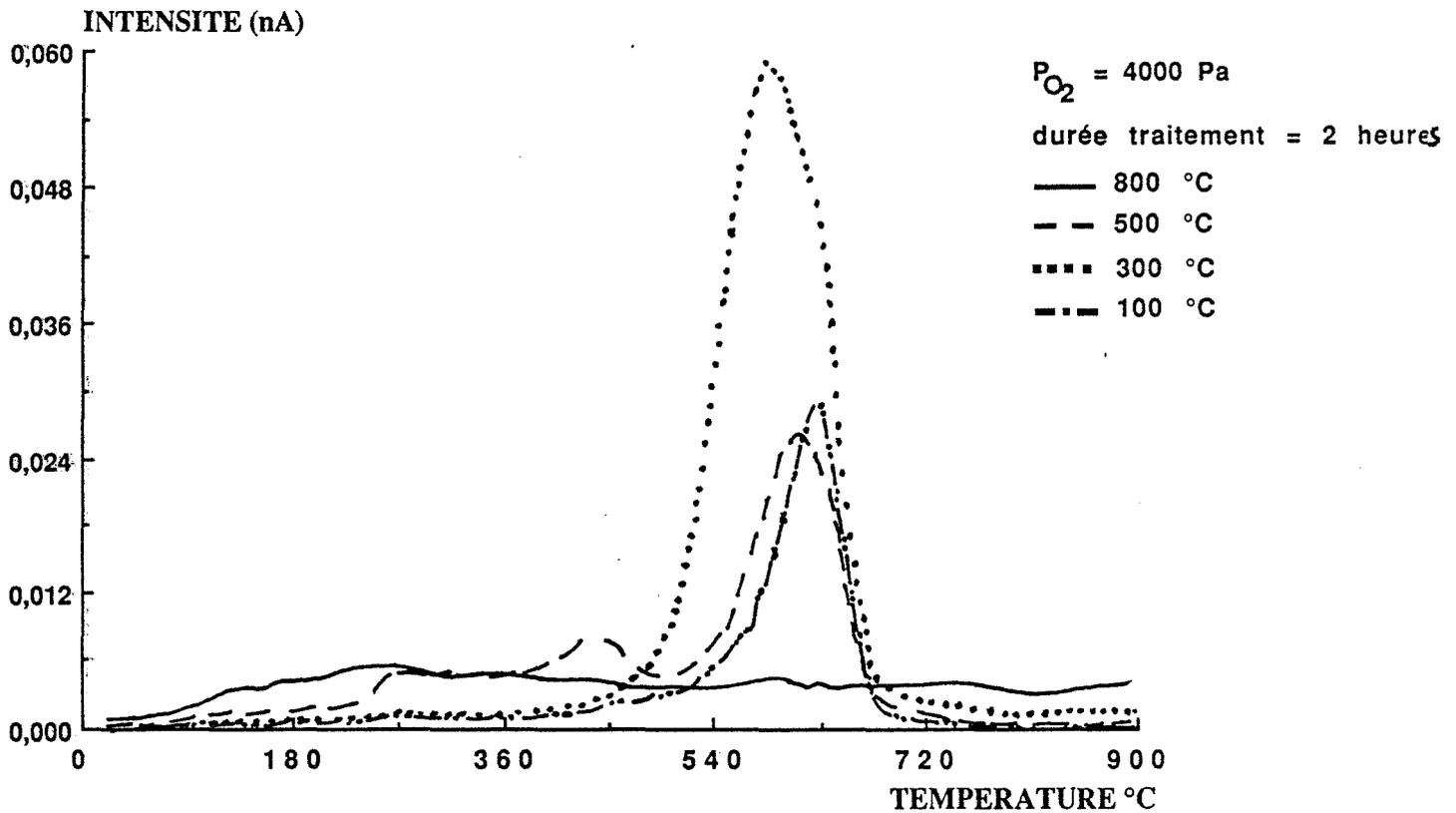


Figure V.27 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous  $O_2$  (pic de  $SO^+$  m/e = 48)

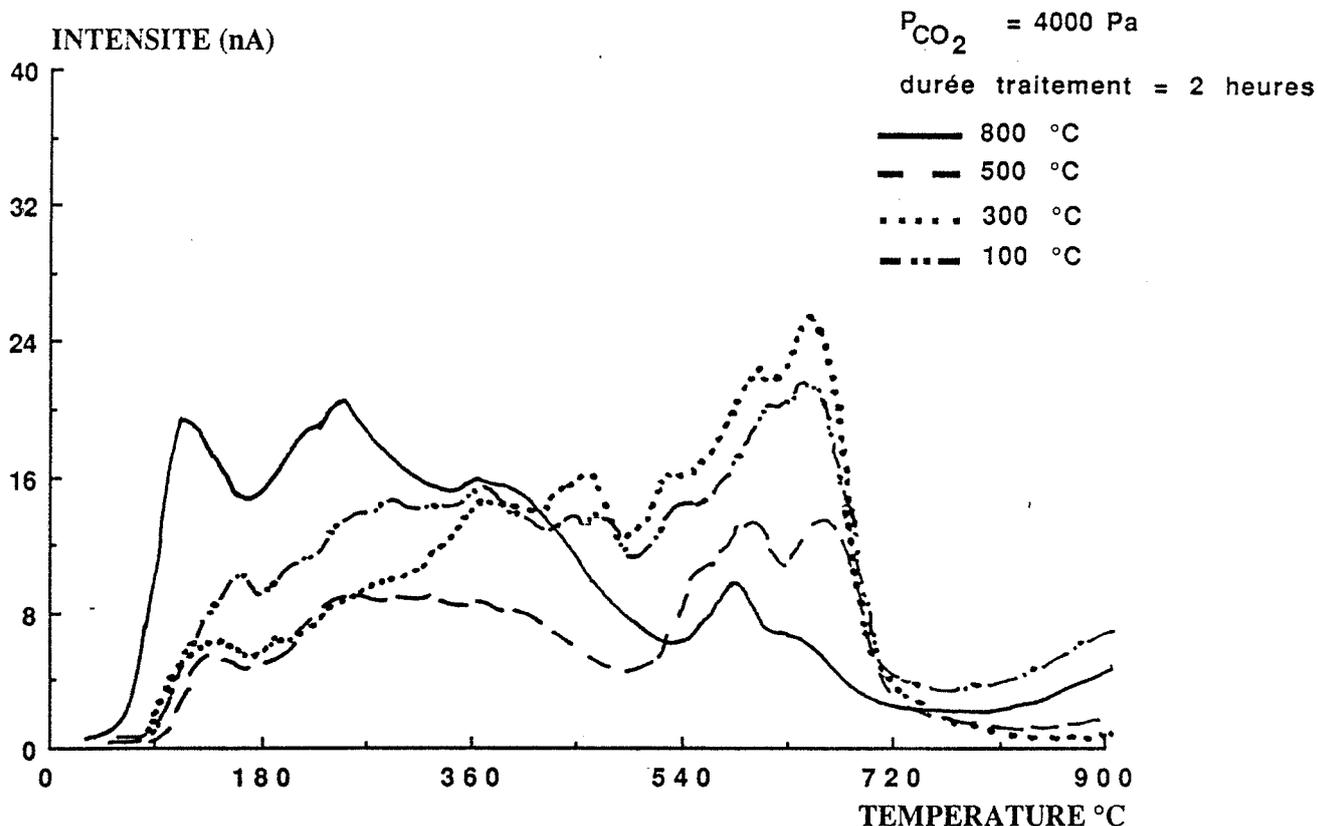


Figure V.28 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous  $\text{CO}_2$  (pic de  $\text{CO}_2^+$   $m/e = 44$ )

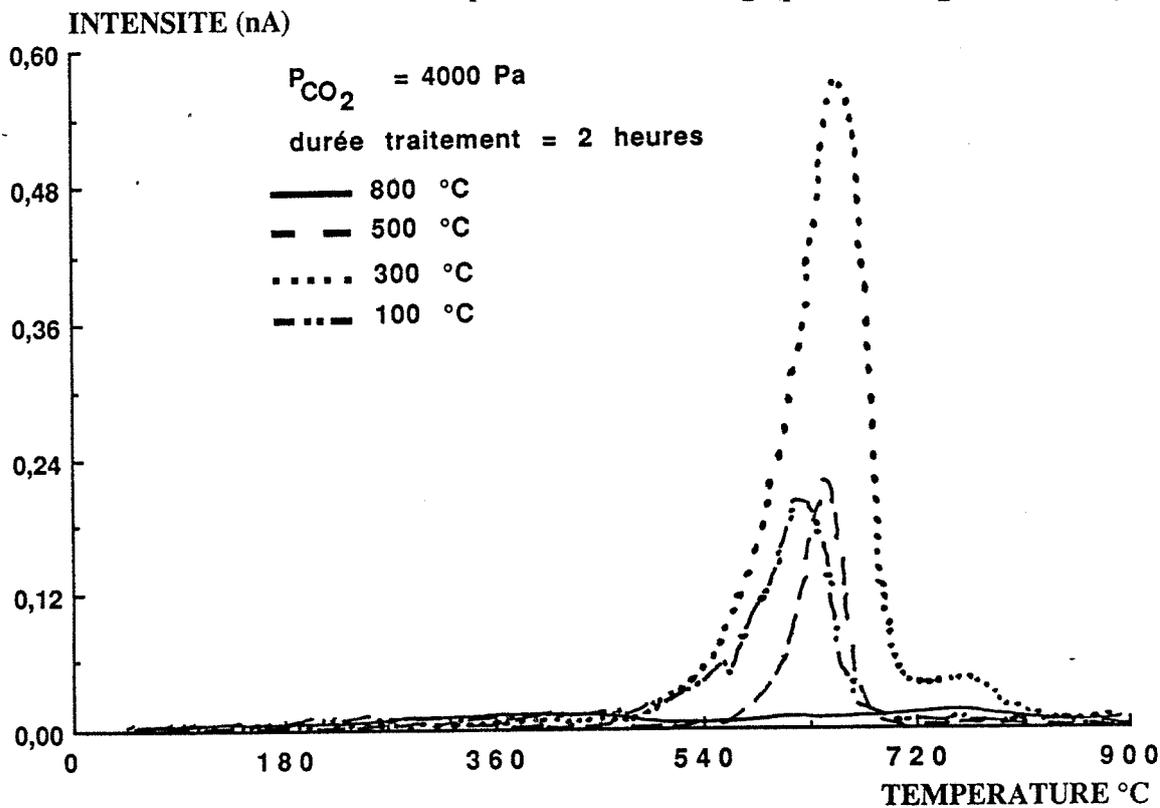


Figure V.29 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous  $\text{CO}_2$  (pic de  $\text{SO}^+$   $m/e = 48$ )

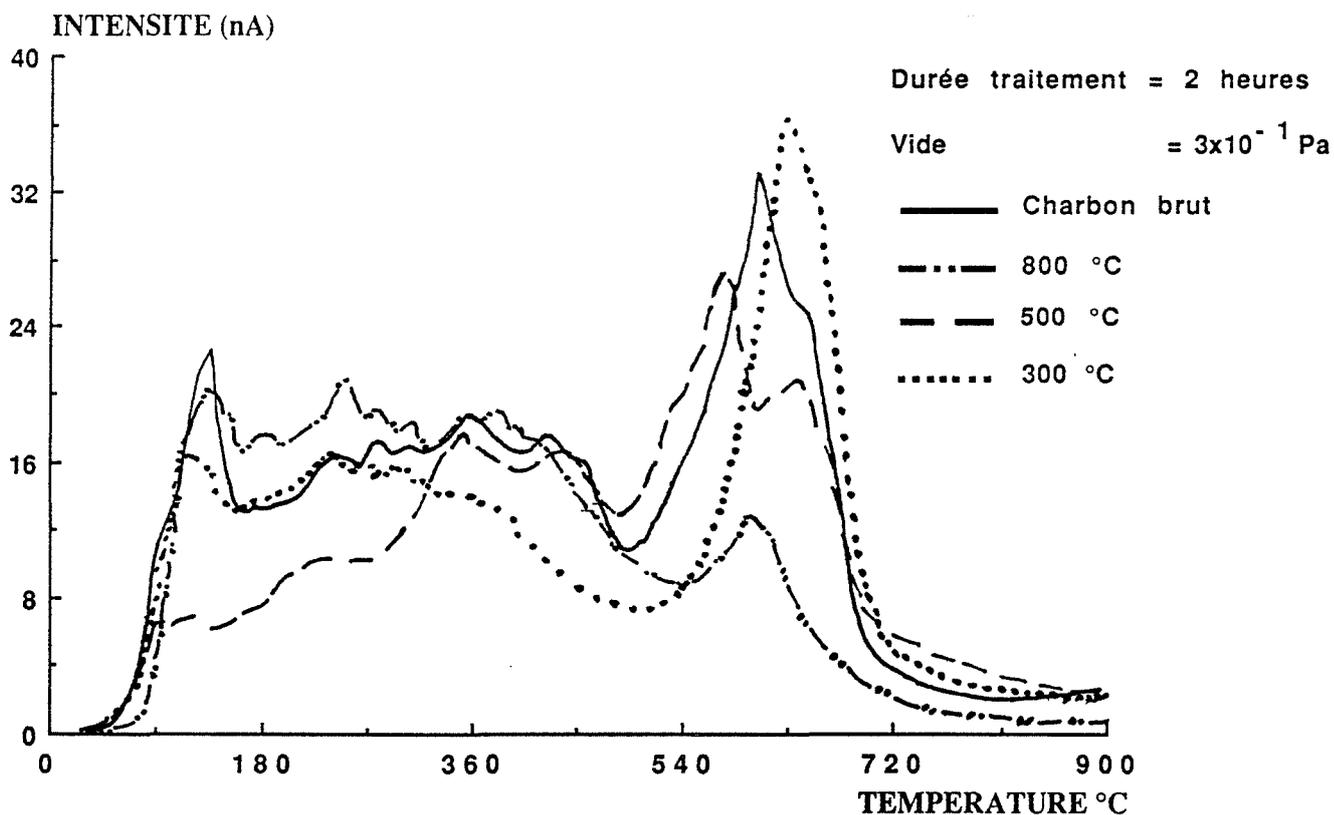


Figure V.30 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous vide (pic de  $\text{CO}_2^+$   $m/e = 44$ )

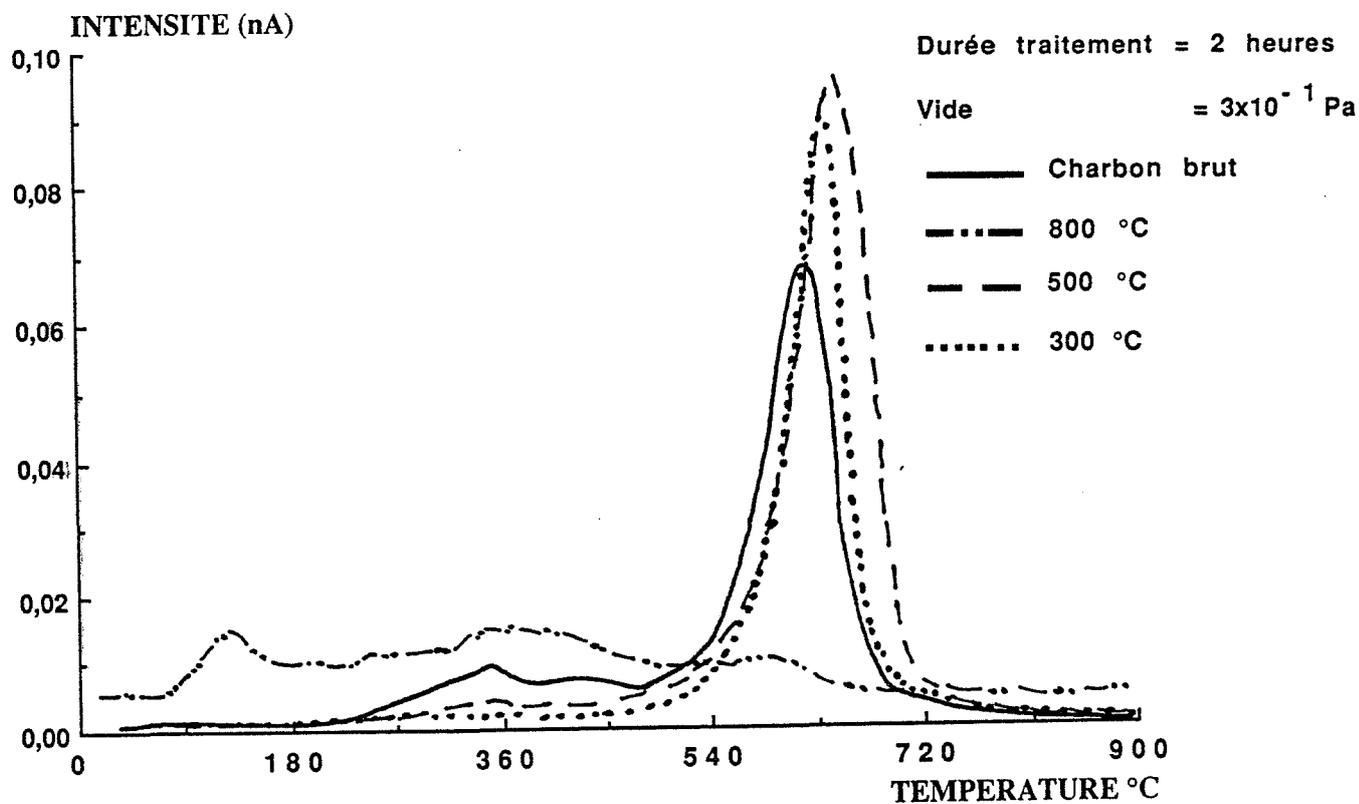


Figure V.31 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la température sous vide (pic de  $\text{SO}^+$   $m/e = 48$ )

Le traitement thermique entraîne une variation des spectres de thermodésorption des gaz, comme on peut le constater sur les figures V.26 et V.27. A haute température de traitement, les pics de  $\text{CO}_2^+$  et de  $\text{SO}^+$  obtenus à température élevée diminuent ou disparaissent complètement.

D'autres gaz ont été analysés pour le charbon ayant subi des traitements à différentes températures et sous différentes conditions atmosphériques. Ainsi le dégazage sous vide de l'échantillon détruit tous les sites hydroxyl ou carboxyl ( voir ANNEXE CHAPITRE V)

#### **V.6.1.2. - A pression de $\text{CO}_2$ constante**

Le traitement thermique sous  $\text{CO}_2$  entraîne une légère diminution de la quantité adsorbée à l'équilibre (Figure V.24). L'évolution de la surface BET (Figure V.25) et des spectres de thermodésorption (Figures V.28 et V.29) a la même tendance que dans le cas de la réactivation sous oxygène.

#### **V.6.1.3 - Sous vide**

La réactivation sous vide n'a pratiquement aucun effet sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate quelle que soit la température (Figure V.24).

Le dégazage du charbon sous vide à haute température entraîne un départ d'oxygène et une destruction partielle des groupements fonctionnels de la surface, comme on peut le constater sur les spectres de thermodésorption (Figures V.30 et 31). Cependant l'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  est toujours aussi forte malgré le dégazage, ce qui implique un rétablissement des sites d'adsorption après mise en contact de ces échantillons avec la solution, c'est à dire après action de l'oxygène dissous sur le charbon pour régénérer les sites d'adsorption  $\text{C}_x\text{O}$ .

La surface spécifique reste inchangée après traitement sous vide (Figure V.25).

#### **V.6.2. - Influence de la pression du gaz**

Nous observons une légère augmentation de la quantité adsorbée à basse pression suivie d'une baisse quand la pression de  $\text{P}_{\text{O}_2}$  et de  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  augmente (Figure V.32) ; pour la surface spécifique la variation est peu marquée (Figure V.33). A basse température de réactivation, et quelle que soit la pression, les spectres de thermodésorption présentent peu de variation (Figures V.34-37).

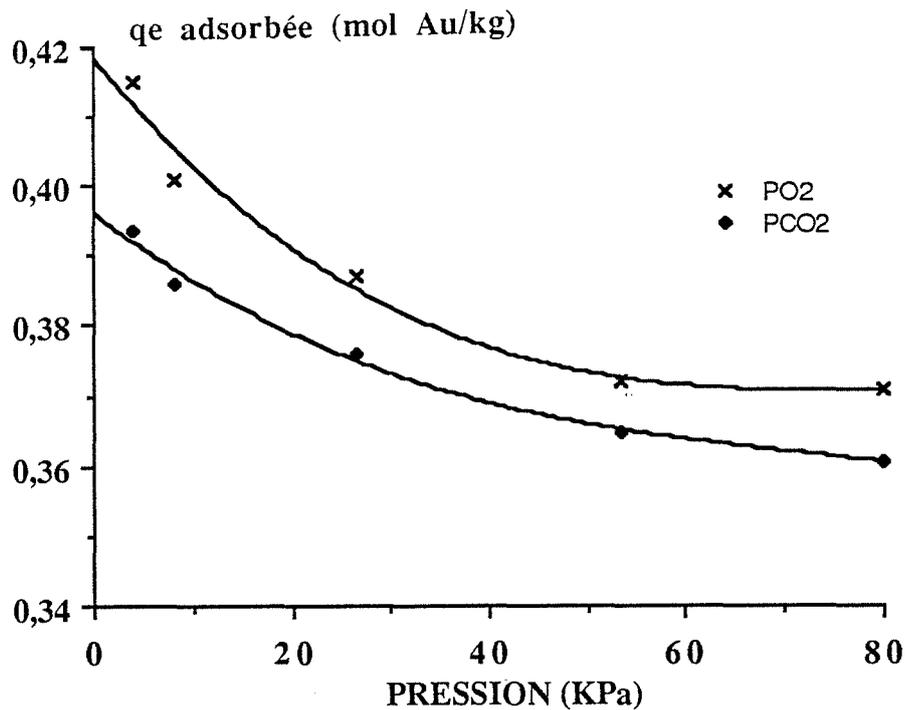


Figure V.32 : Influence du traitement thermique du charbon sous pression de gaz sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate  
 $(\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}, R = 2 \text{ g.l}^{-1}, T = 25^\circ\text{C}, C_i \text{ en Au} = 1,015 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}, \text{ température de traitement} = 100^\circ\text{C}, \text{ durée de traitement} = 2 \text{ heures}, \text{ pHi} = 10,40 \pm 0,1, \text{ pHe} = 8,7 \pm 0,3)$

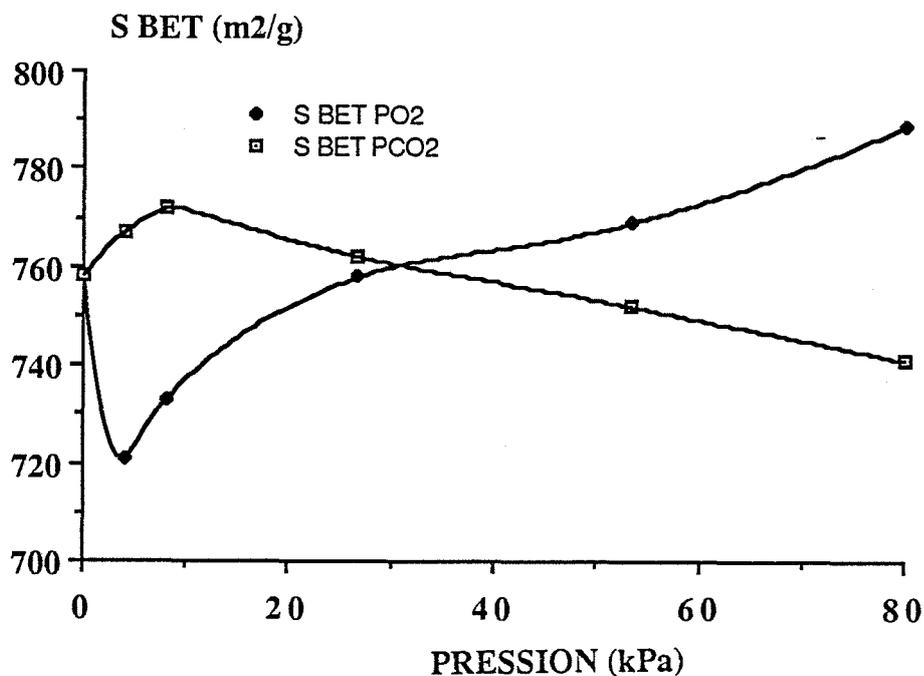


Figure V.33 : Evolution de la surface BET : influence du traitement thermique  
 température de traitement = 100°C, durée de traitement = 2 heures

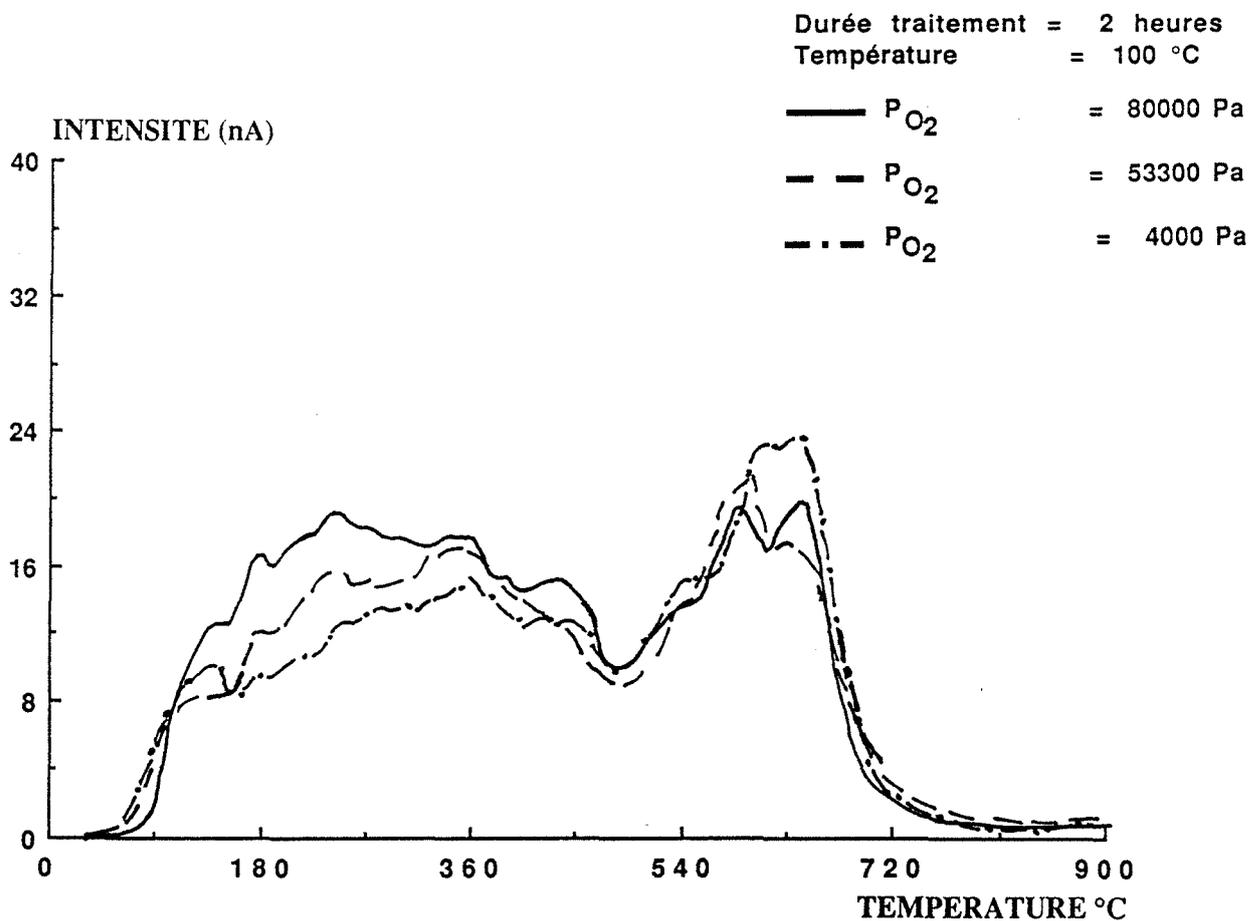


Figure V.34 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la pression d'oxygène (pic de CO<sub>2</sub><sup>+</sup> m/e = 44)

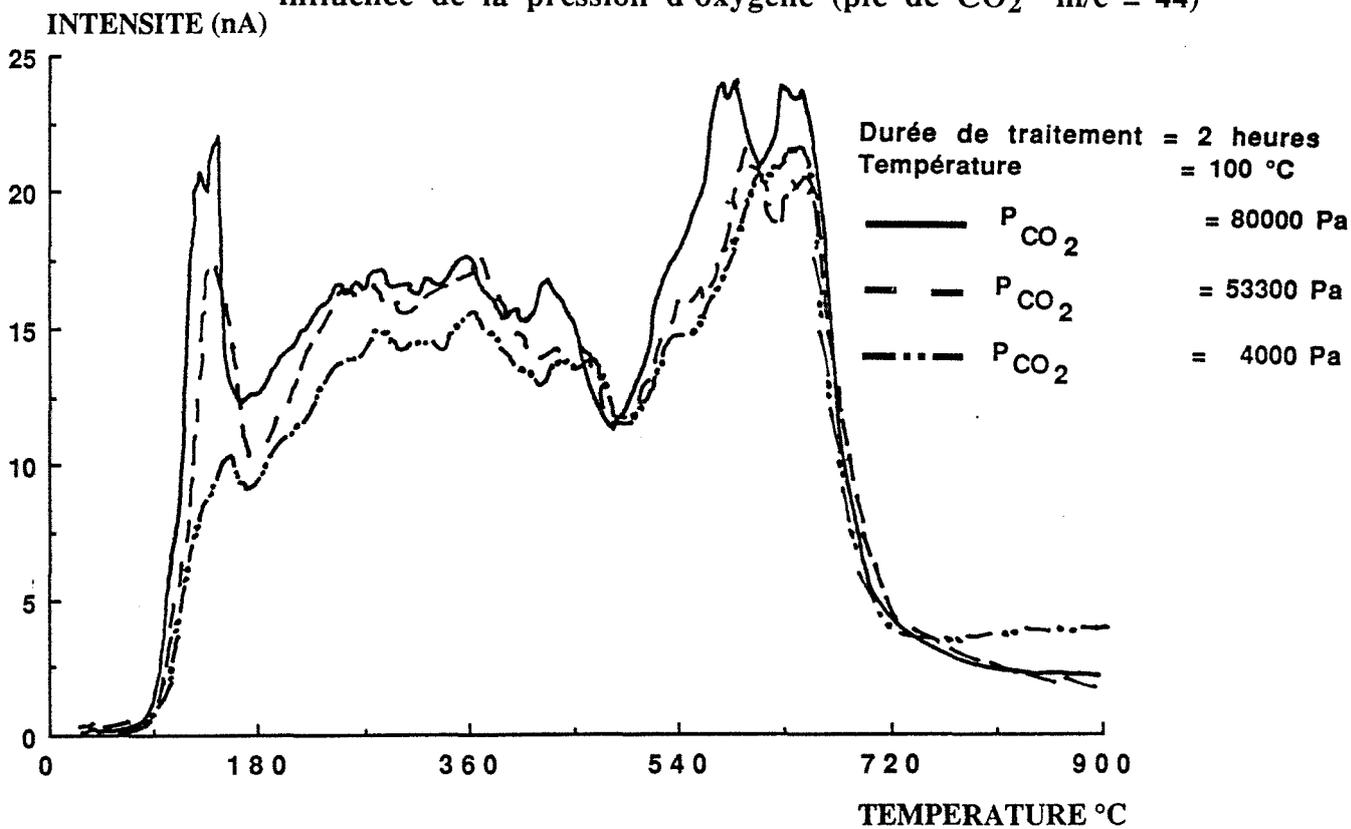


Figure V.35 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la pression d'oxygène (pic de SO<sup>+</sup> m/e = 48)

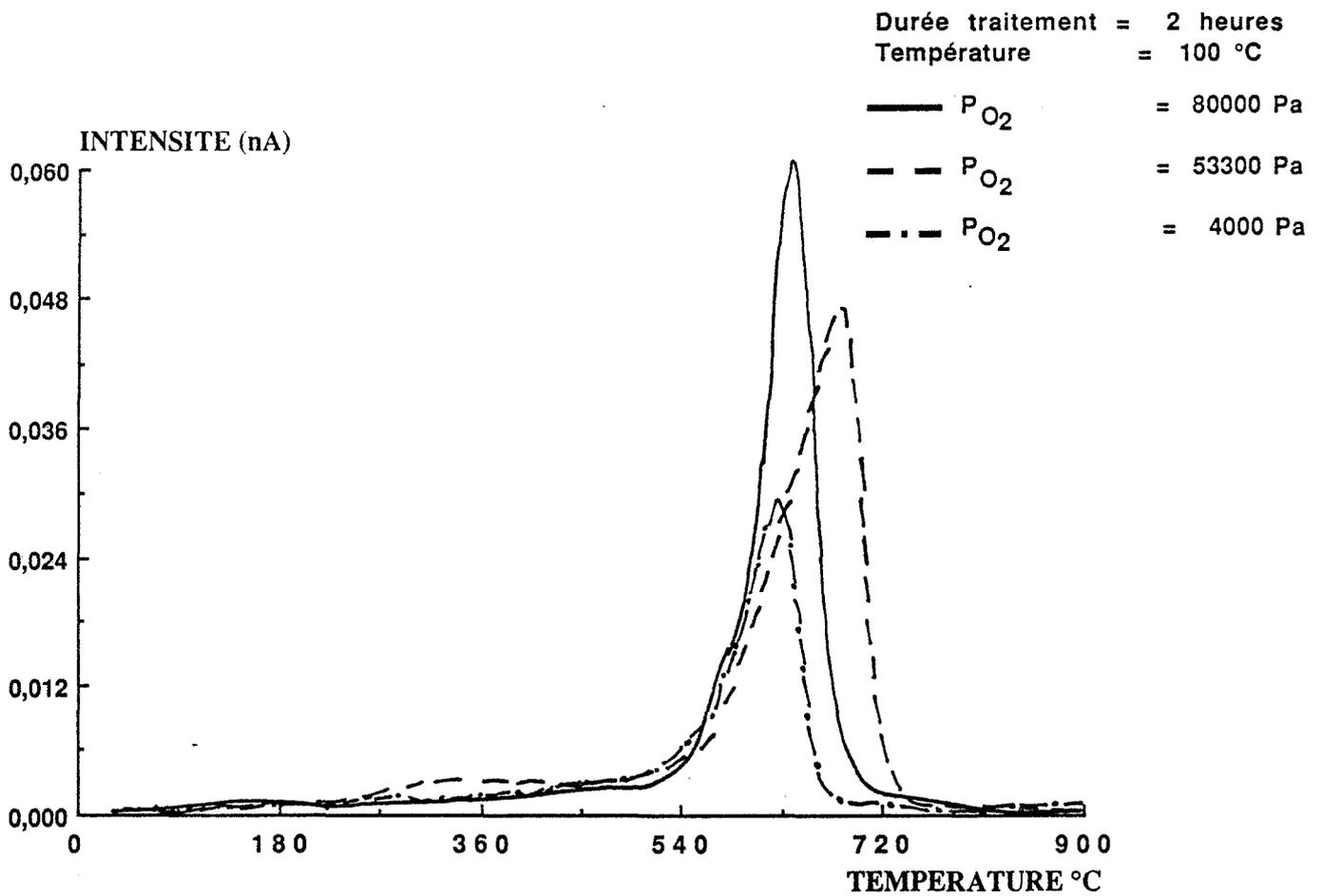


Figure V.36 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la pression de CO<sub>2</sub> (pic de CO<sub>2</sub><sup>+</sup> m/e = 44)

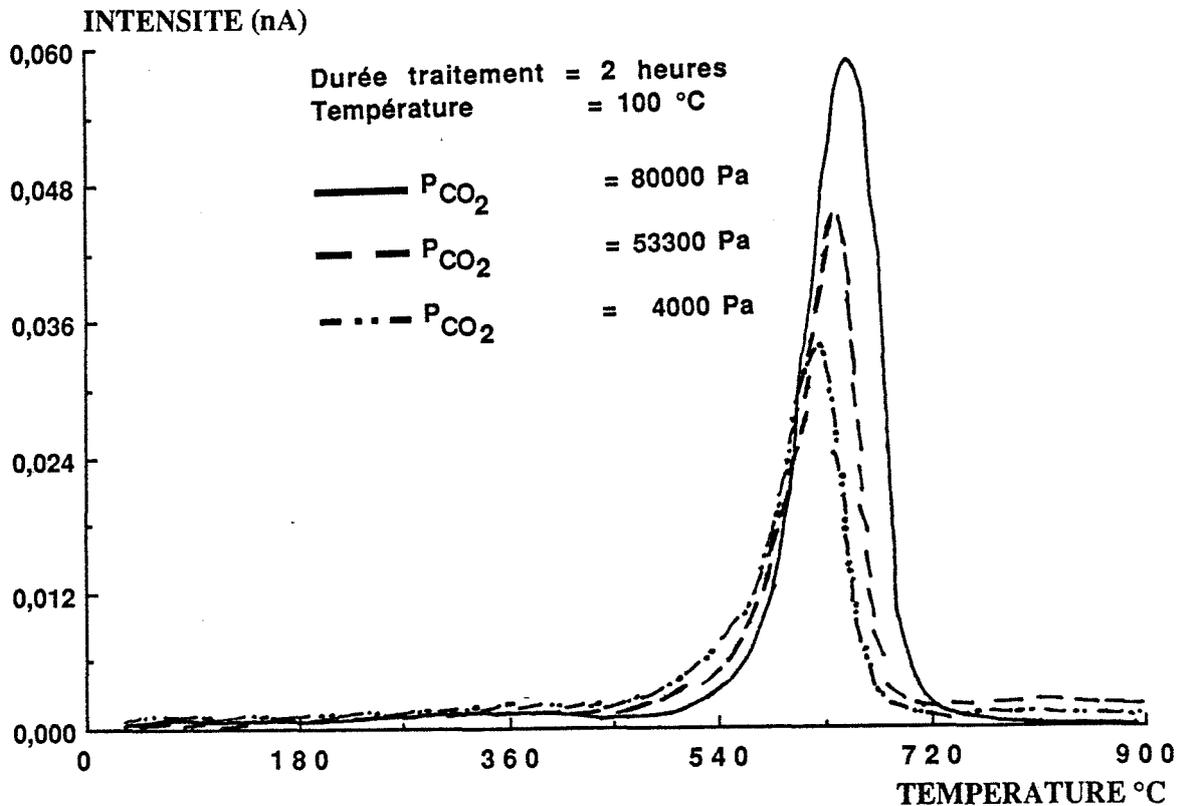


Figure V.37 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT :  
influence de la pression de CO<sub>2</sub> (pic de SO<sup>+</sup> m/e = 48)

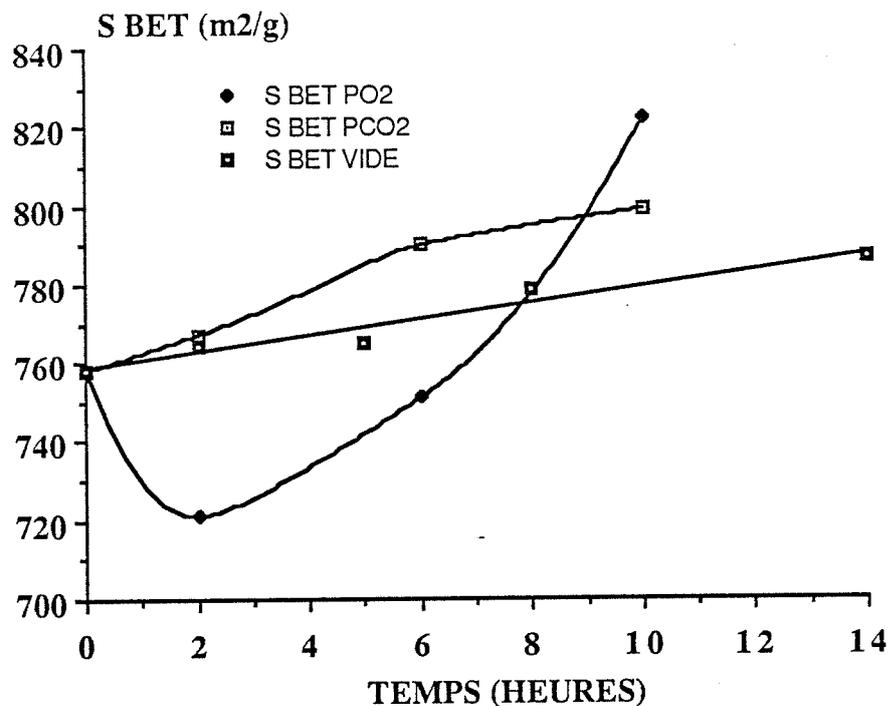


Figure V.38 : Evolution de la surface BET : influence de la durée du traitement thermique

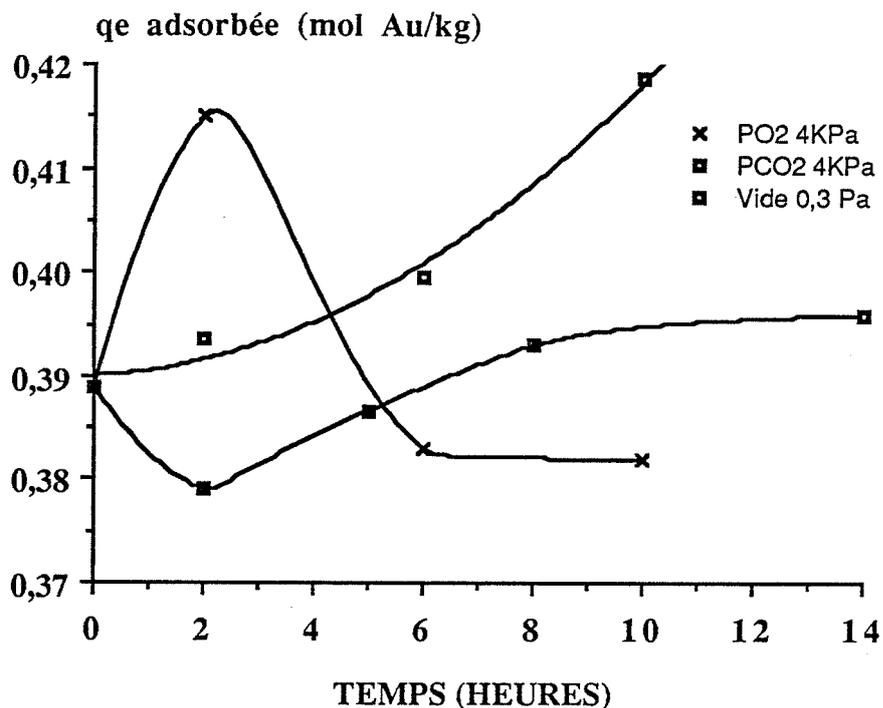


Figure V.39 : Influence de la durée du traitement thermique du charbon sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate

( $\omega = 400 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 1,015\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

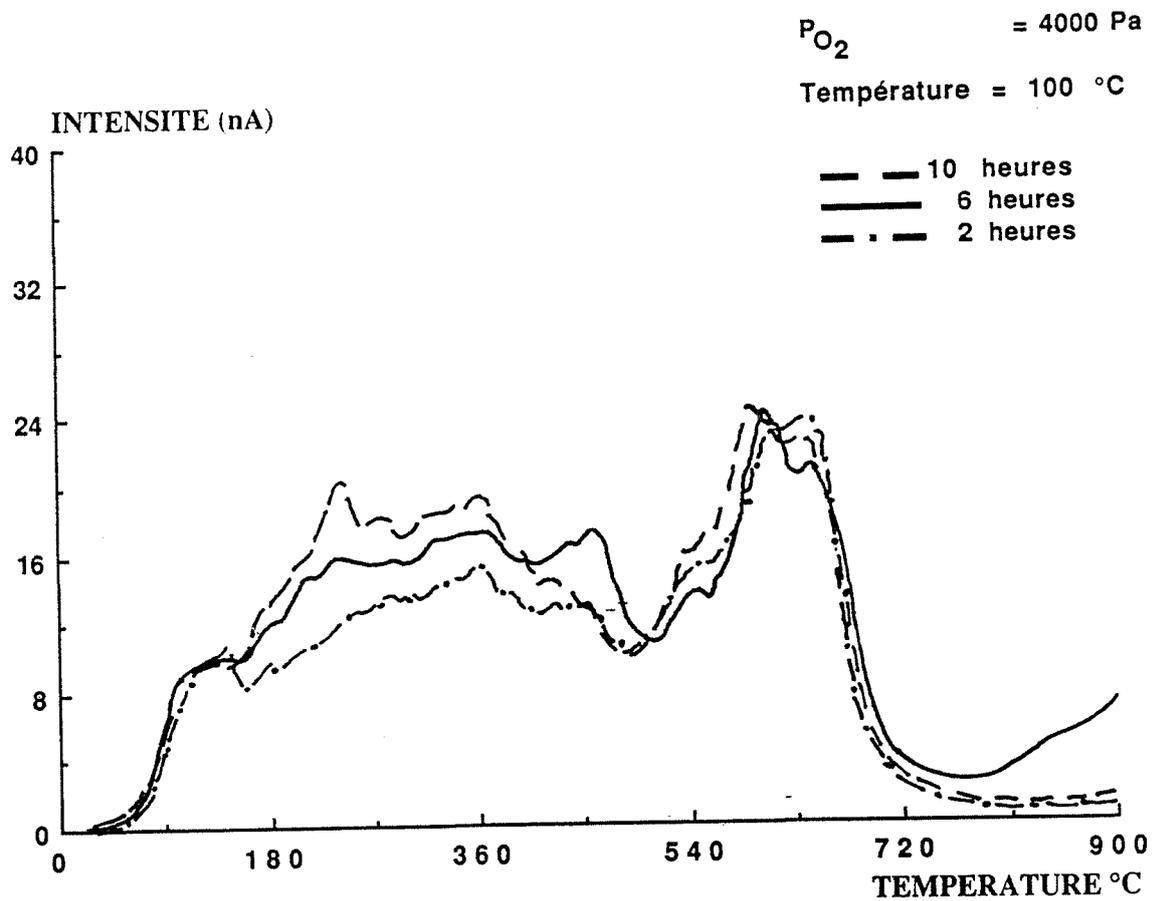


Figure V.40 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous oxygène (pic de  $CO_2^+$  m/e = 44)

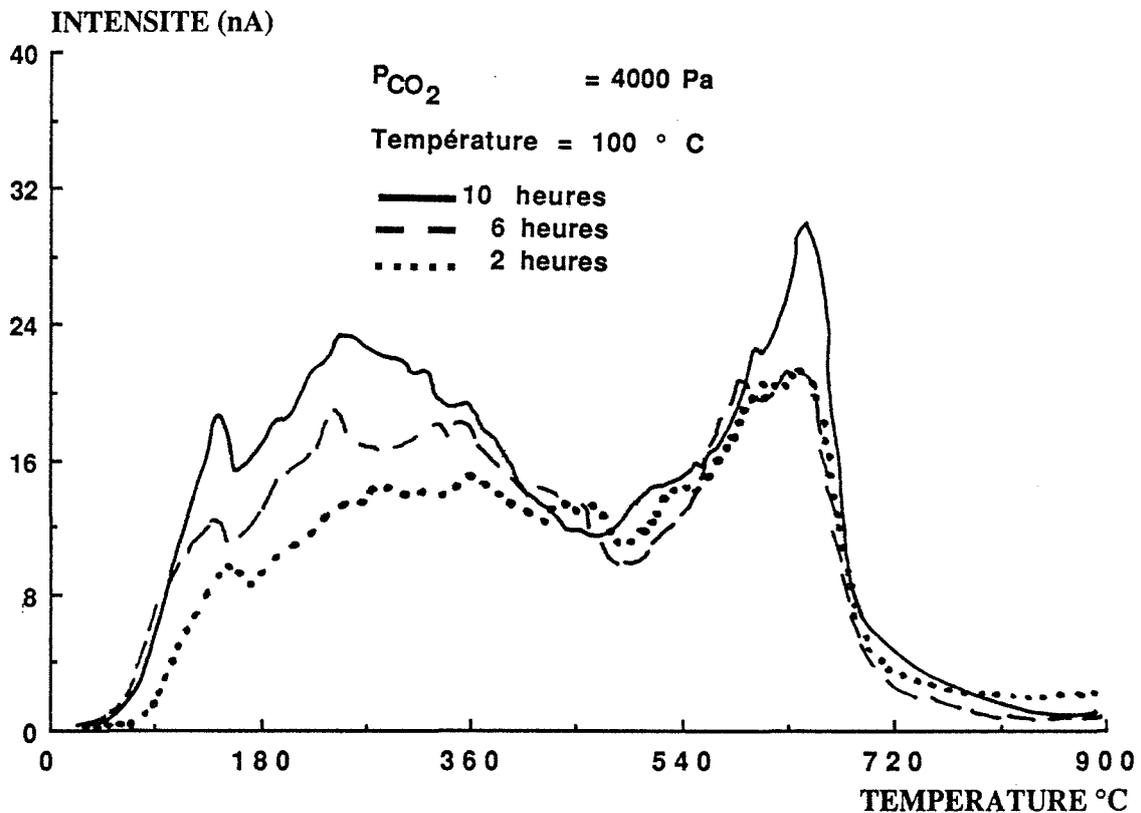


Figure V.41 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous  $CO_2$  (pic de  $CO_2^+$  m/e = 44)

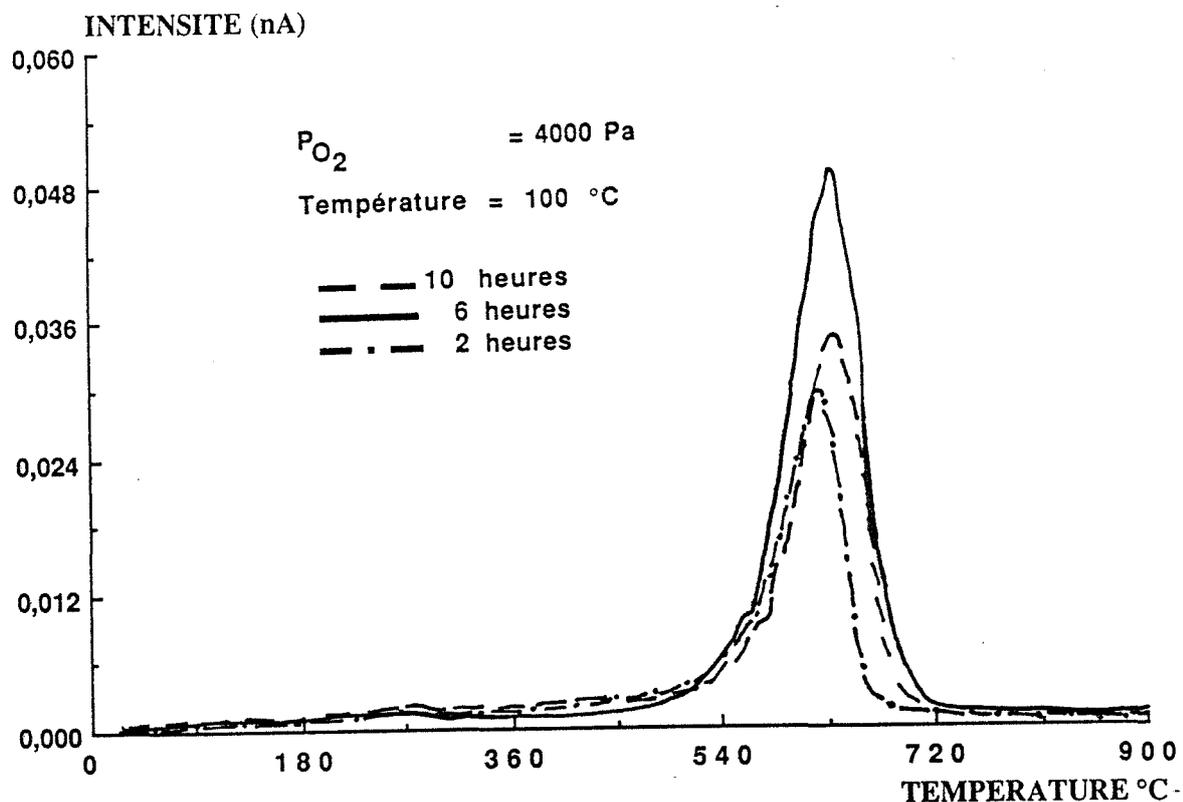


Figure V.42 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous oxygène (pic de  $SO^+$   $m/e = 48$ )

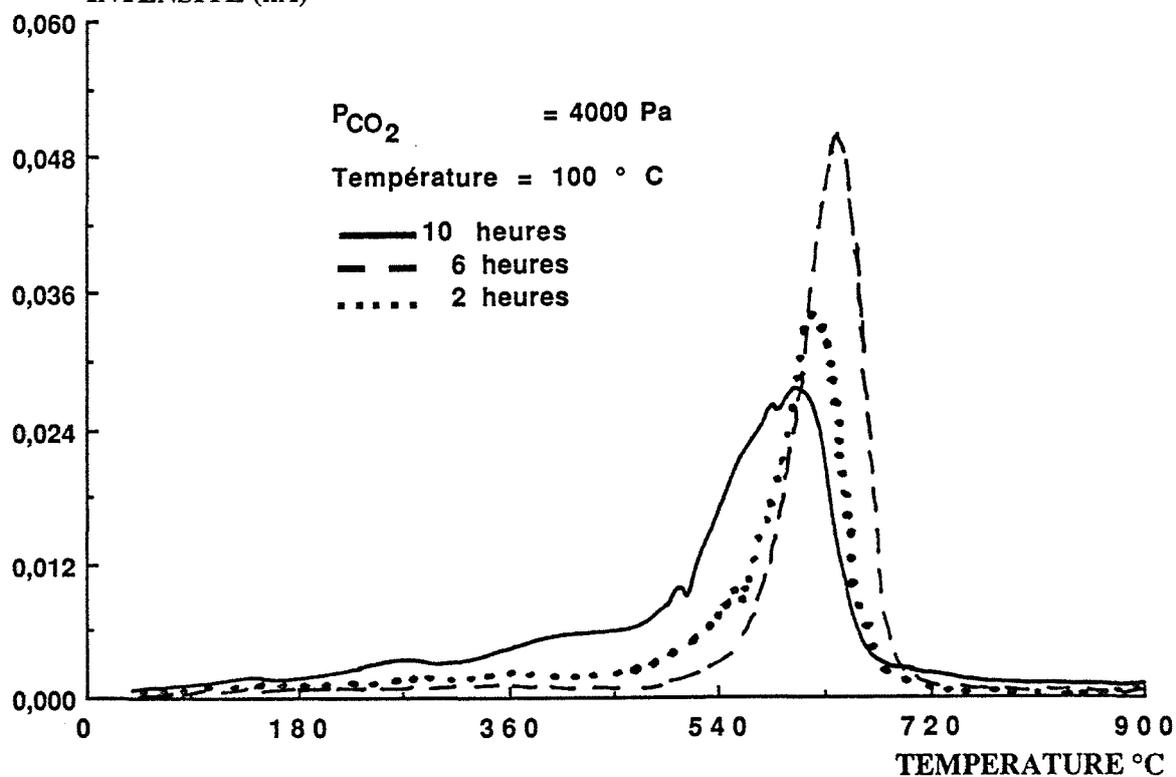


Figure V.43 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous  $CO_2$  (pic de  $SO^+$   $m/e = 48$ )

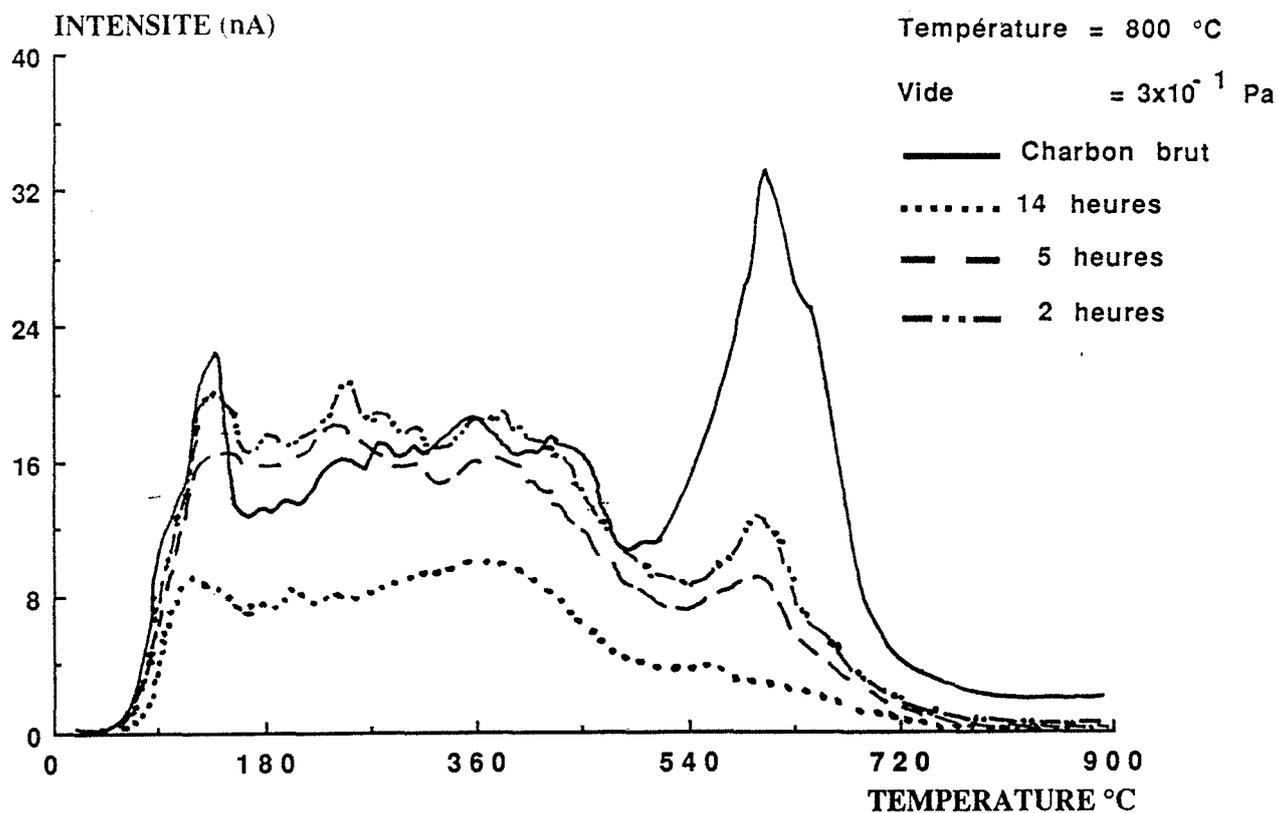


Figure V.44 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous vide (pic de  $\text{CO}_2^+$  m/e = 44)

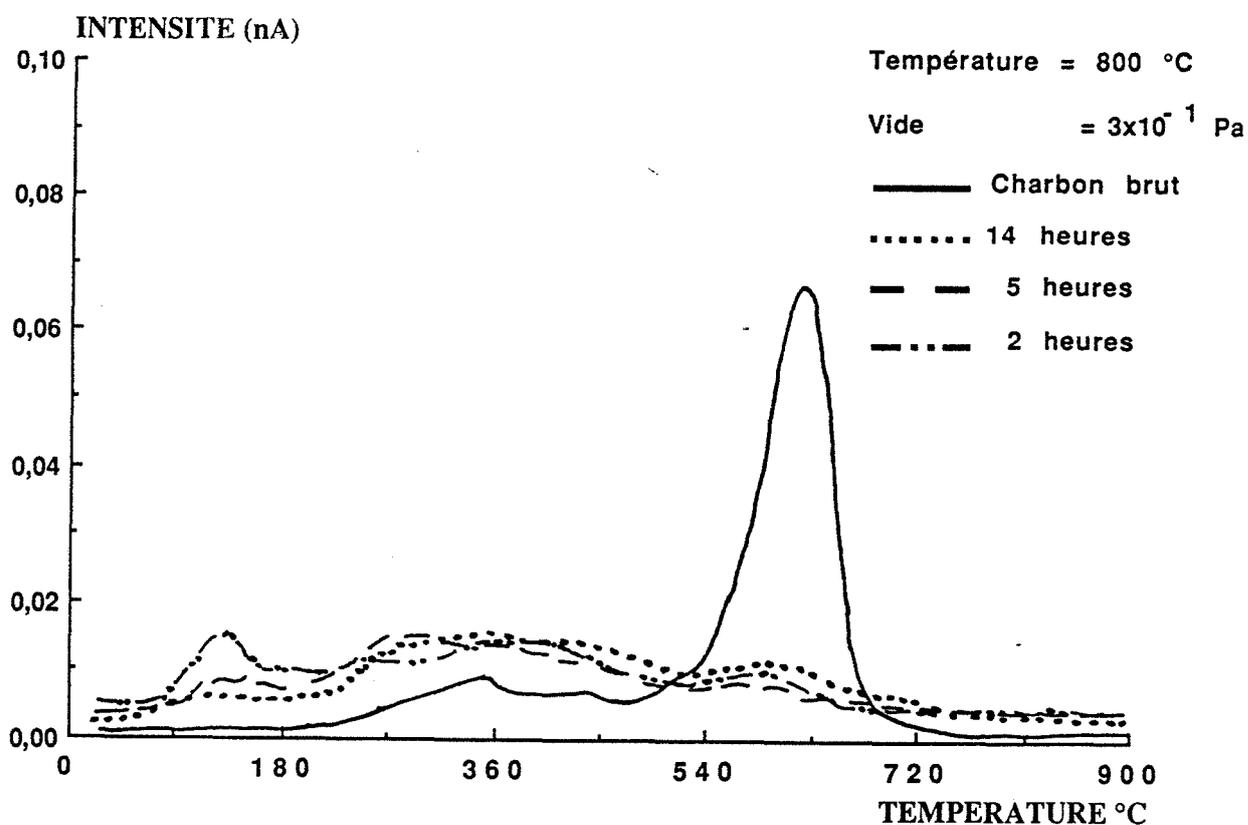


Figure V.43 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT : influence de la durée de traitement sous vide (pic de  $\text{SO}^+$  m/e = 48)

### V.6.3. - Influence de la durée de traitement

La durée de traitement thermique fixée à  $T = 100^{\circ}\text{C}$  a peu d'effet sur la surface spécifique BET et sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate (Figures V.38 et 39). Les variations des spectres de TD ( Figures V.40-43) sont cependant importantes (ex : pic de  $\text{CO}_2$  à  $650^{\circ}\text{C}$ ). De même avec un dégazage sous vide à  $T = 800^{\circ}\text{C}$ , les variations observées sont peu marquées malgré des variations importantes des spectres de TD (Figures V.44-45).

Les résultats obtenus nous montrent que les conditions de réactivation du charbon actif NORIT ont peu d'influence sur l'adsorption de l'ion dicyanoaurate. La réactivation thermique ne nous a pas permis d'améliorer les capacités d'adsorption de ce charbon déjà activé, car l'action observée en TD ne porte pas sur les sites actifs spécifiques de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate.

### V.7. - Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que le charbon actif NORIT présente une sélectivité vis à vis des différents complexes métalliques. Il peut jouer aussi le rôle d'un tamis moléculaire. La connaissance des dimensions des différentes molécules permet d'avoir des renseignements sur la porosité du solide en question. Une porosimétrie par adsorption de complexe semble donc envisageable.

L'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif se trouve influencée par la présence de substances minérales ou organiques. Une amélioration de la quantité adsorbée est rendue possible grâce à un traitement original en solution par les gaz. La nature des sites d'adsorption et leur répartition dépendent de la nature et de la pression du gaz.

Il apparaît qu'en présence de cations alcalins ou alcalino-terreux, l'ion dicyanoaurate s'adsorbe sous forme de composé métallique  $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2]_n$ .



## CHAPITRE VI

### ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DE L'ION DICYANOAUATE

#### VI.1. - Les paramètres du système

La réaction d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. La vitesse est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide présentant généralement une surface réactive très hétérogène et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la solution est réalisée.

##### VI.1.1. - Paramètres liés au solide

Ce sont essentiellement l'état de la surface, la forme et la répartition granulométrique des particules.

##### VI.1.2. - Paramètres liés à la solution

La concentration en complexe, ainsi que la présence d'autres éléments étrangers peuvent affecter la vitesse d'adsorption.

##### VI.1.3. - Paramètres liés à la suspension

Le rapport R de dilution est défini par le rapport de masse de solide au volume de la solution. Ce dernier ainsi que la vitesse d'agitation  $\omega$  de la suspension affectent les conditions hydrodynamiques du système et plus particulièrement la nature de l'écoulement du liquide au voisinage des particules et la diffusion des espèces en solution.

La température du milieu est également un facteur cinétique important dans le processus d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence de tous ces paramètres physiques et chimiques sur la cinétique d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif.

## VI.2. - Paramètres physiques

### VI.2.1. - Influence de la vitesse et du mode d'agitation

Définissons l'avancement d'adsorption  $\lambda$  par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{C_i - C_t}{C_i - C_e}$$

La concentration à l'instant  $t$  est notée  $C_t$ .

La vitesse d'adsorption  $v_a$  à un instant  $t$  est égale à la dérivée par rapport au temps de la quantité adsorbée.

La quantité adsorbée  $q$  est reliée à la concentration à l'instant  $t$  par :

$$q = \frac{V}{M} (C_i - C_t)$$

$v_a$  est proportionnelle à la dérivée  $v_c$  par rapport au temps de la concentration  $C_t$  en solution, et proportionnelle à la dérivée  $v_\lambda$  de  $\lambda$  par rapport au temps.

La vitesse mesurée est  $v_c$

Le coefficient de proportionnalité entre  $v_a$  et  $v_c$  est indépendant des concentrations initiale et finale.

$$\begin{aligned} v_a &= 1/R v_c && \text{avec } R = M/V. \\ v_\lambda &= (1 / (C_i - C_e)) v_c \end{aligned}$$

Nous pourrions comparer  $v_\lambda$  et vitesse d'adsorption pour un même rapport  $R$  fixé chaque fois que  $C_e$  peut être négligé et que  $C_i$  reste constant.  $\lambda$  définira alors un état du système (et seulement dans ce cas).

Nous avons observé que la vitesse d'adsorption, dérivée de  $\lambda$  par rapport au temps croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation  $\omega$  (à  $C_i$ ,  $C_e=0$ ,  $R$ ,  $T$ ) pour une valeur donnée de  $\lambda$ , ou à des temps différents.

Les courbes de la figure VI.1 illustrent cette tendance. L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables au transfert de matière vers le grain. Si ce transfert s'effectue à travers un film d'épaisseur  $\delta$ , cette épaisseur de diffusion diminue quand la vitesse d'agitation augmente. Par ailleurs à l'équilibre, la vitesse d'agitation ne présente aucun effet sur la quantité adsorbée.

Pour montrer l'influence importante de ce paramètre nous avons procédé à une expérience dans laquelle nous avons interrompu l'agitation (Figure VI.2) pendant une période définie. L'arrêt de l'agitation se traduit par un ralentissement immédiat de la vitesse d'adsorption. Ce ralentissement disparaît aussitôt que l'agitation est restaurée.

En outre les résultats de l'étude de la disposition des grains dans le réacteur (Figure VI.3) confirment cette observation. Deux expériences ont été conduites : dans l'une, les grains sont agités librement dans le réacteur, dans la deuxième, les grains sont enfermés dans un récipient en verre fritté poreux numéro zéro de la société "SOVIREL" en contact avec la solution. La présence d'un tel fritté rend la vitesse d'adsorption 15 fois plus petite.

Nous avons également fait d'autres expériences en faisant varier la vitesse d'agitation  $\omega$  en présence du fritté (Annexe chapitre VI). Les résultats obtenus nous montrent que lorsque la vitesse d'agitation  $\omega$  augmente, la vitesse d'adsorption croît, ceci nous permet de conclure qu'en présence du fritté, l'hypothèse d'une vitesse limitée par une diffusion moléculaire à travers le fritté est à écarter. Par contre la couche limite de diffusion vers la surface du charbon devient très grande en présence de fritté.

Ces résultats nous montrent que les phénomènes diffusionnels sont importants. Même à des vitesses très fortes, ils prédominent. De plus à vitesses  $\omega$  élevées, nous avons observé une érosion de nos extrudés de charbon due aux projections de ces granules contre les parois du réacteur. Nous avons donc opéré par la suite avec un réacteur sans fritté et une vitesse d'agitation pas trop forte (400 tours.min<sup>-1</sup>).

### **VI.2.2. - Influence de la dimension des particules**

On constate généralement une légère augmentation de la vitesse d'adsorption quand la taille des particules diminue. Cet effet est souvent lié à l'augmentation de la surface de contact solide-liquide.

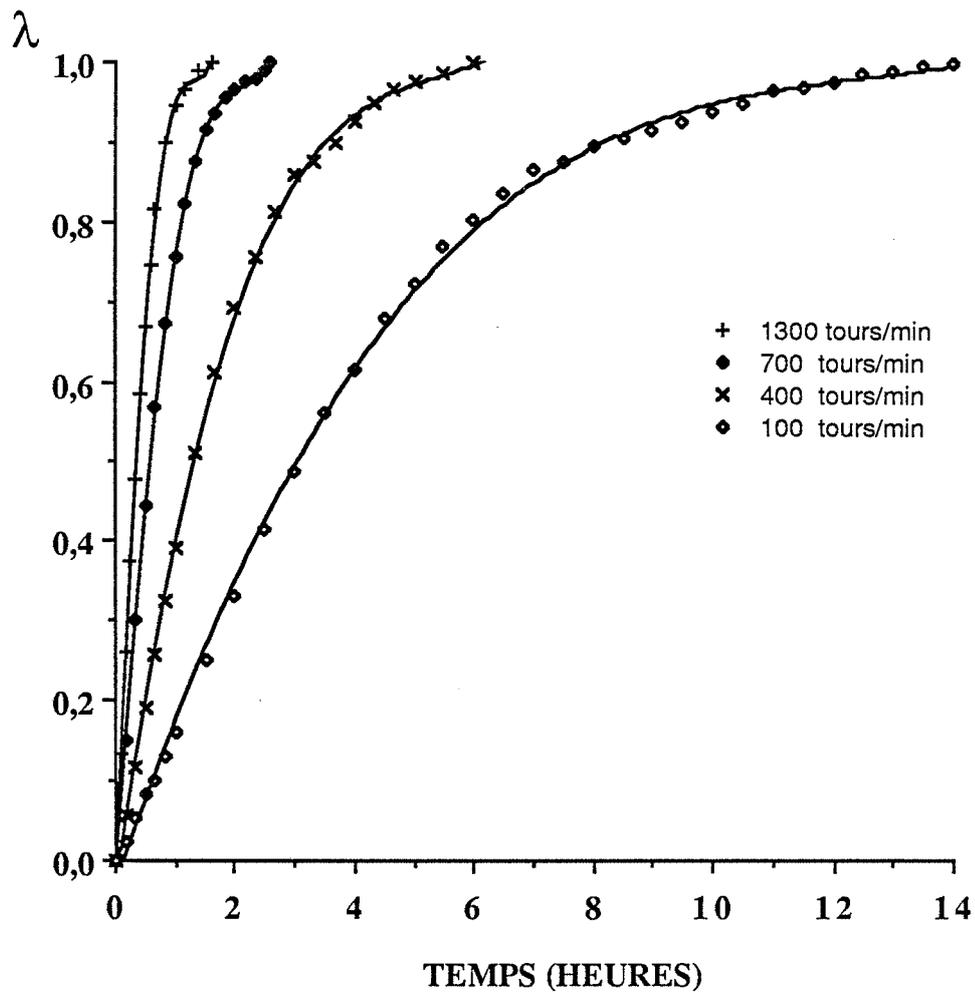


Figure VI.1 : Adsorption de l'ion dicyanoaurate sur charbon actif NORIT;  
 courbes avancement  $\lambda$ -temps: influence de la vitesse d'agitation  $\omega$   
 ( $R= 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

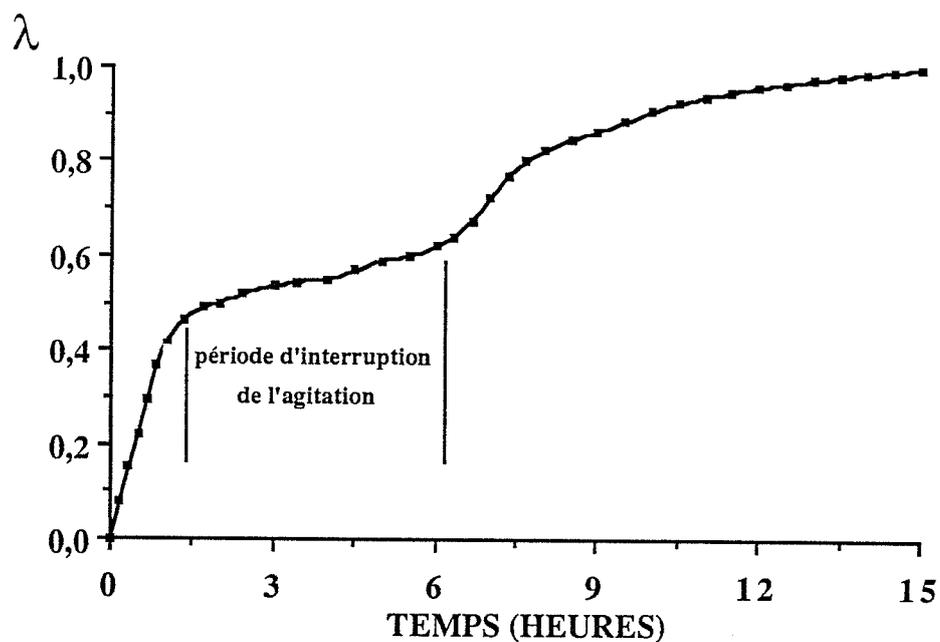


Figure VI.2 : Influence de l'interruption de l'agitation sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT  
 $(\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}, R = 2 \text{ g.l}^{-1}, T = 25^{\circ}\text{C}, C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1, \text{pHe} = 8,7 \pm 0,3)$

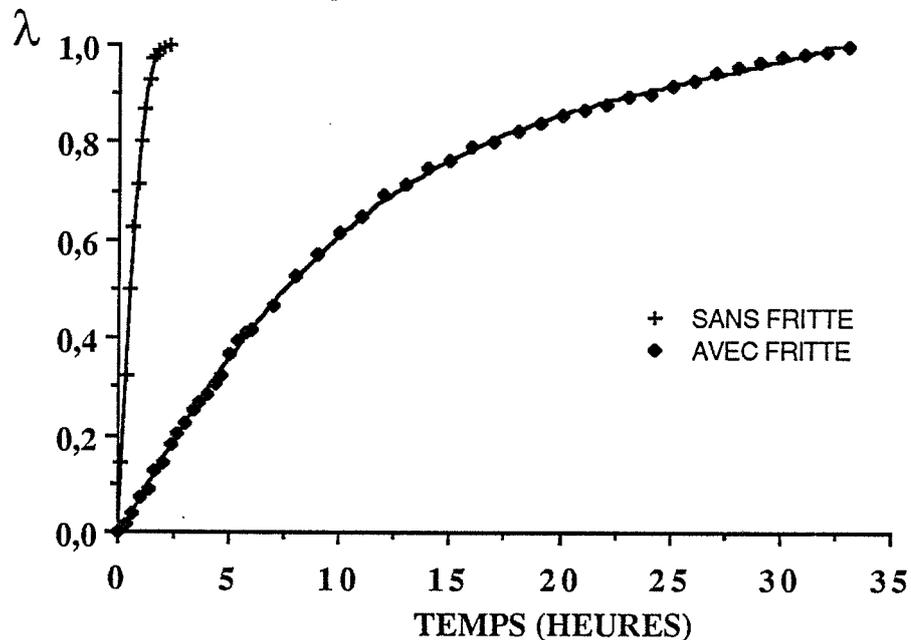


Figure VI.3 : Influence de la disposition des grains dans le réacteur sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT  
 $(\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}, R = 5 \text{ g.l}^{-1}, T = 25^{\circ}\text{C}, C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1, \text{pHe} = 8,7 \pm 0,3)$

Les particules utilisées sont des cylindres extrudés de diamètre moyen  $d = 1$  mm et de longueur respective  $L = 1,5, 4,5$  et  $7$  mm.

Sur la figure VI.4 sont portés les résultats relatifs aux expériences effectuées avec des particules de dimensions différentes dans les mêmes conditions opératoires. Les courbes tracées pour chaque taille présentent la même allure. Nous observons que la vitesse est plus rapide pour les grains de petite taille. Ces grains présentent des surfaces BET très voisines, mais des distributions de pores mesurés par porosimétrie au mercure différentes : les petits grains ont plus de macropores que les gros grains. ( figure VI.5 ).

### **VI.2.3. - Influence du rapport solide-liquide**

Sur la figure VI.6 sont portées les courbes cinétiques obtenues pour différents rapports  $R$ , avec  $C_i$  constant, et  $C_e$  voisin de zéro.

$$\text{Alors } v_{\lambda} / R = v_a / C_i$$

Les vitesses  $v_{\lambda}$  ne peuvent être comparées directement à  $t$  donné, ou  $\lambda$  donné : nous représentons directement  $q(t)$  sur la figure VI.6

Le volume de solution utilisé pendant ces expériences est constant, égal à  $150$  ml, et le charbon est constitué de cylindres de diamètre  $1$  mm, et de longueur  $4,5$  mm environ.

Nous constatons que la vitesse d'adsorption  $v_a$  croît quand le rapport  $R$  augmente, pour des temps assez courts ( $t < 1,5$  h).

Pour comprendre cet effet nous avons représenté sur la figure VI.7 la vitesse spécifique  $v_{\lambda} / (R V_{SBET})$ , proportionnelle à la vitesse d'adsorption puisque  $C_i$  reste constant, en fonction de  $R$  pour différents avancements : la vitesse spécifique d'adsorption est indépendante du rapport utilisé quelque soit  $\lambda$ . De ce fait, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la masse du charbon, c'est-à-dire à la surface totale de contact solide-liquide, ou encore à la surface externe des grains.

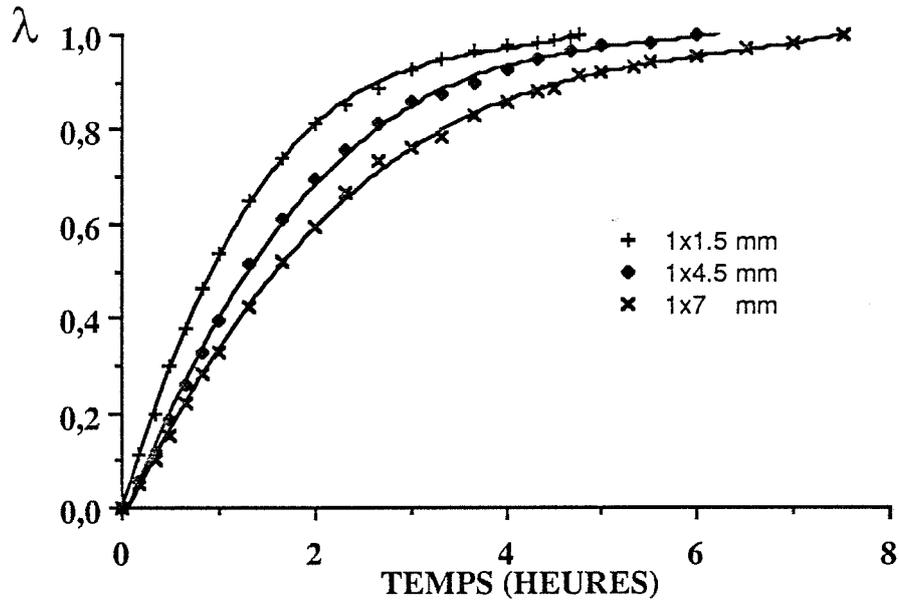


Figure VI.4 : Influence de la dimension des particules sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT ( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

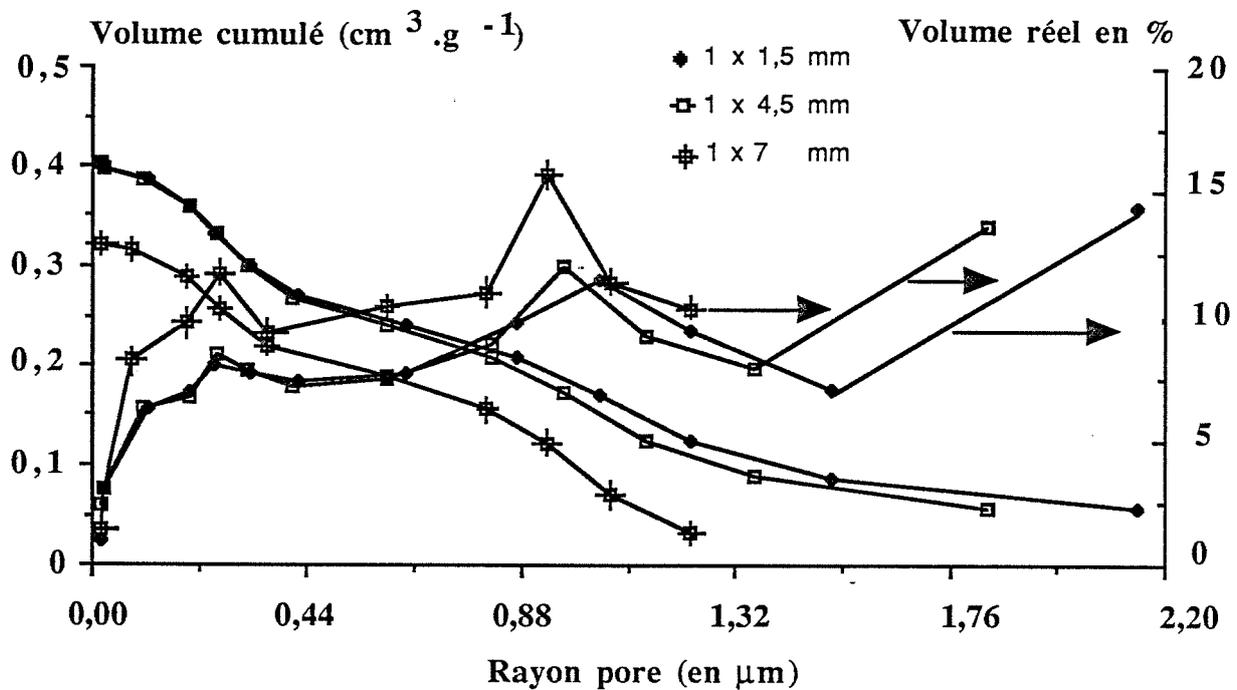


Figure VI.5 : Distribution des rayons des pores en fonction de la dimension des particules

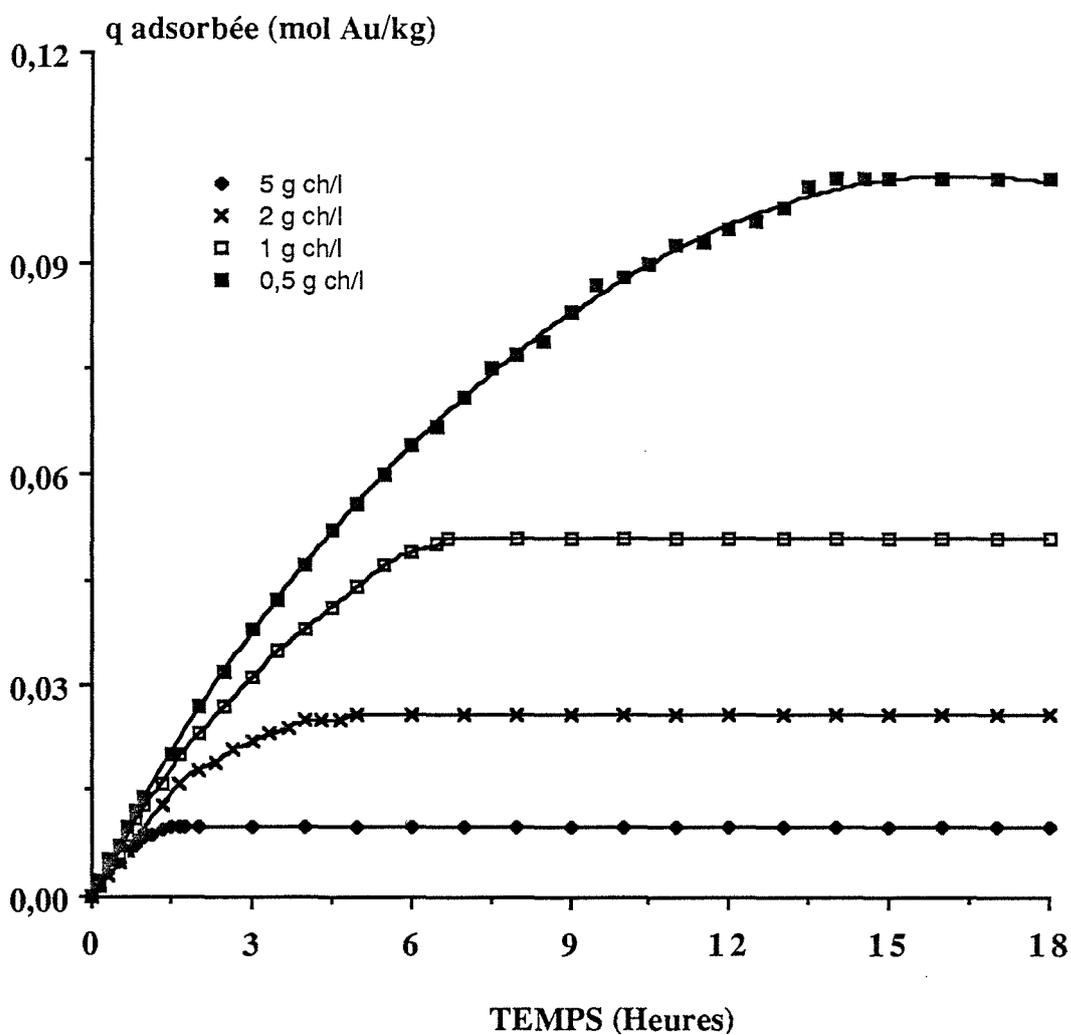


Figure VI.6 : Influence du rapport R solide/liquide sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

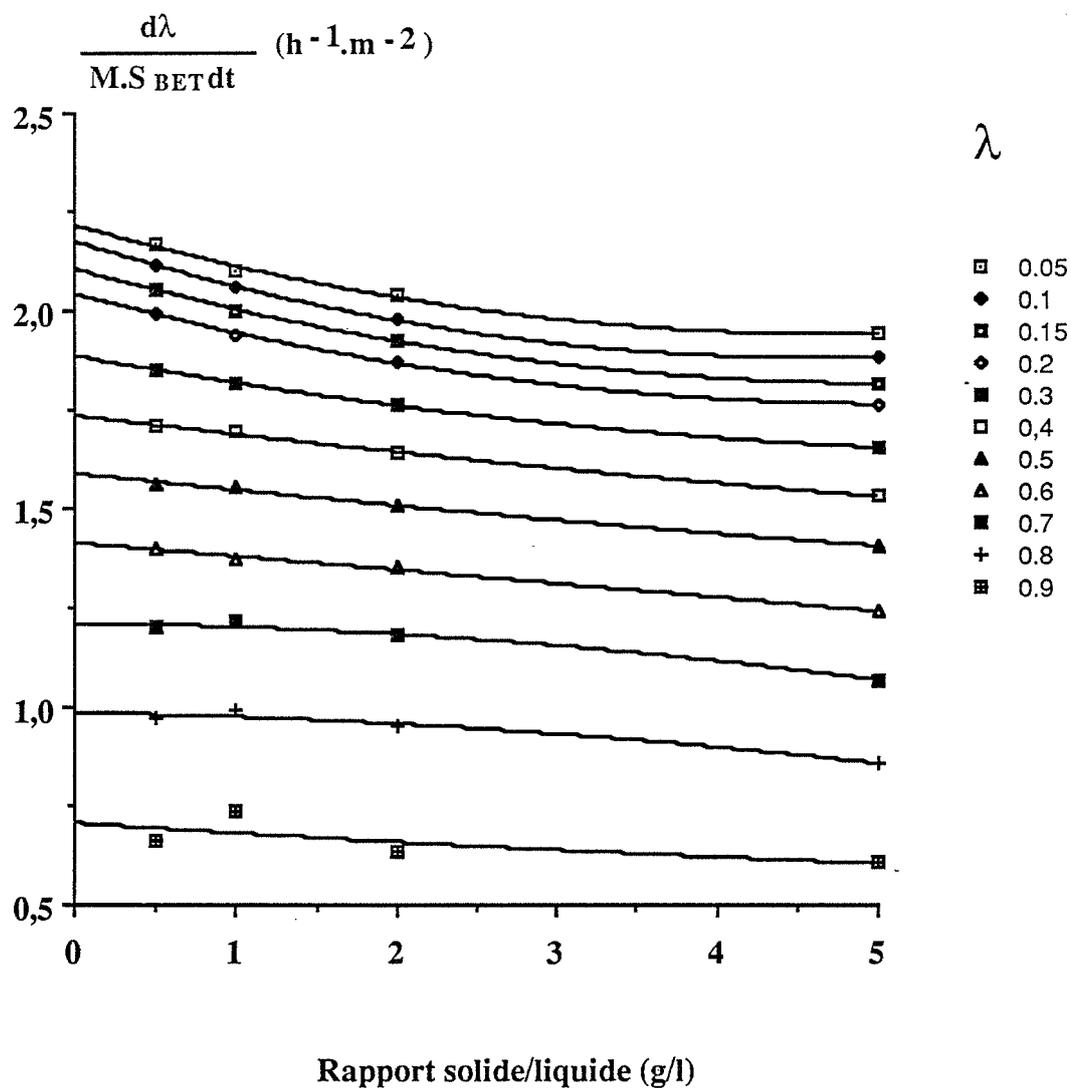


Figure VI.7 : Evolution de la vitesse spécifique en fonction du rapport R solide/liquide

( $\omega = 400 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

### VI.3. - Paramètres chimiques

#### VI.3.1. - Influence de la concentration initiale

Pour une masse de charbon  $M = 300$  mg et un volume de solution  $V$  égal à 150 ml, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale  $C_i$  en ion dicyanoaurate sur la cinétique d'adsorption par le charbon actif, illustrée sur la figure VI.8.

Les courbes cinétiques obtenues nous montrent que la vitesse croît avec la concentration en adsorbat  $C_i$ . La quantité adsorbée tend vers une limite obtenue fonction de  $C_i$

Pour des concentrations très inférieures à  $5,1 \cdot 10^{-4}$  mol.Au.l<sup>-1</sup> (suivant nos conditions opératoires) le temps nécessaire à une adsorption complète varie de 5 à 20 heures, cependant pour des concentrations supérieures l'équilibre n'est atteint qu'après seulement 50 heures et la réaction d'adsorption n'est pas totale.

#### VI.3.2. - Influence de la température

Nous observons une augmentation de la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate avec l'augmentation de la température (ici  $C_i$  est constant,  $C_e$  est nul, et  $R$  est constant d'où  $v_\lambda$  proportionnel à  $v_a$ . Figure VI.9).

L'accroissement de la vitesse d'adsorption avec l'augmentation de la température peut être représenté par une relation d'Arrhénius ; la valeur de l'énergie d'activation apparente  $E_a$  vaut  $17,6$  kJ.mol<sup>-1</sup> pour un avancement  $\lambda = 0,5$  (Figure VI.10), elle varie légèrement avec l'avancement  $\lambda$ .

Les valeurs de l'énergie d'activation données dans la littérature dans le cas de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur des charbons actifs se situent entre 11 [31] et 14 kJ.mol<sup>-1</sup> [32].

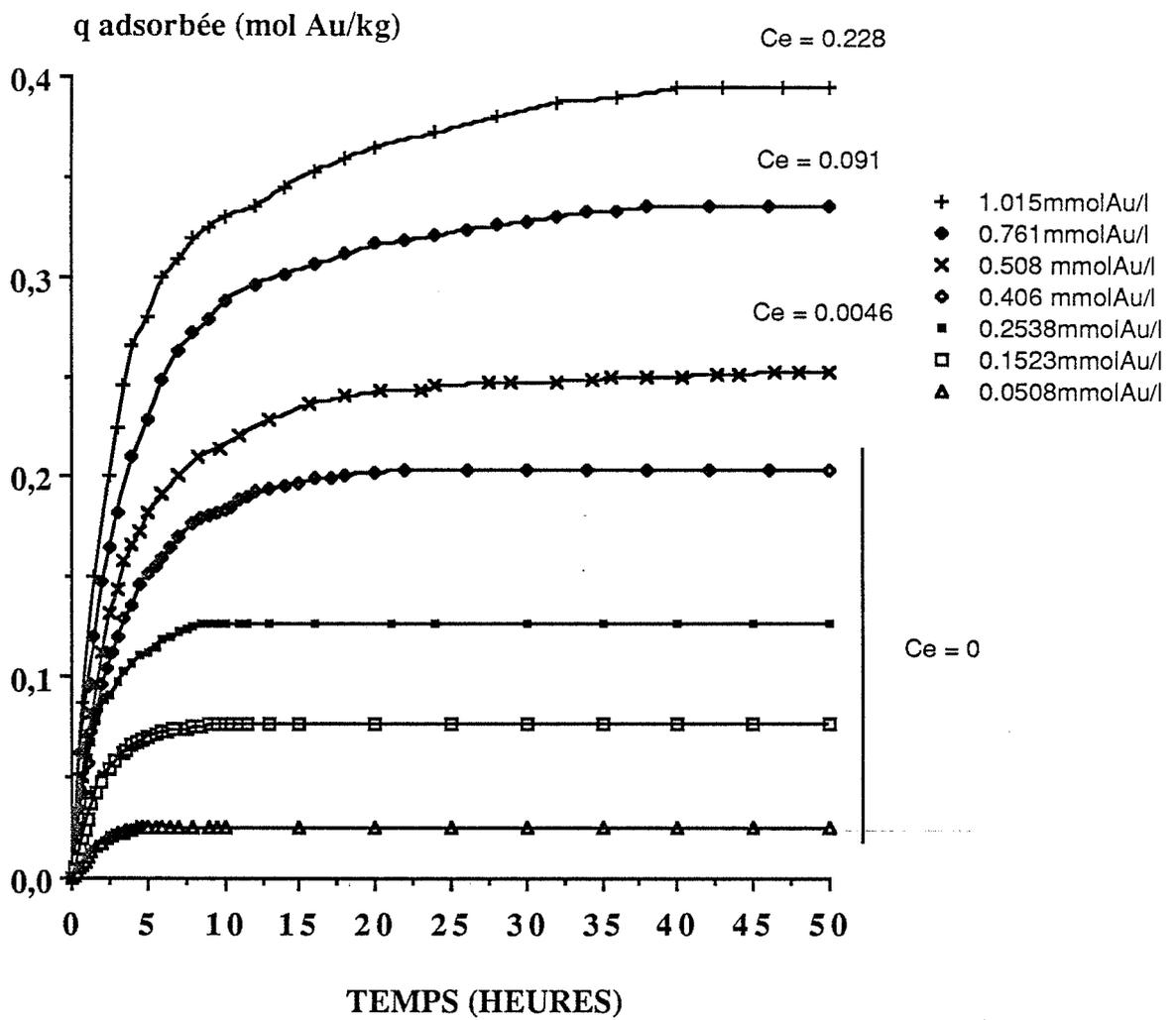


Figure VI.8 : Influence de la Concentration initiale sur la quantité de l'ion dicyanoaurate adsorbée sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

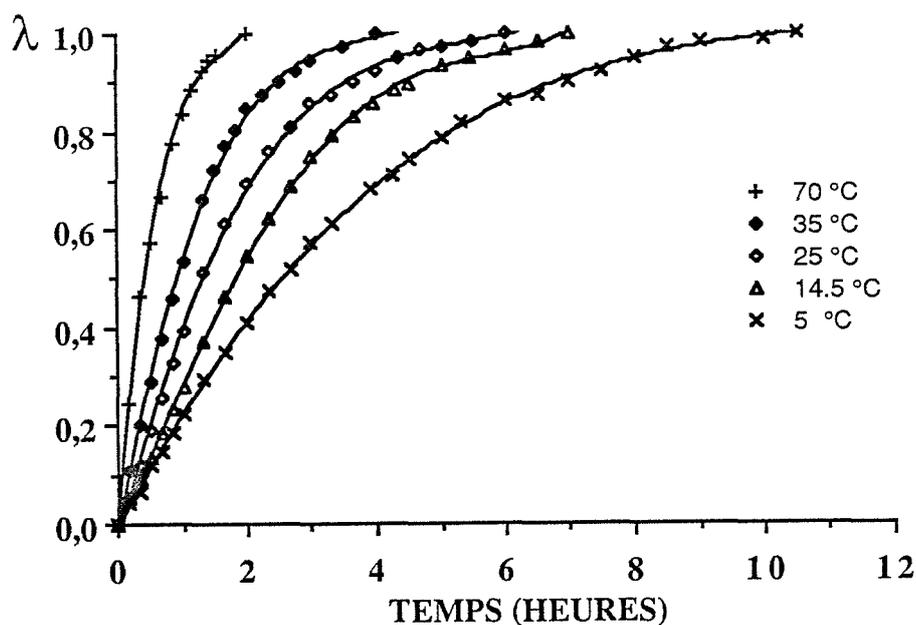


Figure VI.9 : Influence de la température sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$

$\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

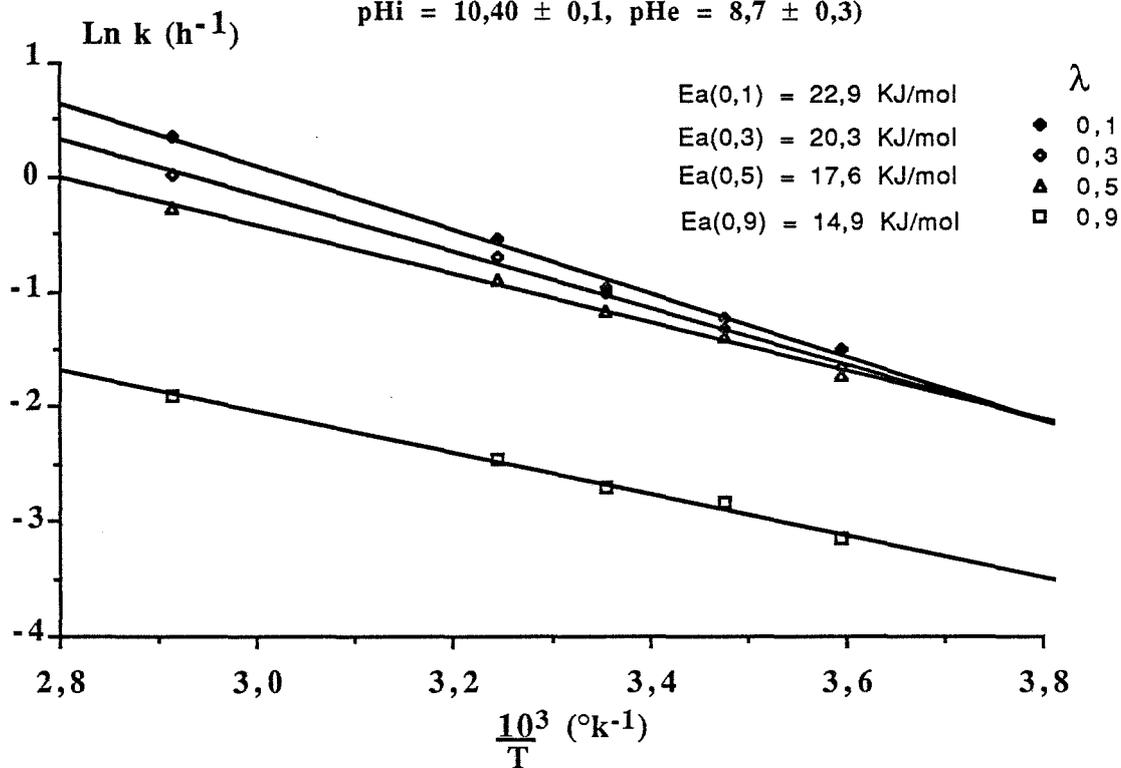


Figure VI.10 : Détermination de l'énergie d'activation pour différents avancement  $\lambda$

### VI.3.3. - Représentation des résultats par diagramme isochrone

Pour des conditions de fonctionnement données du réacteur, nous présentons un réseau de courbes appelé diagramme isochrone représenté figure VI.11. Il nous permet de suivre l'évolution du système. A un instant  $t$  fixé, cette abaque permet de déterminer la quantité adsorbée  $q$  et de connaître la concentration restante ( $R$ ) en partant d'une solution de concentration  $C_i$  notée ( $I$ ) sur le diagramme. En particulier après 50 heures de contact, les valeurs de  $q$  et  $R$  représentent pratiquement les valeurs obtenues à l'équilibre  $q_e$  et  $C_e$ .

Il nous permet également de déterminer le temps nécessaire pour épuiser complètement une solution de concentration initiale  $C_i$  en changeant de charbon toutes les 50 heures.

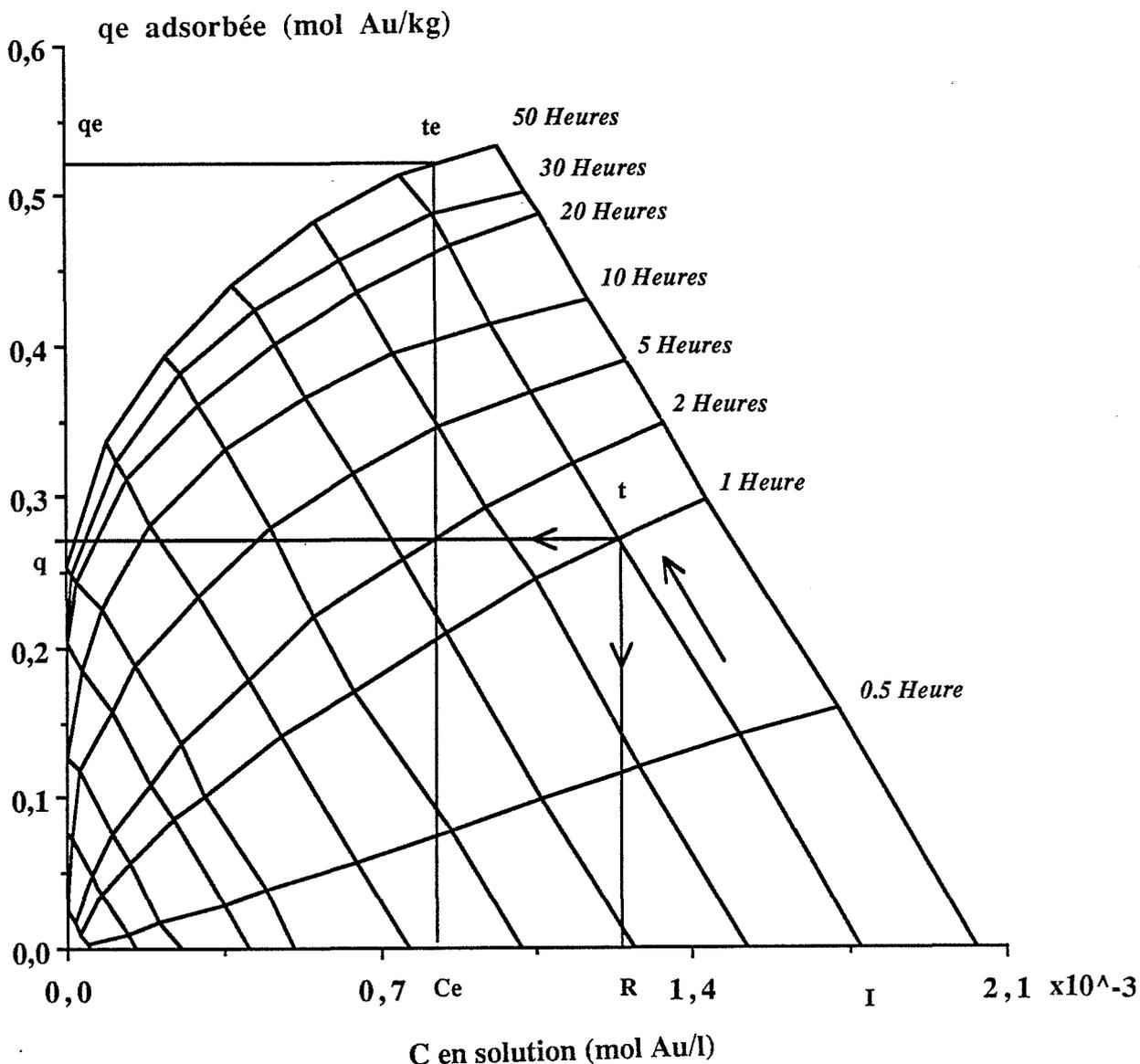


Figure VI.11 : Représentation des résultats par Diagramme isochrone

( $\omega = 400 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

#### **VI.4. - Influence d'éléments étrangers**

Nous avons montré dans le chapitre V que la présence d'autres éléments étrangers a de l'influence sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

Nous allons maintenant examiner l'influence de quelques un de ces éléments sur la cinétique d'adsorption de l'ion dicyanoaurate.

##### **VI.4.1 - Influence de la nature des gaz**

Pour étudier l'influence de l'oxygène, du dioxyde de carbone, ou de l'argon sur la vitesse d'adsorption, une série d'expériences a été effectuée en faisant barboter dans la solution, soit de l'argon pur (100 kPa), soit un mélange oxygène/argon ou dioxyde de carbone/argon (56 kPa d'O<sub>2</sub> ou de CO<sub>2</sub> et kPa d'argon) pendant toute la durée de l'expérience. Le pH fixé initialement à  $10,40 \pm 0,1$  avant introduction des gaz par ajout de NaOH 0,1 N passe à des valeurs moyennes respectives 10,70 et 10,95 pour l'argon pur et pour le mélange O<sub>2</sub>/argon, il passe immédiatement à 4,5 dans le cas du mélange CO<sub>2</sub>/argon. Les résultats de ces expériences sont portés sur la figure VI.12 ( expériences dans lesquelles on observe  $C_e$  égal 0).

D'après ces résultats, on constate que la vitesse d'adsorption se trouve influencée par la nature du gaz en contact avec la solution : l'oxygène et le dioxyde de carbone augmentent non seulement les quantités adsorbées à l'équilibre( voir partie thermodynamique), mais aussi la vitesse des réactions qui y conduisent.

##### **VI.4.2. - Influence de l'ion $Ag(CN)_2^-$**

Sur la figure VI.13 est montrée l'influence de la présence de complexe d'argent  $Ag(CN)_2^-$  sur la vitesse d'adsorption du complexe d'or. On constate que la présence de  $Ag(CN)_2^-$ , pour un mélange initial en solution équimolaire  $Au(CN)_2^-/Ag(CN)_2^- = 1$ , modifie la vitesse d'adsorption (le coefficient de diffusion  $D_{Au}$  se trouve modifié par la présence d' ions  $Ag(CN)_2^-$  ). L'ion  $Ag(CN)_2^-$  peut s'adsorber sur les mêmes sites que  $Au(CN)_2^-$  et de ce fait la vitesse d'adsorption se trouve ralentie.

##### **VI.4.3. - Influence des électrolytes**

La présence d'électrolytes tels que : CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl et NaCl, dans la solution ont peu d'influence sur la vitesse d'adsorption pour les concentrations utilisées ( $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, et  $5,3 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> de  $Au(CN)_2^-$ ) avec  $R = 2$  g.l<sup>-1</sup>.

Il ressort de cette étude que la présence en solution et l'adsorption d'autres espèces  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  à la surface du charbon n'intervient pas de façon majeure sur la vitesse d'adsorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

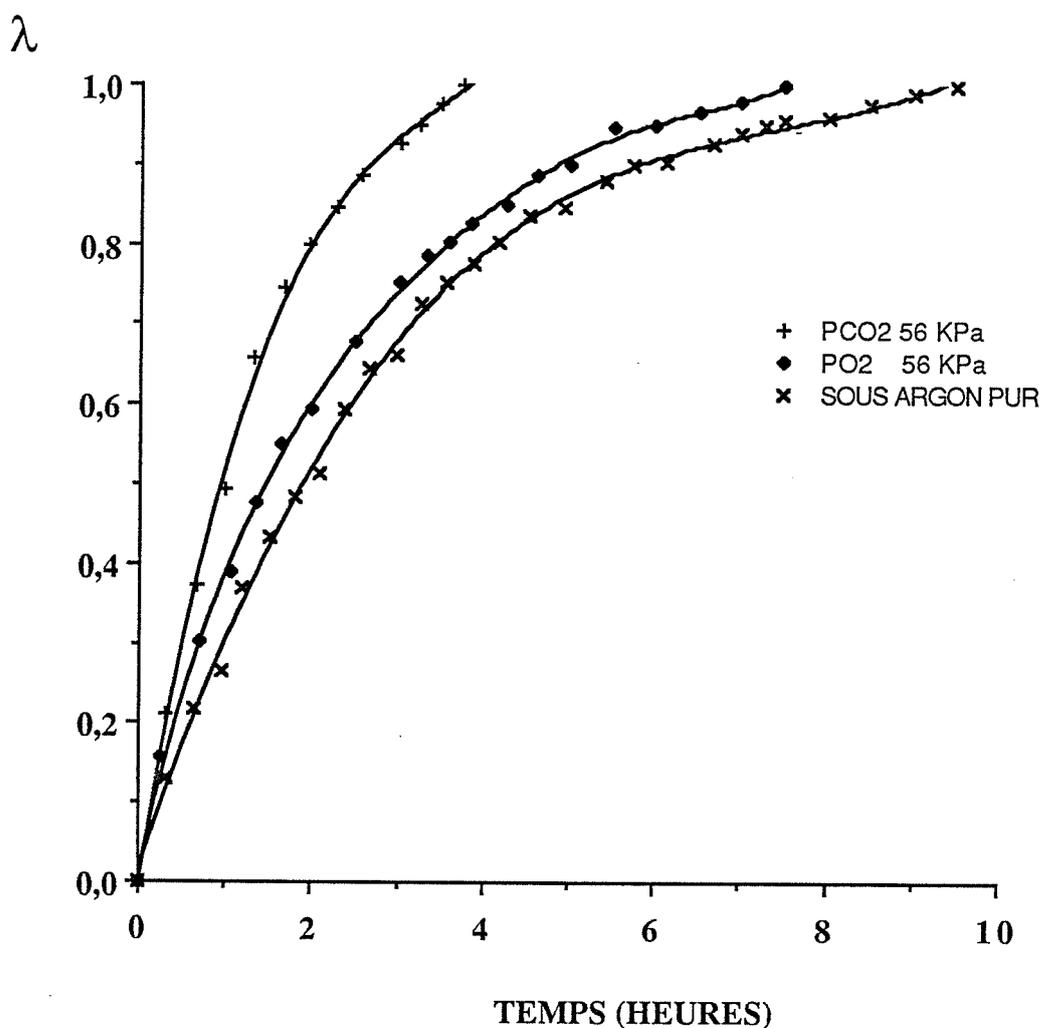


Figure VI.12 : Influence de la nature du gaz sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

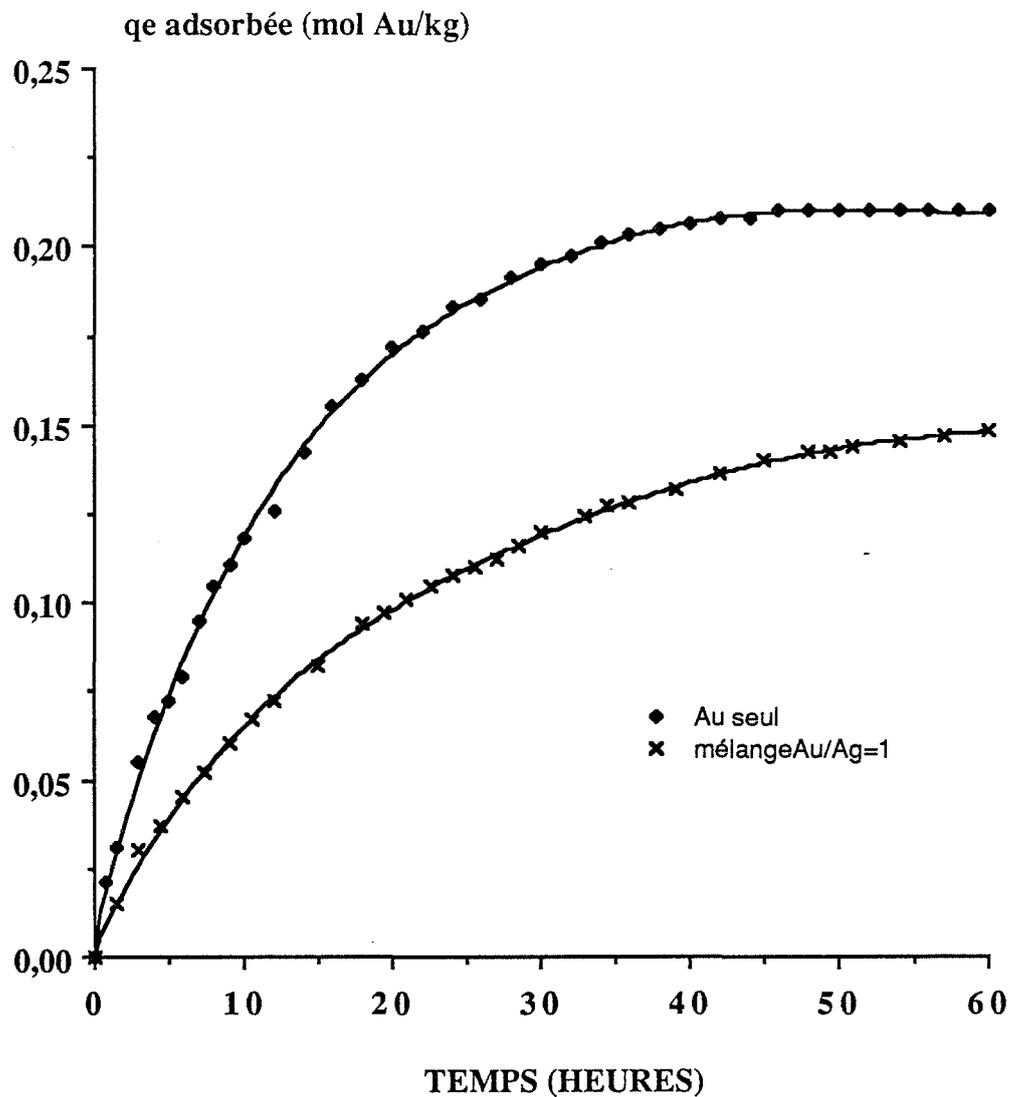


Figure VI.13 : Influence de l'ion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $R = 0,14 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$C_i \text{ en Ag} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

#### VI.4.4. - Influence de l'alcool éthylique

Cet alcool est utilisé industriellement pour désorber l'ion dicyanoaurate de la surface du charbon. Nous avons étudié l'influence de ce composé sur la cinétique d'adsorption.

La présence d'alcool éthylique dans la solution a un effet négatif sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif, vitesse proportionnelle à  $v\lambda$  car  $C_e$  est nul. Les courbes de la figure VI.14 montrent que la vitesse décroît quand le pourcentage en volume de l'alcool augmente. Ceci peut s'expliquer soit par une augmentation de la résistance à un transfert de matière en présence de l'alcool soit par une adsorption plus forte des molécules d'alcool que celles de l'eau sur les sites d'accueil de l'ion dicyanoaurate du charbon actif, diminuant la force motrice de ces ions.

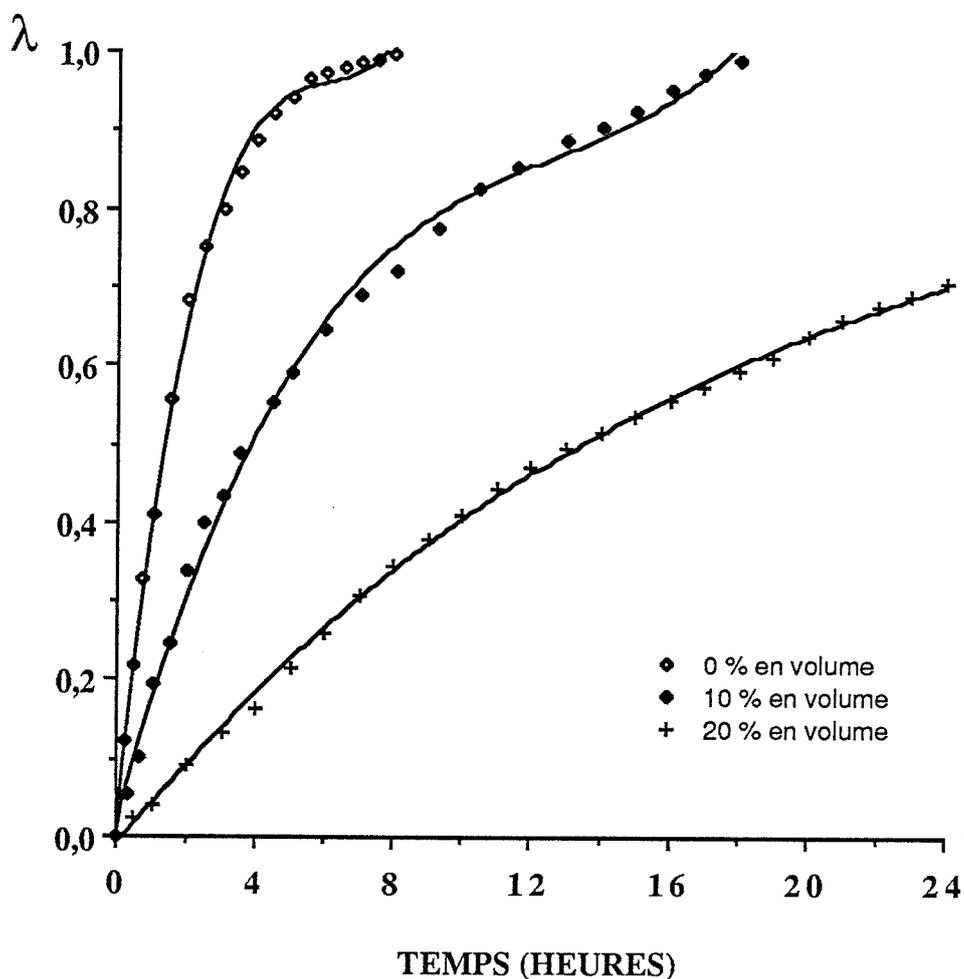


Figure VI.14 : Influence du pourcentage de l'alcool éthylique sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT  
( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

## VI.5. - Etude comparative de la cinétique d'adsorption des différents complexes métalliques purs

La sélectivité d'adsorption des complexes cyanurés sur le charbon actif dépend des affinités intrinsèques des couples adsorbat-adsorbant. La présence simultanée de plusieurs co-adsorbats se traduit par une compétitivité lors de l'adsorption qui peut diminuer l'efficacité du charbon actif vis-à-vis d'un adsorbat particulier.

L'étude cinétique de l'adsorption de chaque complexe pur figure VI.15 nous montre que l'ion dicyanoaurate s'adsorbe plus vite que les autres complexes ( pour tous les complexes, on a  $C_e = 0$ ).

D'après cette étude, on peut classer les vitesses d'adsorption dans l'ordre suivant :

$$V_{ad} \text{Au}(\text{CN})_2^- > V_{ad} \text{Ag}(\text{CN})_2^- > V_{ad} \text{Cu}(\text{CN})_2^- > V_{ad} \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} > V_{ad} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$

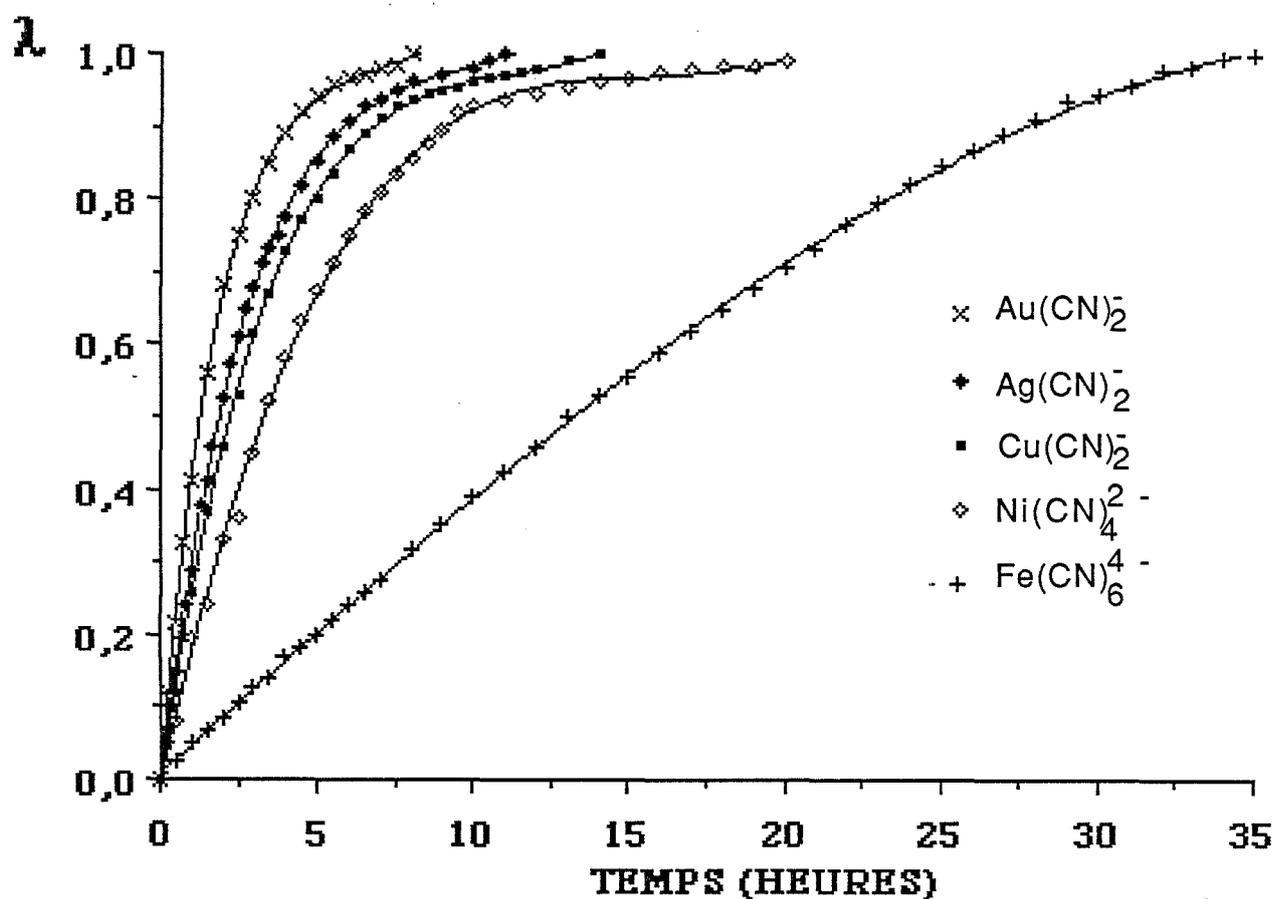


Figure VI.15 : Cinétique d'adsorption d'adsorption des différents complexes métalliques purs sur le charbon actif NORIT

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en complexes} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$   
 $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

## VI.6. - Modèle cinétique d'adsorption

### VI.6.1. - Hypothèses et formulations

L'adsorption par un solide d'un ion dissout  $A^-$  dans un liquide se produit en trois grandes étapes qui peuvent être formulées comme suit (Schéma VI.1) :

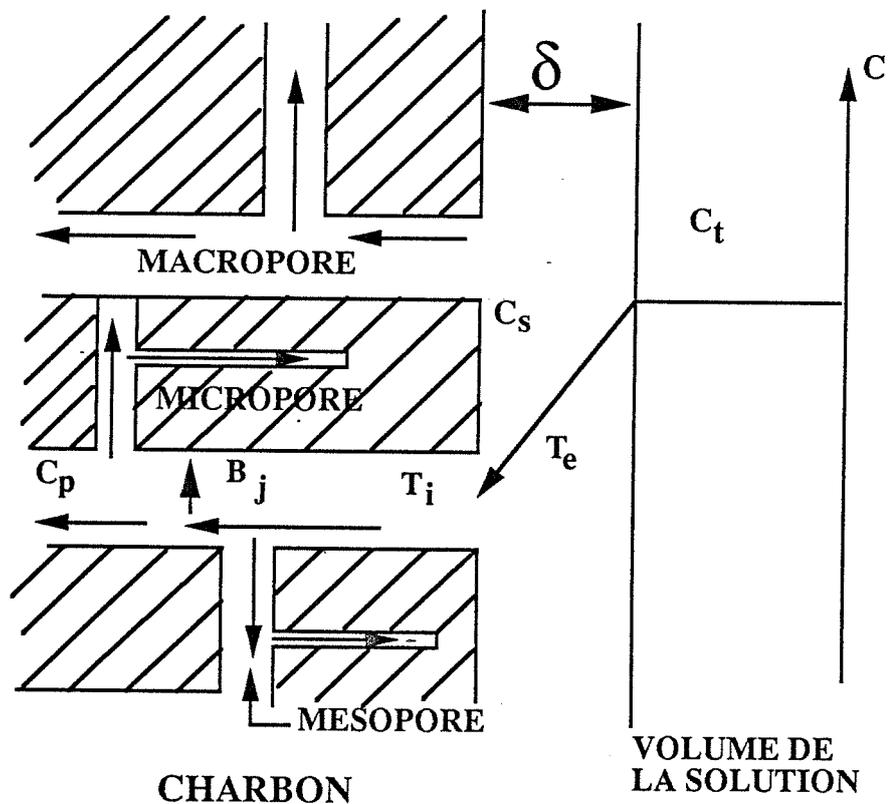
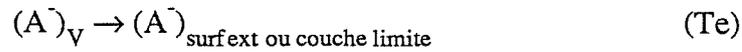


Schéma VI.1 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT

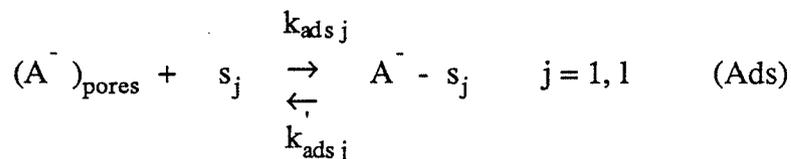
1. Transfert de matière externe (Te) du milieu du volume de la solution (V) vers la surface des grains  $S_{\text{surf ext}}$  (diffusion intergranulaire).



2. Transfert de matière intragranulaire : diffusion dans les pores du solide, de l'extérieur des grains vers les sites actifs internes (Ti).



3. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs internes ( $B_j$ ). Nous supposons par la suite que l'adsorption de l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  noté  $A^-$  s'effectue sur des sites  $s_j$  localisés à l'intérieur des grains. Nous aurons ainsi  $S$  réactions en parallèles écrites :



Les étapes 2 et 3 s'effectuent simultanément.

## VI.6.2. - Détermination de la loi cinétique

### VI.6.2.1. - Expression - des vitesses

La vitesse d'adsorption que l'on mesure est la variation de concentration  $C_t$  par unité de temps au sein de la solution liquide.

$$v_{Te} = -\frac{dC_t}{dt} = k_{Te} (C_t - C_s) \quad (VI.1)$$

$$v_{Ti} = -\frac{dC_s}{dt} = k_{Ti} (C_s - C_p) \quad (VI.2)$$

$$v_{adsj} = k_{adsj} C_p (1 - \theta) - k_{adsj} \theta \quad j = 1, 1 \quad (VI.3)$$

$C_p$  la concentration moyenne de  $A^-$  appartenant à la phase liquide dans le milieu poreux de volume  $V_p$  et  $C_s$  la concentration de  $A^-$  à la surface externe des grains.

#### **VI.6.2.2. - Equation de bilan de matière**

A tout instant  $t$  la conservation du nombre de moles de  $A^-$  dans le système s'exprime par la relation :

$$C_i V = C_t V + q_t M + C_p V_p$$

où  $q_t$  représente le nombre de moles de  $A^-$  adsorbées par gramme de solide à l'instant  $t$ .

Comme le volume de la solution est très grand devant celui des pores, on pourra négliger  $C_p V_p$  devant  $q_t M$ .

En exprimant  $q_t$  en fonction de  $\theta$ , on a :

$$C_i V = C_t V + \frac{\theta M S_{BET}}{A N_{av}} \quad (VI.4)$$

A l'équilibre ceci prend la forme particulière :

$$C_i V = C_e V + q_e M \quad (VI.5)$$

### Remarque

L'adsorption de A<sup>-</sup> peut également s'effectuer sur la surface externe des grains.

Soient  $N_{\text{sext}}$  et  $N_{\text{sint}}$  le nombre de sites d'adsorption externes et respectivement internes par gramme de charbon.

L'adsorption sur les sites externes du solide intervient en fait de façon secondaire car le nombre de sites externes est faibles vis-à-vis du nombre de sites internes par gramme de solide (on admet que la densité de sites externes et la densité de sites internes est la même, alors la surface interne est beaucoup plus grande que la surface externe).

Nous admettons donc par la suite que les phénomènes d'adsorption sur la surface externe peuvent être négligés.

### **VI.6.2.3. - Résolution**

Nous pouvons distinguer 2 régimes correspondant soit au transfert externe soit à l'ensemble des 2 étapes en parallèle de diffusion interne et adsorption dans les pores.

Nous résoudrons ici dans le seul régime pur de transfert externe, car l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation  $\omega$  sur la vitesse d'adsorption montre que ce transfert externe constitue sans doute l'étape limitante.

La vitesse de transfert interne sera donc supposée très rapide, ainsi que l'adsorption. A tout instant  $t$ , on peut écrire :  $C_s = C_p$ .

De même, nous pouvons considérer que l'équilibre d'adsorption est réalisé à tout instant, en adoptant l'isotherme de FREUNDLICH.

$$\theta = K_F C_p^\alpha \quad (\text{VI.6})$$

Dans la vitesse de réaction correspondant au transfert externe ( $T_e$ ) le coefficient  $k_{T_e}$  peut s'écrire :

$$k_{Te} = \frac{S M D}{V \delta}$$

S : aire de la surface externe d'un grain cylindrique

D : coefficient de diffusion

$\delta$  : épaisseur de la couche de diffusion

La condition de fermeture nous permet d'exprimer  $\theta$  en fonction de la concentration initiale et de la concentration à l'instant t :

$$\theta = \frac{(C_i - C_t) N_{av} a}{M S_{BET}} = \beta (C_i - C_t) \quad (VI.7)$$

A partir des relations VI.6 et VI.7, on déduit la valeur de  $C_p = C_s$  :

$$C_p = \left(\frac{\beta}{K}\right)^{1/\alpha} (C_i - C_t)^{1/\alpha}$$

En portant la valeur de  $C_s = C_p$  dans l'expression de la vitesse, on obtient :

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{M S D}{V \delta} \left(C_t - \left(\frac{\beta}{K}\right)^{1/\alpha} (C_i - C_t)^{1/\alpha}\right) \quad (VI.8)$$

Nous distinguons deux cas pour étudier le système.

#### VI.6.2.3.1. - $C_i$ est faible

On prend alors  $C_s = 0$ , car pour des temps d'adsorption peu élevés, et même à l'équilibre, la concentration à la surface sera presque nulle puisque  $C_e$  est très voisin de zéro.

L'intégration de l'équation (VI.8) nous donne :

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_i} = -k_{Te} t \quad (VI.19)$$

En portant  $\ln C_t/C_i$  en fonction du temps pendant le début de la réaction d'adsorption, on peut déterminer  $k_{Te}$ .

En remplaçant  $C_t$  par  $C_t = C_i e^{-k_{Te}t}$ , et avec  $C_e$  égal à zéro on obtient :

$$\lambda = 1 - e^{-k_{Te}t}$$

$$q_{ads} = \frac{V}{M} C_i (1 - e^{-k_{Te}t})$$

Sur la figure VI.16, sont portés les résultats expérimentaux et calculés. La comparaison de ce modèle avec les résultats expérimentaux nous permet de faire les observations suivantes.

Ce modèle n'est valable que pour le début de la réaction d'adsorption ou pour une concentration à l'équilibre très faible.

Quand cette concentration devient différente de zéro, l'hypothèse sur  $C_s$  n'est plus vérifiée pour des temps assez longs et le modèle n'est plus valable.

#### VI.6.2.3.2. - $C_i$ est grand

Comme les lois  $\lambda(t)$  et  $q_{ads}(t)$  théoriques ne peuvent plus être exprimées directement lorsque  $C_i$  est grand, nous comparons directement les vitesses expérimentales et théoriques.

$$v_{exp} = - \frac{dC_t}{dt} = \frac{M}{V} \frac{dq_{ads}}{dt}$$

$$v_{th} = \frac{M}{V} \frac{SD}{\delta} \left( C_i - \left( \frac{\beta}{K} \right)^{1/\alpha} (C_i - C_t)^{1/\alpha} \right)$$

La pente à l'origine de la courbe  $q_{ads}(t)$  permet d'évaluer les coefficients de transfert  $k_{Te} : v_i/C_i$ .

Les courbes de la figure VI.17 montrent les écarts théoriques et expérimentaux, l'écart non négligeable que nous avons observé peut s'expliquer par les hypothèses simplificatrices avancées (gradient linéaire de concentration dans la couche externe, planéité de la surface, coefficient de diffusion  $D$  invariable avec la concentration...) ou à l'existence d'un régime mixte de réaction externe et de transfert interne dans les pores.

Des auteurs [31] ont montré que le mécanisme d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif est contrôlé par la diffusion à travers un film pendant le début de l'adsorption, et par diffusion interparticules au voisinage de l'équilibre.

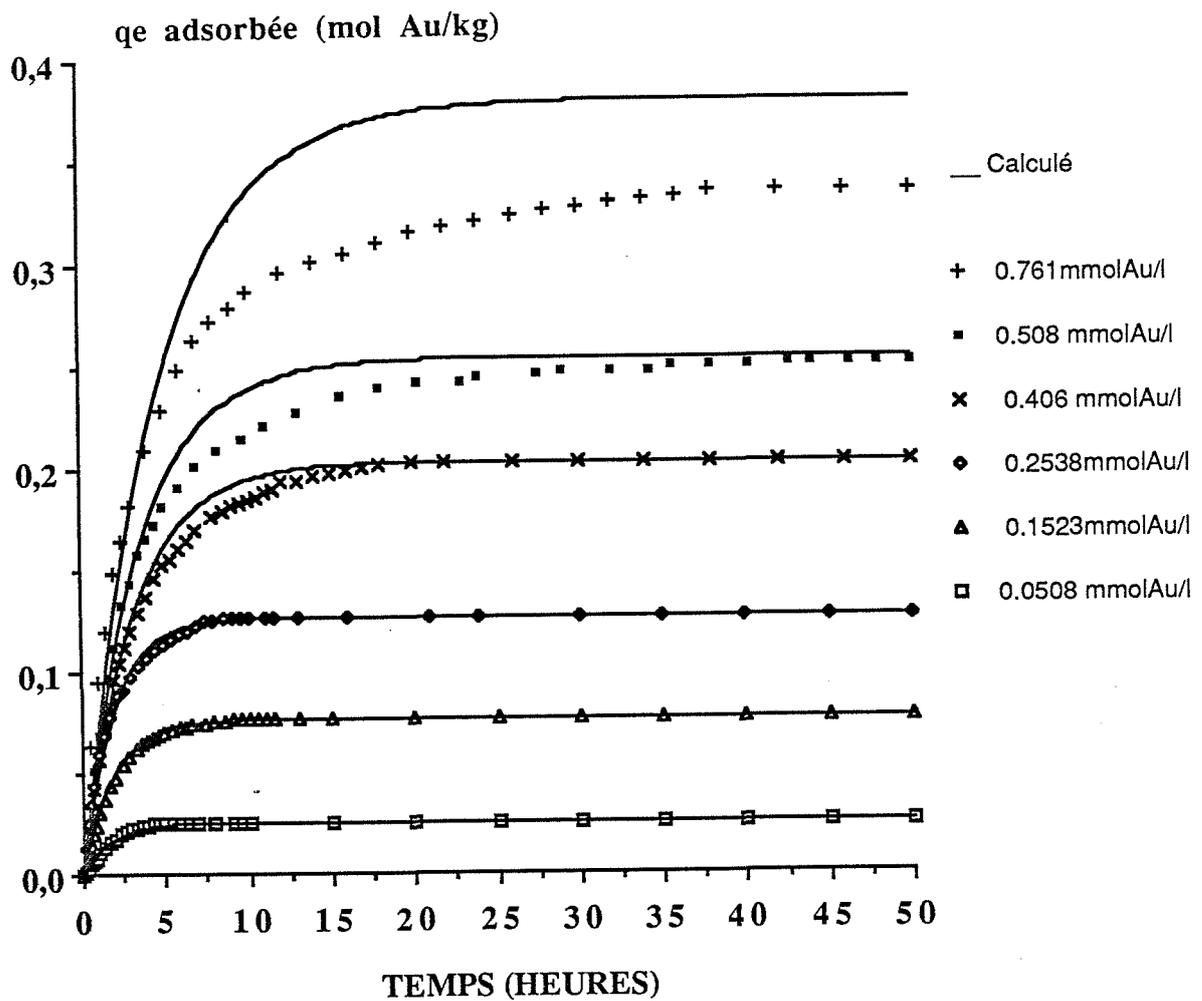


Figure VI.16 : Comparaison des points expérimentaux avec le modèle de transfert à travers un film d'épaisseur  $\delta$

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

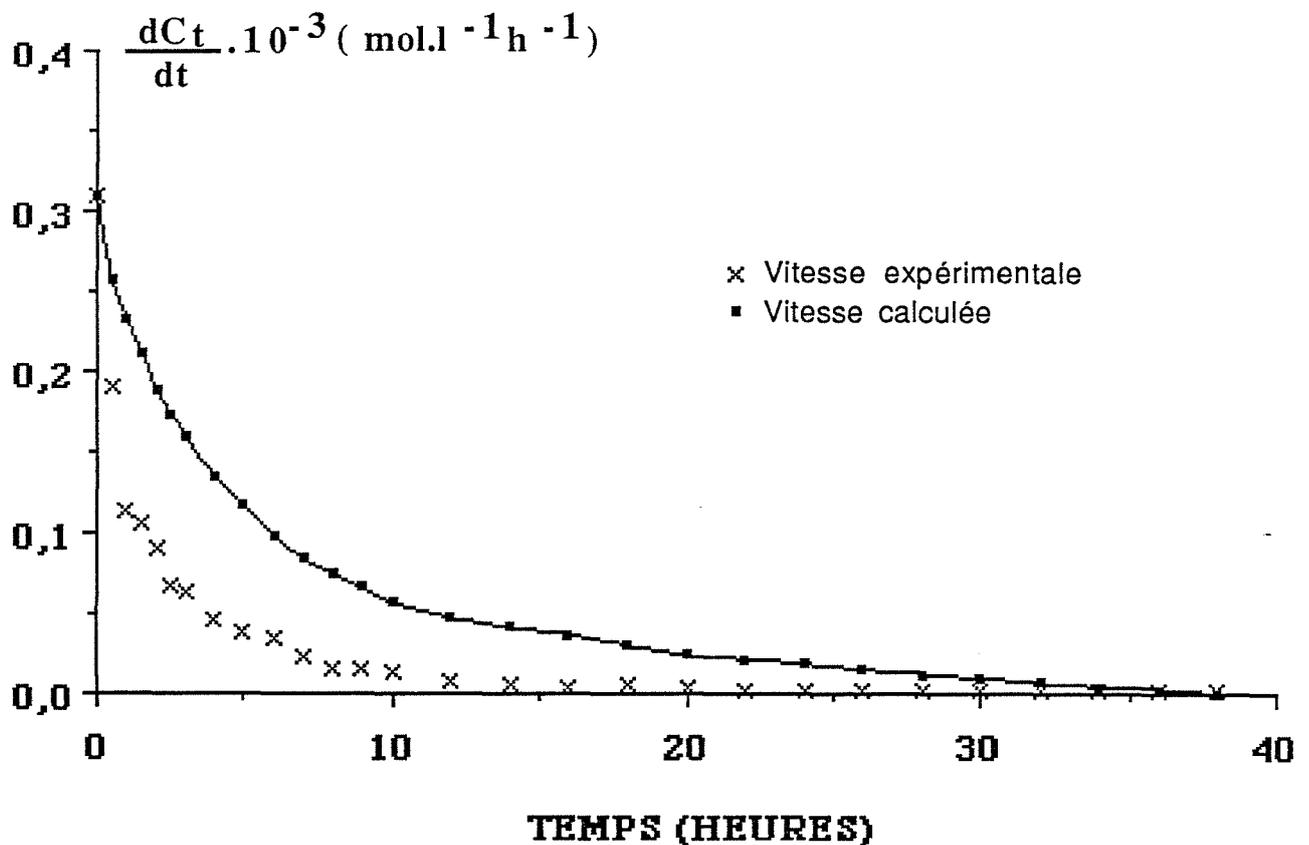


Figure VI.17 : Comparaison de la vitesse expérimentale et de la vitesse théorique pour une concentration initiale élevée  $C_i = 7,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pHi} = 10,40 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )

## VI.7. - Interprétation des variations des paramètres cinétiques

### VI.7.1. - Influence de la concentration initiale

Nous avons observé que la vitesse d'adsorption croît avec la concentration initiale en complexe. L'expression du coefficient de transfert  $k_{T_e}$  montre que ce coefficient est proportionnel au coefficient de diffusion  $D$  supposé indépendant de la concentration initiale. La vitesse initiale est proportionnelle à  $C_i k_{T_e}$ .

### VI.7.2. - Influence de la vitesse d'agitation $\omega$

Les résultats expérimentaux nous ont montré que la vitesse d'adsorption varie avec la vitesse d'agitation  $\omega$ , en prenant pour  $D$  la valeur à 25°C couramment citée dans la littérature  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$  passe de 240,5  $\mu\text{m}$  à 26,4  $\mu\text{m}$  pour des agitations respectives de 100 et 1300 tours/min. Cette variation entraîne une augmentation du gradient de concentration, ce qui favorise par conséquent le transfert de matière à travers la couche de diffusion.

En outre, on a observé que la constante de transfert externe  $k_{Te}$  est proportionnelle à la vitesse d'agitation (Figure VI.18).

Des auteurs [98] ont montré que ce coefficient de transfert est proportionnel à  $\omega^{1/2}$  dans le cas d'une électrode à disque tournant sous un régime laminaire. Cette géométrie n'est pas adaptée pour exprimer la relation entre le coefficient de transfert et la vitesse d'agitation dans le cas des grains de charbon en suspension.

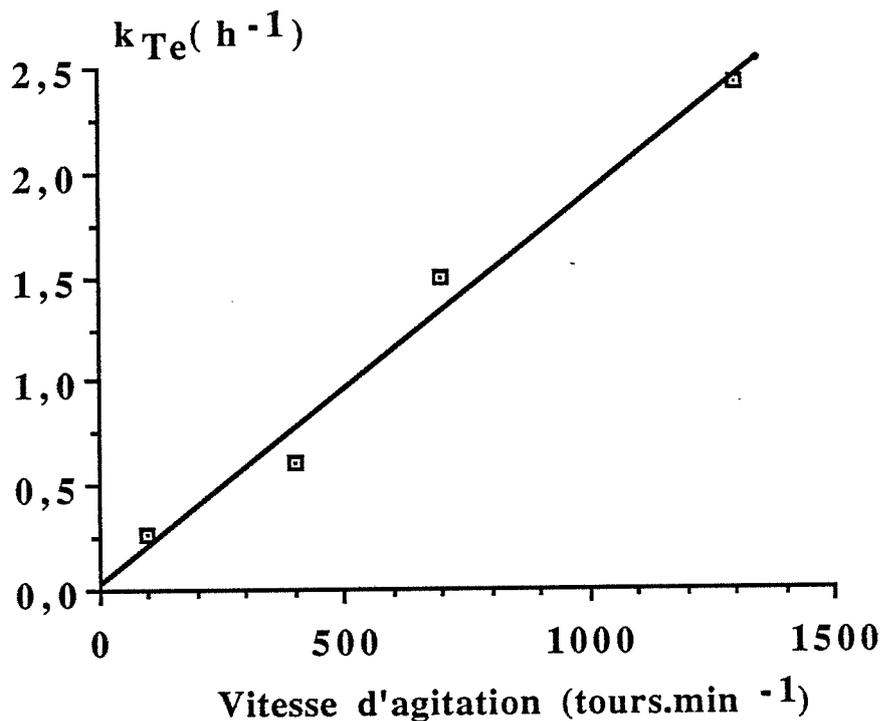


Figure VI.18 : Variation du coefficient de transfert externe en fonction de la vitesse d'agitation  $\omega$

### **VI.7.3. - Influence du rapport R ( $\omega$ faible)**

Les résultats relatifs à l'étude de l'influence du rapport R nous montrent que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la masse M du charbon, ce qui montre la conformité du modèle avec l'expérience.

### **VI.7.4. - Influence de la dimension L des grains**

Nous avons observé que la vitesse d'adsorption diminue quand la taille des grains augmente, ceci est conforme aux résultats obtenus. Pour un transfert externe, le coefficient de transfert est proportionnel à la surface volumique externe du grain qui augmente quand la dimension du grain diminue.

Si nous admettons que la vitesse est proportionnelle à la surface volumique  $S_v$  externe des extrudés, comme dans le cas d'un régime de diffusion externe : en gardant constante la masse de solide,  $S_v$  vaut  $2/L + 4/d$ , et la vitesse doit augmenter de 50 % quand L passe de 7 à 1,5 mm. Ceci est conforme au sens de variation observé.

#### **Remarque**

La diminution de la vitesse avec la taille des grains, par ailleurs peu marquée, pourrait s'expliquer aussi par le fait que la diffusion de l'adsorbat dans les pores devient lente pour des grains de grande dimension, plus fortement microporeux.

### **VI.7.5. - Influence de la température**

Ce paramètre joue sur les constantes de vitesse des différentes étapes intervenant dans le phénomène d'adsorption. Pour des valeurs de  $C_i$  faibles nous avons montré que la loi d'Arrhenius est vérifiée, l'énergie d'activation apparente calculée dans ce cas pour la gamme de température utilisée est en fait l'énergie d'activation vraie de l'étape limitante de diffusion externe, qui est la première étape du mécanisme.

### **VI.7.6. - Influence d'éléments étrangers**

#### **VI.7.6.1 - Influence de $P_{O_2}$ et $P_{CO_2}$**

L'oxygène ou le dioxyde de carbone ne modifient pas la nature de  $Au(CN)_2^-$ . Ils modifient la nature des sites et le pH de la solution.

Pour une vitesse de transfert externe limitante, la nature des sites n'intervient pas à concentration initiale faible (elle jouerait par contre un rôle à  $C_i$  élevée par l'intermédiaire de la constante de FREUNDLICH). En effet chaque site, quelqu'il soit son type réagit très vite avec  $A^-$ . L'influence assez nette des pressions des gaz observée semble indiquer une part non négligeable du phénomène de diffusion-réaction dans le milieu poreux comme facteur limitatif de la vitesse globale.

Un régime mixte de diffusion externe et de diffusion-réaction dans les pores doit donc être admis pour expliquer à la fois les résultats relatifs à l'influence de la vitesse d'agitation, du diamètre des grains et des gaz dissous.

#### **VI.7.6.1 - Influence de l'ion $Ag(CN)_2^-$**

L'ion  $Ag(CN)_2^-$  a la même structure moléculaire, sa présence entraîne une diminution de la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate, par l'intermédiaire du coefficient de diffusion de  $Au(CN)_2^-$  qui se trouve modifié ou par sa compétitivité vis-à-vis de l'ion  $Au(CN)_2^-$ .

#### **VI.7.6.2 - Influence de L'alcool éthylique**

La présence de l'alcool éthylique modifie les propriétés physico-chimiques de la solution et entraîne une diminution de la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate.

### **VI.8. - Conclusion**

Lors de cette étude, nous avons essayé de modéliser la cinétique d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif dans le cas d'un régime pur de diffusion à travers un film.

La confrontation de la loi obtenue à partir du modèle avec nos résultats expérimentaux montre que ce modèle ne peut pas expliquer tous nos résultats.

La présence d'un mécanisme se déroulant en deux étapes est envisageable : diffusion à travers un film pendant le début de la réaction, et diffusion dans les pores au voisinage de l'équilibre.

Nous avons également montré que la vitesse d'adsorption se trouve influencée par la présence d'autres éléments étrangers.



## CHAPITRE VII

### ETUDE DE LA DESORPTION DE L'ION DICYANOAUATE

La généralisation de l'emploi des charbons actifs dans le procédé C.I.P. (carbon in pulp) a été rendu possible grâce au développement des techniques de désorption de l'ion dicyanoaurate. à partir de la surface des charbons. Plusieurs procédés sont utilisés :

- Le procédé ZADRA [99] de désorption qui consiste à faire passer une solution de 1% en volume de NaOH et 0,2 % en volume de NaCN à pression atmosphérique et à des températures comprise entre 85 à 95°C sur le charbon. Le temps de désorption est environ de 72 heures.

- Le procédé anglo-américain [100,101]. Dans ce procédé le charbon est mis en contact avec une solution contenant 5% de NaOH et 1% de NaCN en volume pendant 1 à 2 heures, suivi d'un lavage à l'eau déminéralisée à des températures de 110 à 140°C sous pression de 50 à 100 kPa, le temps de désorption dans ce cas est de 12 heures. La solution doit être refroidie avant l'opération d'électrolyse, ce qui présente un inconvénient par perte de temps et une consommation supplémentaire d'énergie.

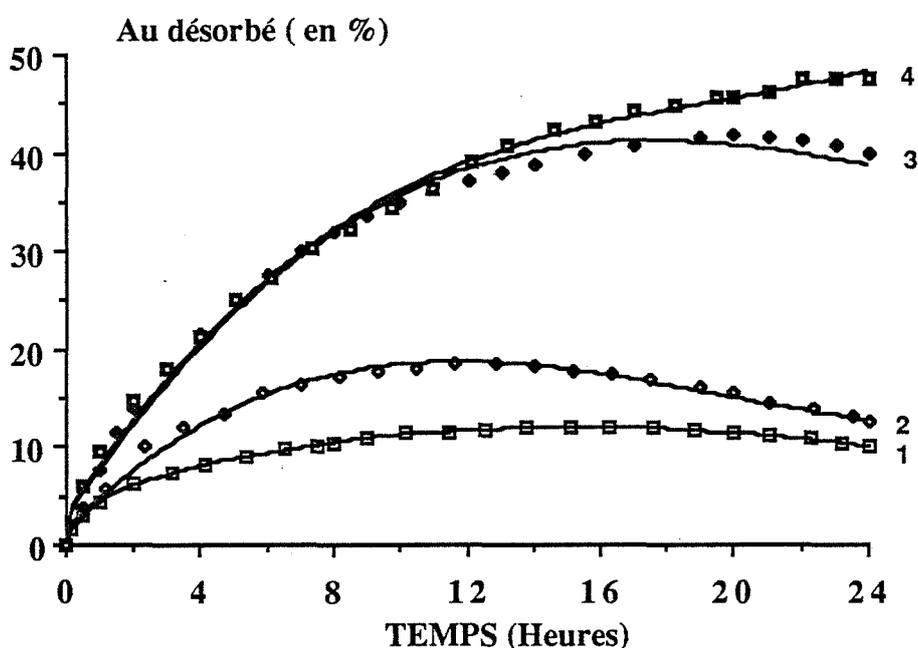
- Procédé dérivé de celui de ZADRA [102], ce procédé est basé sur l'utilisation d'une substance organique, généralement l'alcool éthylique jusqu'à 20% en volume à des températures de 80 à 90 °C. L'alcool éthylique réduit le temps de désorption de 5 à 6 heures au lieu de 72 heures. Ce procédé présente un inconvénient lié au risque d'incendie à cause de l'alcool et une perte de ce réactif par évaporation.

Après avoir présenté les différents procédés industriels de désorption, nous allons essayer de montrer qu'il est possible de désorber l'or à partir du charbon actif que nous avons utilisé pour adsorber l'ion dicyanoaurate, même à des conditions expérimentales différentes de celles utilisées industriellement.

Les échantillons de charbon utilisés sont ceux qui ont servi pour l'étude de l'adsorption de l'ion dicyanoaurate.

Sur la figure V.II.1 sont portés les résultats relatifs à l'étude de l'influence des différents réactifs sur la désorption de l'ion dicyanoaurate. L'analyse de ces résultats nous

montre que la quantité de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  désorbée dépend de la nature de la solution et du temps de mise en contact, la vitesse de désorption est également influencée par ces conditions. Dans l'eau déminéralisée (courbe 1) et dans une solution contenant  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$  et 1 % en volume de NaOH (0,1N) (courbe 2), la quantité désorbée passe par un maximum après 12 heures, puis commence à diminuer. Cette diminution est due à une réadsorption des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sur la surface du charbon. Cependant pour des solutions contenant soit de la soude 0,1N (5 % en volume) (courbe 3) soit de l'alcool éthylique (20 % en volume) (courbe 4), le maximum est atteint après 24 heures de mise en contact. La quantité de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  désorbée augmente avec la concentration des réactifs, (Figure V.II.2, V.II.3 et V.II.4). De même la température est un facteur important dans le processus de désorption, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité désorbée (Figure V.II.4).

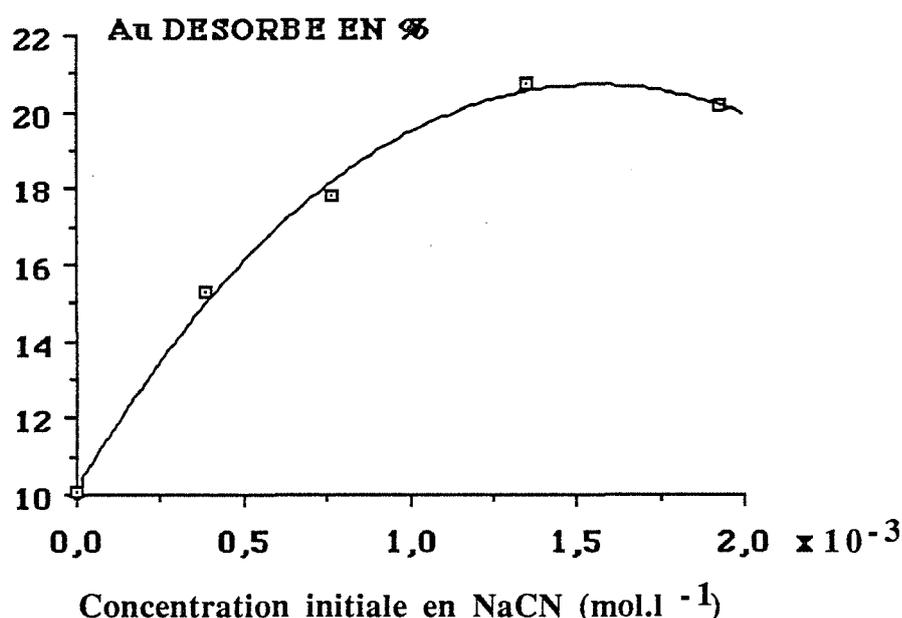


**Figure V.II.1 : Influence de la nature du solvant sur la désorption de l'ion dicyanoaurate de la surface du charbon**

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , Concentration en Au sur charbon =  $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ )

Il ressort de cette étude que le solvant joue un rôle important dans la désorption de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Les ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$  ainsi que les molécules d'alcool éthylique s'adsorbent à la surface du charbon et tendent à déplacer les ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  de la surface du charbon vers la solution.

Ces résultats nous renseignent sur le mécanisme d'adsorption . En effet une partie d'or fixée sous forme de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  se désorbent uniquement par lavage à l'eau à une température de  $25^\circ\text{C}$ . Cependant dans le cas où il y a formation de  $\text{AuCN}$ , les ions  $\text{CN}^-$  réagissent avec ce composé pour former l'ion  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  qui passe en suite en solution. L'alcool éthylique à tendance à faire augmenter l'activité des ions  $\text{CN}^-$  en solution et diminuer celles des ions  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  [95].



**Figure V.II.2 : Influence de la concentration en ion  $\text{CN}^-$  sur la quantité désorbée**

( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , durée de mise en contact = 24 heures  
Concentration en Au sur charbon =  $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ )

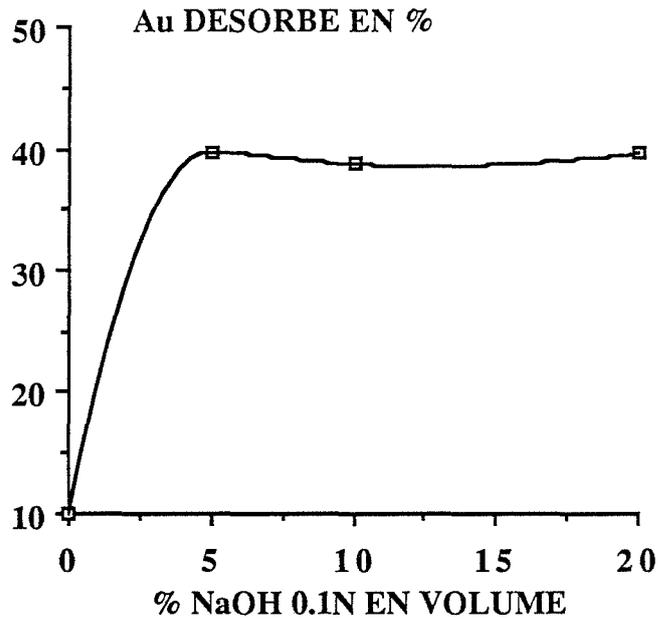


Figure V.II.3 : Influence du pourcentage en NaOH sur la quantité désorbée  
 ( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , durée de mise en contact = 24 heures  
 Concentration en Au sur charbon =  $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ )

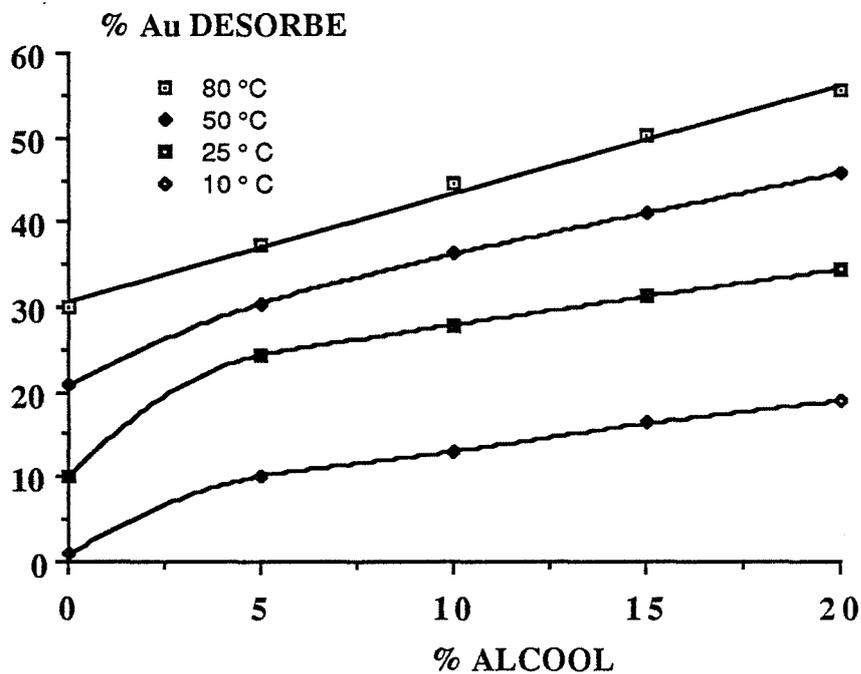


Figure V.II.4 : Influence du pourcentage en alcool et de la température sur la  
 quantité désorbée  
 ( $\omega = 400 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $R = 2 \text{ g.l}^{-1}$ , durée de mise en contact = 24 heures sauf à  $T = 80^\circ\text{C}$   
 où la durée est de 6 heures, Concentration en Au sur charbon =  $0,3 \text{ mol.kg}^{-1}$ )

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons montré que les propriétés physico-chimiques et en particulier les propriétés de sorption des charbons actifs dépendent de leurs conditions de préparation ou d'utilisation. Les groupements fonctionnels existant à la surface du solide peuvent être principalement constitués des fonctions hydroxyl, quinone, acide carboxylique ou phénol qui jouent le rôle de sites d'adsorption.

Nous avons montré également que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif s'accompagne d'un échange d'ion, passage en solution d'ions carbonate ou sulfate. Cette adsorption entraîne aussi une variation du potentiel rédox du système, du pH de la solution et des modifications des spectres de thermodesorption du charbon.

La structure de la molécule en phase adsorbée reste méconnue. Cependant le suivi des variations du potentiel zéta nous montre que l'or est probablement adsorbé sous sa forme ionique sans changement de structure moléculaire. En outre, en présence de cations alcalins ou alcalino-terreux, il apparaît que l'ion dicyanoaurate s'adsorbe sous forme de composé métallique  $M^{n+}[Au(CN)_2^-]_n$ . La quantité d'or adsorbée est influencée par la présence de substances minérales ou organiques.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon peut être décrite par un modèle de LANGMUIR généralisé à plusieurs types de sites d'adsorption. La confrontation des résultats de l'étude thermodynamique avec les différentes isothermes théoriques a permis de conclure que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif NORIT qui présente une surface réactive très hétérogène s'effectue de façon plutôt localisée avec interactions sur des sites d'énergie différente.

En ce qui concerne la chaleur isostérique et l'entropie d'adsorption, une nette décroissance en fonction du degré de recouvrement a été observée, l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif est très énergétique. Les interactions entre molécules en phase adsorbée tendent à diminuer l'énergie d'adsorption.

Par une méthode de traitement originale solide- liquide- gaz, nous avons montré que la quantité adsorbée peut être améliorée par la modification de la nature des sites, et leur répartition à la surface. Cette modification dépend de la nature et de la pression du gaz. De même nous

avons montré que le charbon actif présente une sélectivité vis à vis des différents complexes métalliques, la quantité adsorbée dépend de la taille et de la charge de la molécule. Le charbon actif se comporte donc comme un tamis moléculaire, la connaissance des dimensions des molécules permet d'avoir des renseignements sur la structure poreuse du charbon. Une porosimétrie par adsorption de complexes est donc envisageable, toutefois la capacité du charbon à adsorber ces complexes dépend de la taille, mais aussi de la charge de l'anion : il conviendrait donc d'appliquer la méthode pour une charge de l'anion déterminée.

la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate pur sur charbon actif est influencée par les facteurs : température, conditions hydrodynamiques comme la vitesse d'agitation et le rapport solide/liquide, concentration initiale en complexe, la présence d'autres substances étrangères, et la nature des gaz en contact avec la solution.

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'influence de la vitesse, du mode d'agitation et de la géométrie du montage nous a montré que les étapes de diffusion sont limitantes. La comparaison de la loi cinétique dérivant du modèle de transfert externe avec les résultats expérimentaux montre que la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif est contrôlée par un régime mixte de réaction de transfert de matière de l'intérieur de la solution vers la surface externe du grain et de diffusion-adsorption dans les pores.

## **ANNEXES**

## ANNEXE CHAPITRE II

### THERMODESORPTION

La thermodésorption (TD) est une technique qui permet d'étudier les espèces adsorbées à la surface d'un solide .

La désorption d'un gaz peut être schématisée par l'équation suivante :



En appliquant la théorie du complexe activé d'EYRING [103], on peut donner l'expression théorique de la vitesse de désorption :

$$v_{\text{des}} = - \frac{d\ll G-s \gg}{dt} = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot \ll G-s \gg |^n$$

$n$  : représente l'ordre de la réaction

$k_d^0$  : facteur de fréquence

$$k_d^0 = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)$$

$k$ ,  $h$  sont respectivement les constantes de BOLTZMAN et DE PLANK,  $E_d$  et  $\Delta S^*$  représentent l'énergie d'activation et la variation d'entropie du gaz G entre sa position à l'état adsorbé et sa position à l'état activé (figure A II-1 ).

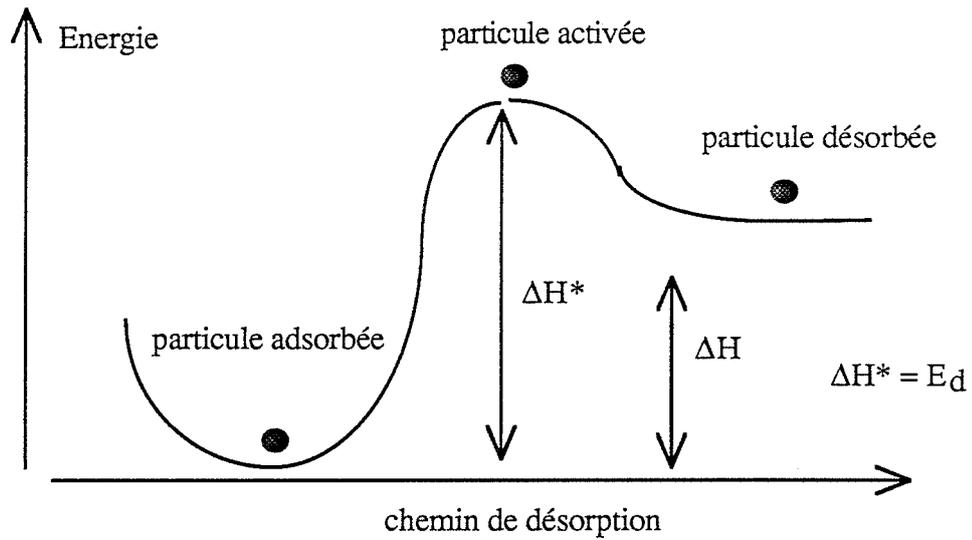


Figure A.II.1

Toutes nos expériences de TD ont été réalisées en programmation linéaire de température :

$$T = T_0 + \gamma t$$

$T_0$  : température initiale de l'échantillon

$\gamma$  : la vitesse de chauffage

On peut donc exprimer  $v_{des}$  par :

$$-\frac{d\langle\langle G-s \rangle\rangle}{dT} = -\frac{d\langle\langle G-s \rangle\rangle}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

Soit :

$$-\frac{d\langle\langle G-s \rangle\rangle}{dT} = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{d\langle\langle G-s \rangle\rangle}{dt}$$

Nous pouvons remarquer que  $k_d^0 \cdot \exp(-E_d/RT)$  est un terme qui augmente avec la température, et la quantité  $\langle\langle G-s \rangle\rangle$  fixée à la surface diminue avec  $T$  du fait que le  $\Delta H$  de désorption est négatif

La vitesse peut donc être considérée comme le produit de deux termes qui varient en sens inverse avec  $T$ , et qu'elle passe par un maximum pour une température maximale  $T_M$

On aura :

$$\left. \frac{dv_{des}}{dT} \right)_{T_M} = 0$$

Les résultats qui suivent reposent sur une hypothèse simplificatrice fondamentale :

L'énergie d'activation de désorption  $E_d$  et le facteur  $k_d$  ne dépendent ni de la température ni du degré de recouvrement de la surface [104].

Soit  $E_d = \text{constante}$ , et  $k_d = \text{constante}$

En posant  $|\ll G - s \gg| = X$

$$\frac{dv_{des}}{dT} = k_d^0 X^2 \frac{E_d}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) + k_d^0 \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) 2X \frac{dX}{dT} \quad \text{si } n = 2$$

$$\text{avec } \frac{dX}{dT} = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} = -v_{des} \frac{1}{\gamma}$$

soit :

$$\frac{dv_{des}}{dT} = k_d^0 X^2 \frac{E_d}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) - 2 X^3 k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \frac{1}{\gamma}$$

La dérivée s'annule pour  $T = T_M$  et pour  $X = X_M$ , soit :

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = 2 X_M \frac{k_d^0}{\gamma} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_M}\right)$$

REDHEAD a estimé la valeur de la concentration  $X_M$  à partir de la concentration initiale  $X_0$  :

$$X_M = X_0/2$$

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = X_0 \frac{k_d}{\gamma} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_M}\right)$$

Cette relation, nommée relation de REDHEAD permet de relier les paramètres cinétiques recherchés avec la température  $T_M$  du maximum du pic de TD.

## ANNEXE CHAPITRE III

### CARACTERISTIQUES TECHNIQUES DES CHARBONS ACTIFS COMMERCIALISES

#### CHARBON ACTIF MERCK

Spécification	
Matières solubles	
.....	
dans l'acide nitrique	< 5 %
dans l'eau	< 2 %
Composés cyanés ( CN )	conforme
Métaux lourds ( en Pb )	< 0,01 %
Arsenic ( As )	< 0,0005 %
Plomb ( Pb )	< 0,005 %
Fer ( Fe )	< 0,05 %
Zin ( Zn )	< 0,15 %
Composés aromatiques polycycliques	conforme
Produits de goudron	conforme
absorption de n-hexane	> 30 %
Résidu de calcination ( 600 °C )	< 5 %
Volume apparent	env 400 g / l
Perte à la dessiccation ( 120 °C )	< 10 %

CHARBON ACTIF NORIT RO 3515

bulk density	0,45 g/cm <sup>3</sup>
Moisture (as packed)	2 %
Particule diameter	1,4 mm
Average particule lenght	3,5 mm
Total internal surface (B.E.T)	1000 m <sup>2</sup> /g
Carbon tetrachloride-activity (ASTM)	60 %
K-value (equilibrium gold loading at 1g/t)	45 kg/t
Ash content	9 %
Hardness (ASTM)	97 %

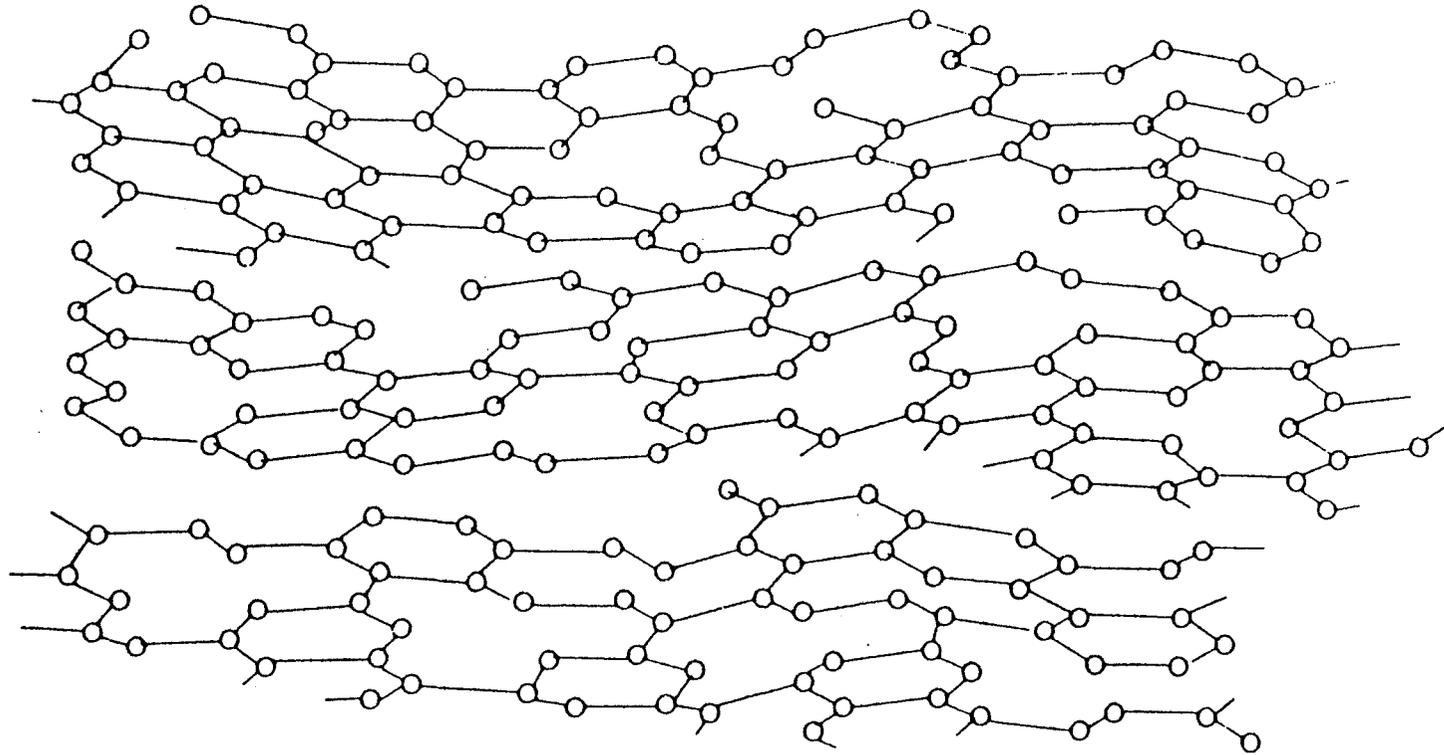


Schéma A.III.1 : Représentation schématique de la structure du charbon actif  
(d'après BOCKRIS [105])

Tableau A III.1 : Valeurs d'adsorption-désorption données par un appareil CARLO ERBA .Adsorbat : azote à 77°K. Charbon actif MERCK

VALEURS D'ADSORPTION					
P.ADS (Torr)	P/PO ADS	VI (CM3)	V.ADS(CM3/G)	T(A)	P/(PO-P)Va/g
0.0	0.0000	3.97	69.62	3.3	0.000000000
0.2	0.0003	7.94	138.65	3.6	0.000001939
3.2	0.0043	11.91	199.43	4.2	0.000021657
15.7	0.0211	15.87	232.21	4.7	0.000092821
32.6	0.0438	19.84	252.02	5.0	0.000181804
51.4	0.0691	23.81	266.23	5.3	0.000278712
71.3	0.0958	27.78	277.20	5.5	0.000382303
92.2	0.1239	31.75	285.22	5.8	0.000495867
113.6	0.1527	35.72	291.77	6.0	0.000617520
135.5	0.1821	39.68	296.84	6.2	0.000750029
157.5	0.2117	43.65	301.62	6.3	0.000890169
179.8	0.2416	47.62	305.52	6.5	0.001042897
202.1	0.2716	51.59	309.41	6.7	0.001205111
224.6	0.3018	55.56	312.72	6.9	0.001382513
247.0	0.3319	59.53	316.32	7.1	0.001570821
269.4	0.3620	63.49	319.92	7.3	0.001773931
291.8	0.3922	67.46	323.52	7.5	0.001994147
314.7	0.4229	71.43	325.65	7.7	
337.1	0.4530	75.40	329.25	7.9	
359.5	0.4831	79.37	332.85	8.2	
381.9	0.5132	83.34	336.45	8.4	
404.2	0.5432	87.31	340.34	8.7	
426.6	0.5733	91.27	343.94	8.9	
448.8	0.6031	95.24	348.13	9.2	
470.8	0.6327	99.21	352.91	9.5	
493.3	0.6629	103.18	356.22	9.9	
515.3	0.6925	107.15	361.00	10.3	
537.3	0.7221	111.12	365.78	10.7	
559.1	0.7514	115.08	371.14	11.2	
580.8	0.7805	119.05	376.81	11.7	
602.6	0.8098	123.02	382.18	12.4	
623.0	0.8373	126.99	391.67	13.1	
644.8	0.8666	130.96	397.04	14.1	
665.6	0.8945	134.93	405.36	15.3	
686.1	0.9221	138.89	414.56	17.0	
705.4	0.9480	142.86	427.29	19.5	
723.6	0.9724	146.83	443.27	24.2	
736.9	0.9903	150.80	473.69	34.5	
742.1	0.9973	154.77	527.99	52.9	
744.0	0.9999	158.74	592.01	143.6	
744.4	1.0004	162.71	660.45	341.1	
744.1	1.0000	166.67	730.96	341.1	

VALEURS DESORPTION

P DES (Torr)	P/PO ADS	V. DES (CM3)	T (A)	RAYON (A)	Dv/Dr
743.7	0.9995	605.49	90.43	300.00	0.0000
736.2	0.9894	502.23	33.40	300.00	2.6521
712.4	0.9574	451.06	20.90	239.80	0.6901
681.6	0.9160	425.77	16.55	125.17	0.9432
648.7	0.8718	412.27	14.26	83.71	1.0469
617.1	0.8293	400.32	12.85	63.78	1.5647
586.7	0.7885	390.00	11.87	51.97	2.0109
557.1	0.7487	382.38	11.12	44.04	2.0973
528.8	0.7107	375.74	10.52	38.42	2.4522
501.9	0.6745	369.55	10.03	34.23	2.9331
476.2	0.6400	364.21	9.62	30.97	3.1412
451.5	0.6068	360.12	9.27	28.34	2.9711
428.3	0.5756	355.56	8.96	26.22	3.8932
405.8	0.5454	352.77	8.69	24.41	2.8622
384.8	0.5171	349.14	8.45	22.90	4.3685
365.0	0.4905	345.34	8.23	21.61	5.2760
346.3	0.4654	341.48	8.04	20.50	6.2127
328.9	0.4420	336.76	7.87	19.54	8.3400
311.9	0.4192	333.75	7.70	18.66	5.9627
295.8	0.3975	330.83	7.55	17.88	6.4303
280.5	0.3770	328.16	7.41	17.18	6.4321
265.8	0.3572	326.22	7.28	16.54	5.2247
252.1	0.3388	323.67	7.16	15.97	7.4207
238.9	0.3211	321.89	7.05	15.43	5.6474
226.4	0.3043	320.18	6.94	14.95	5.9376
214.6	0.2884	318.41	6.84	14.50	6.7401
203.6	0.2736	316.16	6.74	14.10	9.1179
193.0	0.2594	314.54	6.65	13.72	7.0420
182.9	0.2458	313.16	6.57	13.36	6.5970
173.6	0.2333	311.01	6.49	13.04	10.6745
164.5	0.2211	309.82	6.41	12.72	6.4798
156.1	0.2098	307.99	6.34	12.44	10.3786
148.0	0.1989	306.66	6.27	12.17	8.3335
140.6	0.1890	304.53	6.20	11.92	13.8073
133.4	0.1793	303.03	6.14	11.68	10.4390
126.7	0.1703	301.21	6.08	11.46	13.3802
120.3	0.1617	299.58	6.02	11.25	12.4565
114.2	0.1535	298.11	5.96	11.05	12.0397
108.5	0.1458	296.44	5.91	10.86	14.4693
103.1	0.1386	294.80	5.86	10.68	14.9328
98.0	0.1317	293.14	5.81	10.51	15.9282
93.2	0.1253	291.42	5.76	10.35	17.1748
88.6	0.1191	289.89	5.72	10.19	16.1849
84.3	0.1133	288.20	5.67	10.05	18.9620
80.3	0.1079	286.32	5.63	9.91	21.5915
76.4	0.1027	284.80	5.59	9.78	18.1074
72.7	0.0977	283.33	5.55	9.65	18.9599
69.3	0.0931	281.55	5.51	9.53	24.0343
66.1	0.0888	279.72	5.48	9.41	25.1187
63.0	0.0847	278.13	5.44	9.30	22.3388
60.0	0.0806	276.76	5.40	9.19	21.1540
57.3	0.0770	274.96	5.37	9.09	27.2893
54.6	0.0734	273.62	5.34	8.99	22.5206
52.2	0.0702	271.80	5.31	8.90	30.0499
49.8	0.0669	270.39	5.28	8.80	25.0028
47.6	0.0640	268.77	5.25	8.71	29.7174
45.5	0.0611	267.21	5.22	8.63	29.5041
43.5	0.0585	265.70	5.19	8.55	29.6423
41.6	0.0559	264.22	5.17	8.47	30.1697
39.8	0.0535	262.74	5.14	8.39	31.1444
38.1	0.0512	261.27	5.11	8.32	30.6985
36.4	0.0489	260.08	5.09	8.25	27.4674
34.9	0.0469	258.56	5.06	8.18	34.5572
33.4	0.0449	257.29	5.04	8.11	32.5902
32.1	0.0431	255.65	5.02	8.05	41.3191
30.8	0.0414	254.24	5.00	7.99	35.0487
29.5	0.0396	253.05	4.98	7.93	31.4186
28.3	0.0380	251.77	4.95	7.87	0.5239

Tableau A III.2 : Valeurs d'adsorption-désorption données par un appareil CARLO ERBA .Adsorbat : azote à 77°K. Charbon actif NORIT

VALEURS D'ADSORPTION					
P.ADS (Torr)	P/PO ADS	VI (CM3)	V.ADS(CM3/G)	T(A)	P/(P0-P)Va/g
0.0	0.0000	3.97	87.41	3.3	0.000000000
0.0	0.0000	7.94	174.82	3.3	0.000000000
7.0	0.0096	11.91	236.33	4.4	0.000040816
24.4	0.0333	15.87	259.35	4.9	0.000132827
45.1	0.0616	19.84	270.16	5.2	0.000242783
67.2	0.0917	23.81	275.79	5.5	0.000366135
89.7	0.1224	27.78	279.94	5.7	0.000498328
112.4	0.1534	31.75	283.35	6.0	0.000639499
135.5	0.1849	35.72	285.28	6.2	0.000795330
158.6	0.2165	39.68	287.21	6.4	0.000961868
181.5	0.2477	43.65	289.88	6.6	0.001135922
204.3	0.2788	47.62	292.92	6.8	0.001319945
227.5	0.3105	51.59	294.48	7.0	0.001529192
250.3	0.3416	55.56	297.52	7.2	0.001743962
273.4	0.3731	59.53	299.45	7.4	0.001987823
296.1	0.4041	63.49	302.86	7.6	
319.2	0.4356	67.46	304.79	7.8	
341.7	0.4664	71.43	308.94	8.0	
364.8	0.4979	75.40	310.87	8.3	
387.4	0.5287	79.37	314.65	8.5	
410.4	0.5601	83.34	316.95	8.8	
432.9	0.5908	87.31	321.10	9.1	
455.9	0.6222	91.27	323.40	9.4	
477.9	0.6522	95.24	329.40	9.8	
500.2	0.6827	99.21	334.29	10.1	
523.0	0.7138	103.18	337.33	10.6	
545.4	0.7444	107.15	341.85	11.0	
567.4	0.7744	111.12	347.85	11.6	
590.0	0.8052	115.08	351.63	12.2	
612.4	0.8358	119.05	356.15	13.0	
634.5	0.8660	123.02	361.78	14.0	
656.8	0.8964	126.99	366.67	15.4	
678.0	0.9253	130.96	375.63	17.2	
700.2	0.9556	134.93	380.89	20.6	
721.4	0.9846	138.89	389.85	29.5	
730.4	0.9969	142.86	443.96	50.2	
731.4	0.9982	146.83	527.67	60.7	
732.1	0.9992	150.80	612.49	78.6	
732.7	1.0000	154.77	697.68	341.1	
732.7	1.0000	158.74	785.09	341.1	

VALEURS DESCRIPTION

P DES (Torr)	P/PO ADS	V. DES (CM3)	T (A)	RAYON (A)	Dv/Dr
732.3	0.9995	629.79	89.96	300.00	0.0000
730.0	0.9963	482.02	47.58	300.00	0.0000
709.6	0.9685	405.59	23.15	300.00	0.6981
673.9	0.9197	393.42	16.81	130.73	0.3997
638.7	0.8717	386.94	14.25	83.66	0.4826
605.8	0.8268	378.99	12.79	62.89	1.0167
574.0	0.7834	373.78	11.77	50.81	1.0256
543.7	0.7420	369.50	11.00	42.95	1.2224
515.6	0.7037	363.10	10.42	37.54	2.3921
488.2	0.6663	359.97	9.93	33.40	1.5381
462.7	0.6315	355.28	9.53	30.26	2.8667
438.3	0.5982	351.73	9.18	27.73	2.6262
415.0	0.5664	349.11	8.88	25.64	2.3537
393.1	0.5365	345.99	8.61	23.92	3.5847
374.1	0.5106	338.21	8.39	22.57	13.0549
356.2	0.4861	326.19	8.20	21.41	15.0718
339.0	0.4627	317.26	8.02	20.38	14.6960
322.1	0.4396	310.84	7.85	19.45	11.2407
305.1	0.4164	308.43	7.68	18.56	4.7699
289.1	0.3946	305.74	7.53	17.78	5.8325
273.7	0.3735	304.13	7.39	17.07	3.8450
259.0	0.3535	303.08	7.26	16.42	2.8383
245.4	0.3349	300.87	7.14	15.85	6.3836
232.2	0.3169	300.00	7.02	15.31	2.7727
219.9	0.3001	298.44	6.91	14.83	5.4665
208.3	0.2843	296.77	6.81	14.39	6.2061
197.1	0.2690	296.02	6.71	13.97	3.0485
186.6	0.2547	294.93	6.62	13.59	4.7475
176.6	0.2410	294.12	6.54	13.24	3.8094
167.3	0.2283	292.72	6.46	12.91	6.9623
158.3	0.2161	292.13	6.38	12.60	3.1517
149.9	0.2046	291.13	6.30	12.31	5.7365
141.9	0.1937	290.35	6.23	12.04	4.6757
134.3	0.1833	289.72	6.16	11.78	4.0716
127.2	0.1736	288.76	6.10	11.54	6.5967
120.5	0.1645	287.76	6.04	11.32	7.2388
114.1	0.1557	287.01	5.98	11.10	5.6222
108.0	0.1474	286.46	5.92	10.90	4.3417
102.2	0.1395	286.05	5.87	10.70	3.5317
96.8	0.1321	285.31	5.81	10.52	6.6058
91.7	0.1252	284.55	5.76	10.35	7.1363
86.9	0.1186	283.70	5.71	10.18	8.1917
82.3	0.1123	283.11	5.67	10.02	6.1582
78.0	0.1065	282.32	5.62	9.87	8.4173
73.9	0.1009	281.67	5.58	9.73	7.4052
70.1	0.0957	280.72	5.53	9.59	10.9382
66.4	0.0906	280.20	5.49	9.46	6.5057
63.0	0.0860	279.29	5.45	9.34	11.7848
59.8	0.0816	278.33	5.41	9.22	12.7111
56.7	0.0774	277.67	5.38	9.10	9.2854
53.8	0.0734	276.88	5.34	8.99	11.5634
51.1	0.0697	275.93	5.30	8.88	14.2286
48.5	0.0662	275.17	5.27	8.78	11.6788
46.0	0.0628	274.57	5.24	8.68	10.2044
43.8	0.0598	273.33	5.21	8.59	20.7430
41.6	0.0568	272.57	5.17	8.50	13.1844
39.5	0.0539	271.88	5.14	8.41	12.8037
37.6	0.0513	270.87	5.12	8.32	18.6448
35.7	0.0487	270.25	5.09	8.24	12.2566
34.0	0.0464	269.27	5.06	8.16	20.5960
32.4	0.0442	268.25	5.03	8.09	22.1179
30.9	0.0422	267.19	5.01	8.02	22.6852
29.4	0.0401	266.44	4.98	7.95	17.8932
28.1	0.0384	265.24	4.96	7.88	0.4908

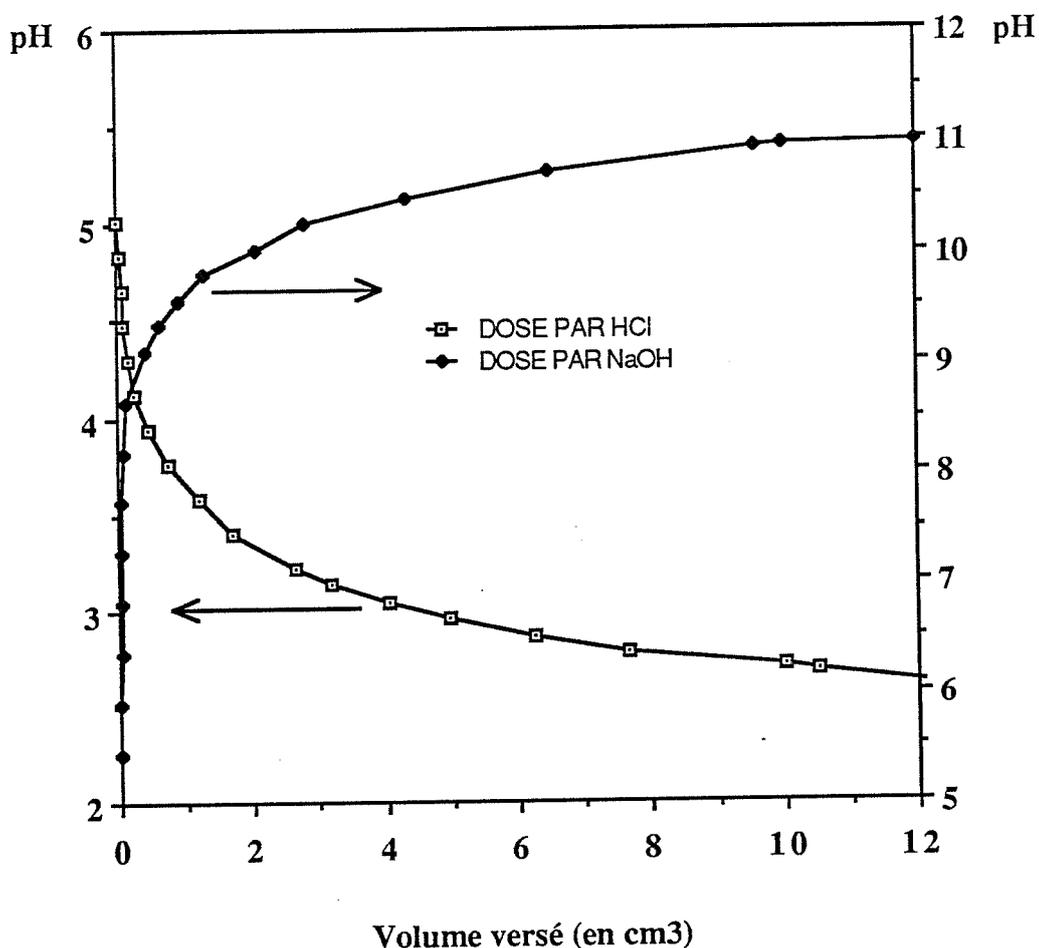


Figure A.III.1 : Titrage acido-basique du charbon actif MERCK par HCl et NaOH à 0,01N

Le dosage acido-basique du charbon actif MERCK avec des solutions à  $10^{-2}$  N en HCl et en NaOH faibles n'a pas permis de mettre en évidence la présence de fonctions acide (réciproquement basiques). Ce charbon présente des propriétés acide, ce qui justifie l'absence de zones de virage très nette.

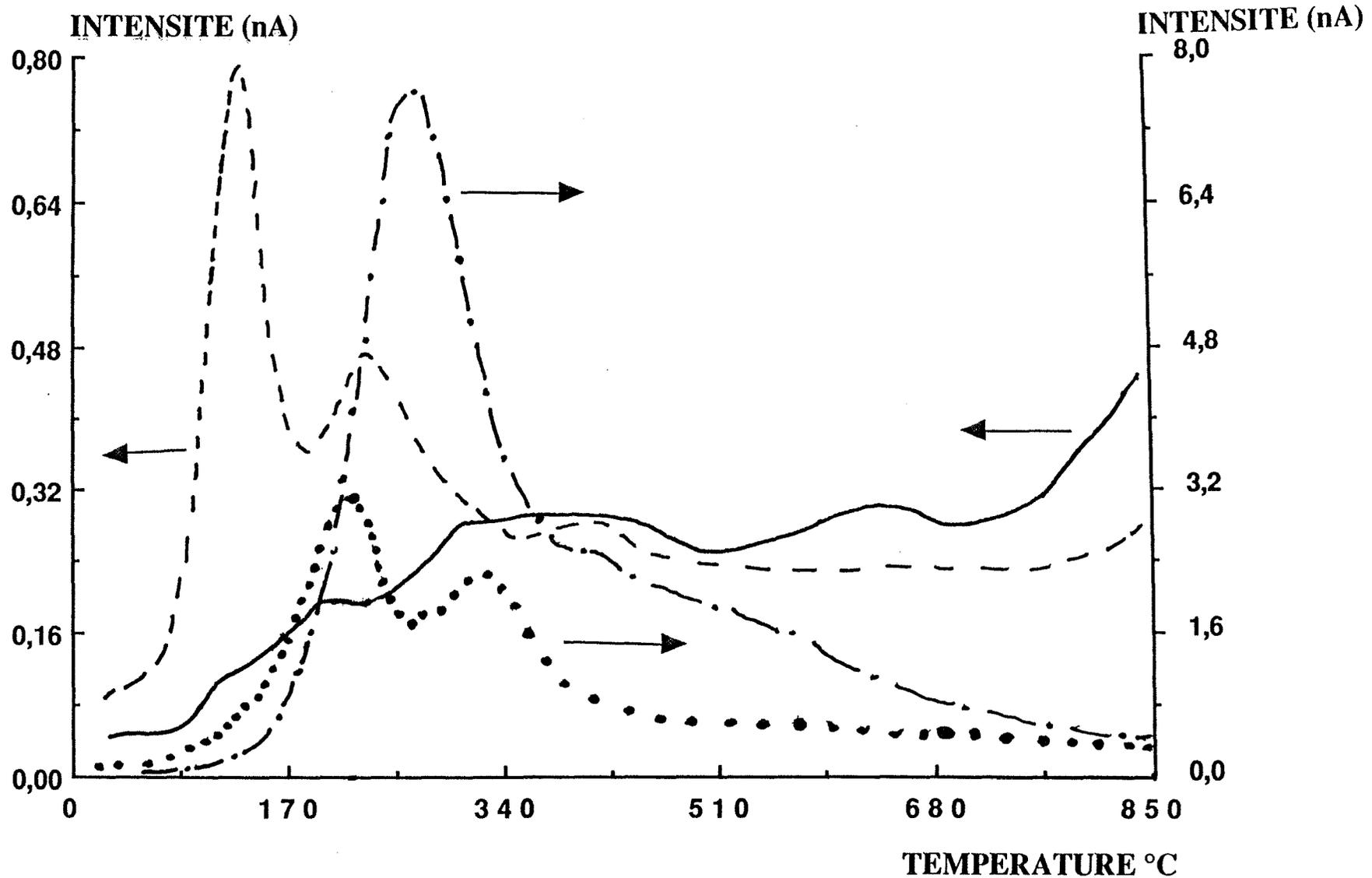


Figure A.III.2 : Spectres de thermodesorption sur charbon actif MERCK après mise en contact avec différentes solutions (pic de  $\text{HCN}^+$   $m/e = 27$ )

— charbon MERCK brut      — eau déminéralisée  
 - · - NaCN  $2 \cdot 10^{-2}$  mol.l $^{-1}$       · · · NaAu(CN) $_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  mol.l $^{-1}$

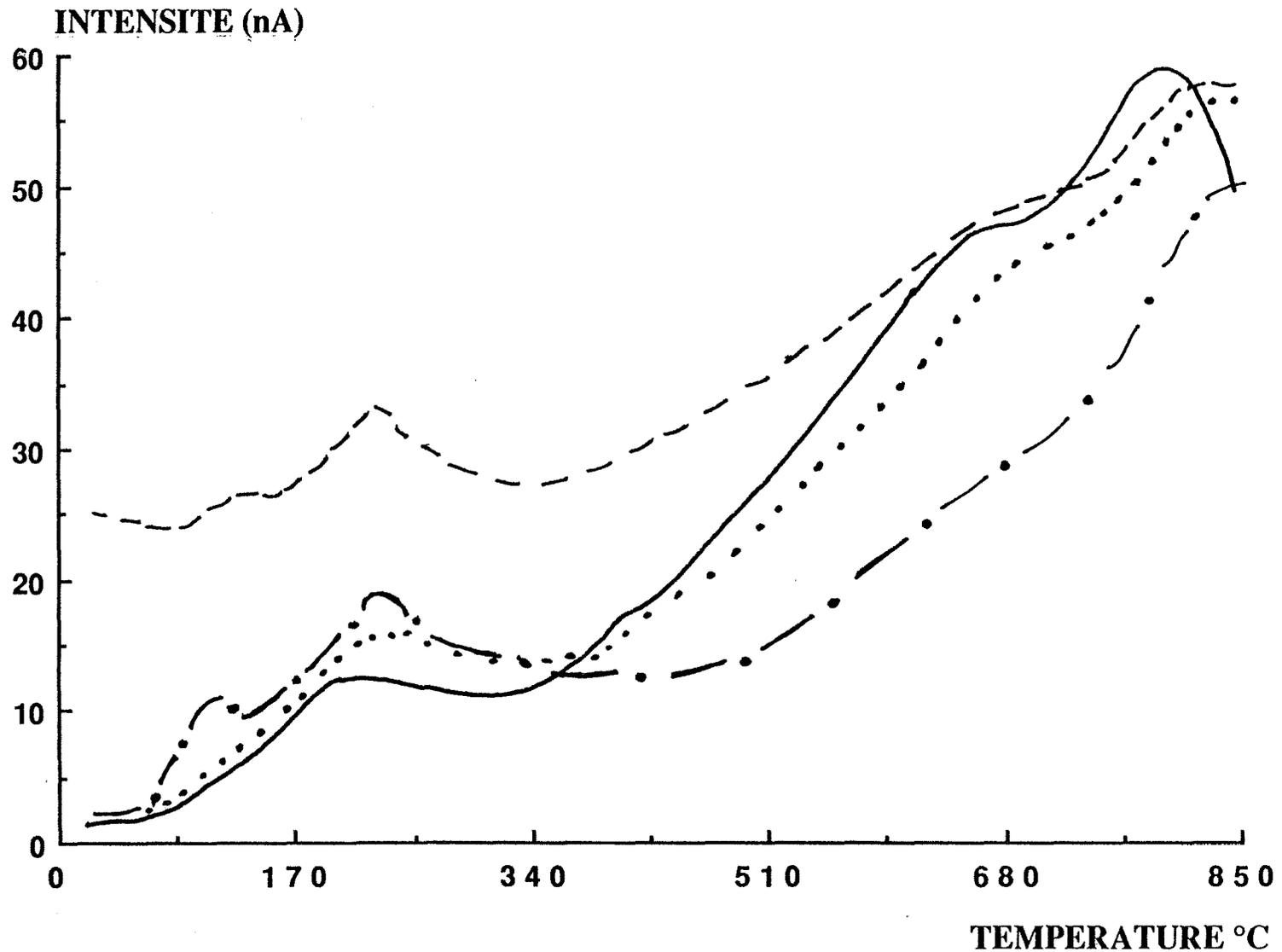


Figure A.III.3 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif MERCK après mise en contact avec différentes solutions (pic de CO<sup>+</sup> m/e = 28)

— charbon MERCK brut      — — — eau déminéralisée  
 — · — NaCN 2.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>      ····· NaAu(CN)<sub>2</sub> 5.10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>

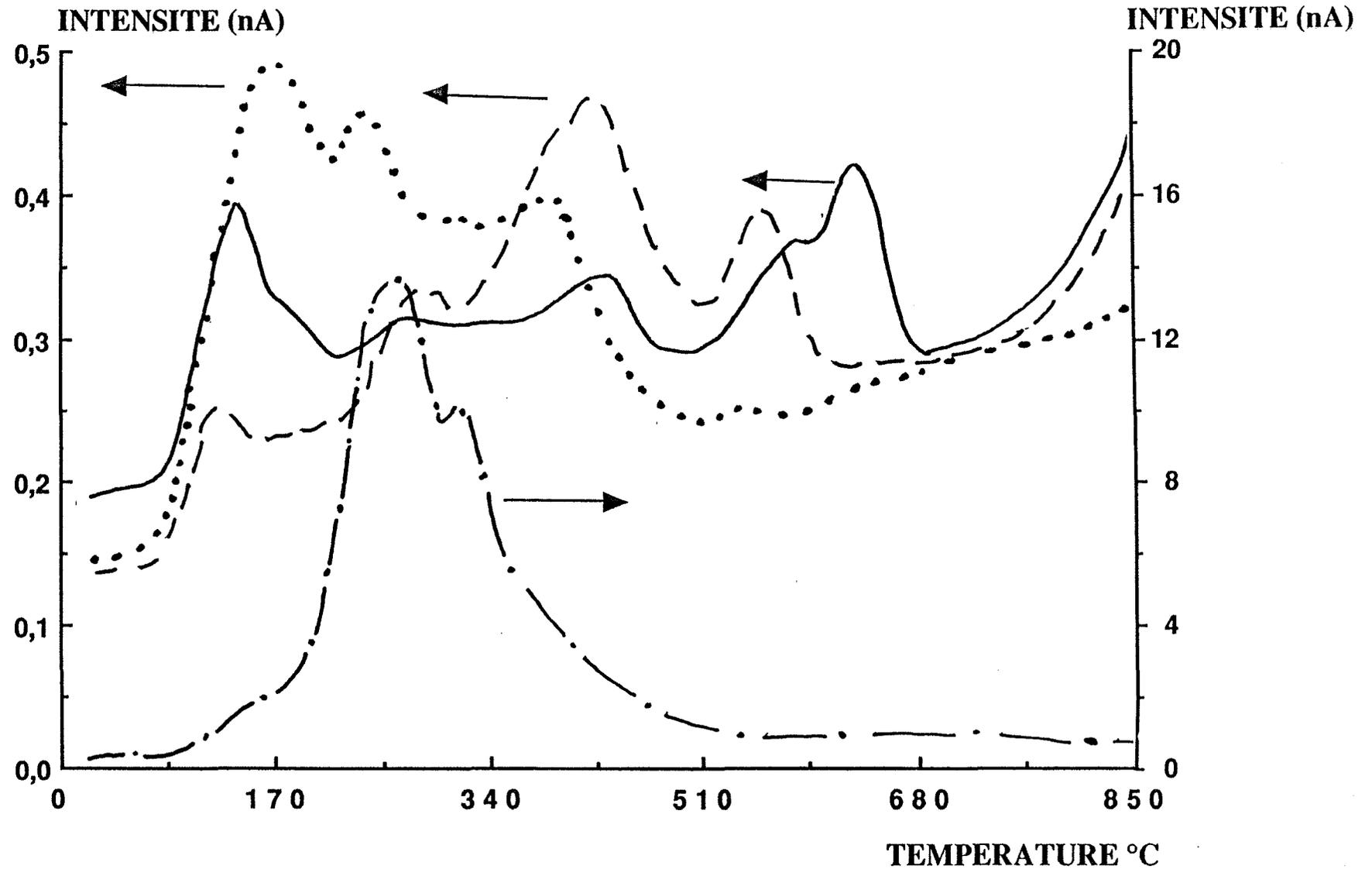


Figure A.III.4 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT après mise en contact avec différentes solutions (pic de HCN<sup>+</sup> m/e = 27)

— charbon NORIT brut      — eau déminéralisée  
 - · - NaCN 2.10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>      · · · · NaAu(CN)<sub>2</sub> 5.10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>

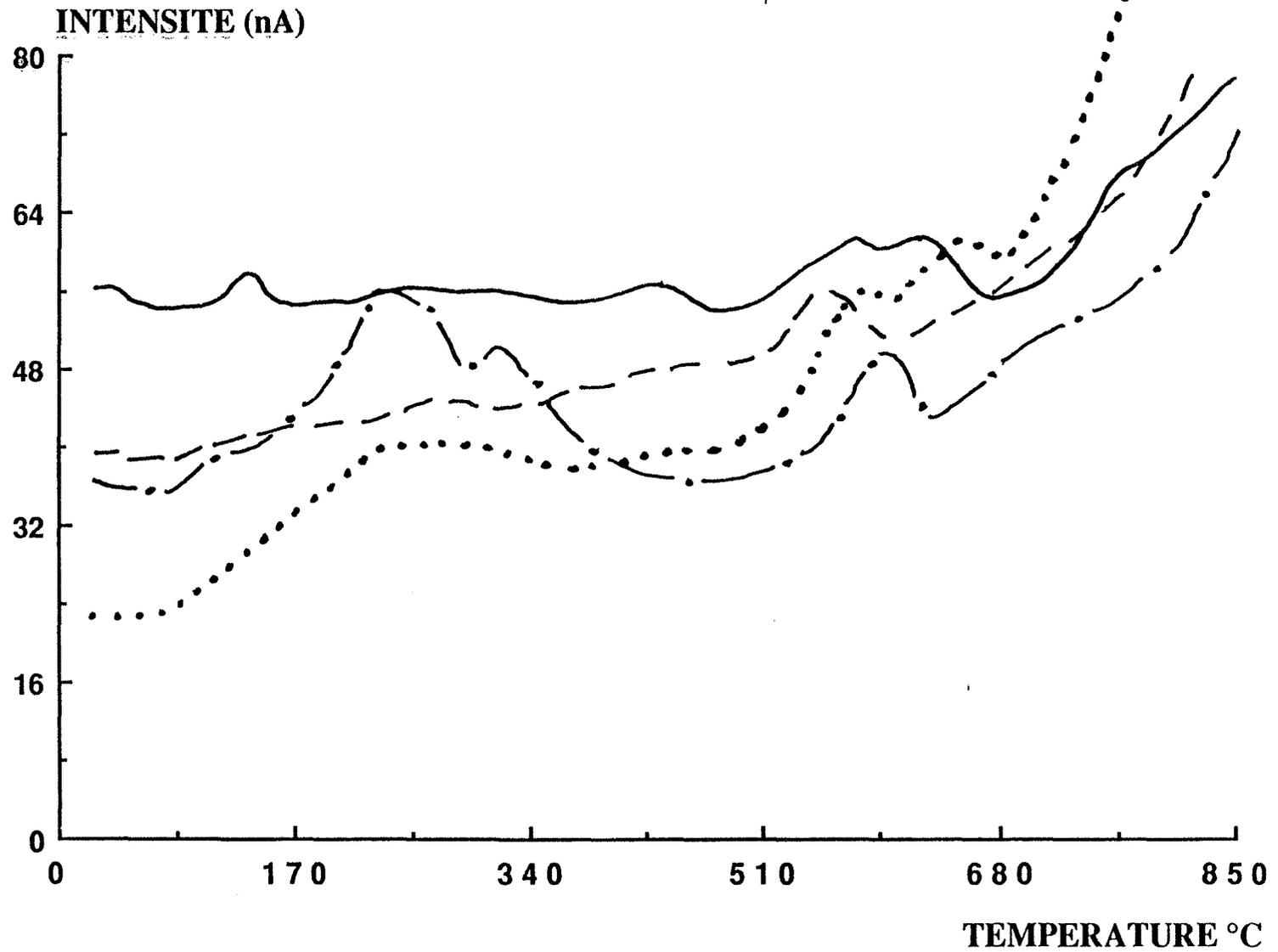


Figure A.III.5 : Spectres de thermodésorption sur charbon actif NORIT après mise en contact avec différentes solutions (pic de  $\text{CO}^+$   $m/e = 28$ )

— charbon NORIT brut      — — eau déminéralisée

— · — NaCN  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$       · · · · NaAu(CN) $_2$   $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

## ANNEXE CHAPITRE V

### SPECTRES DE THERMODESORPTION : INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE

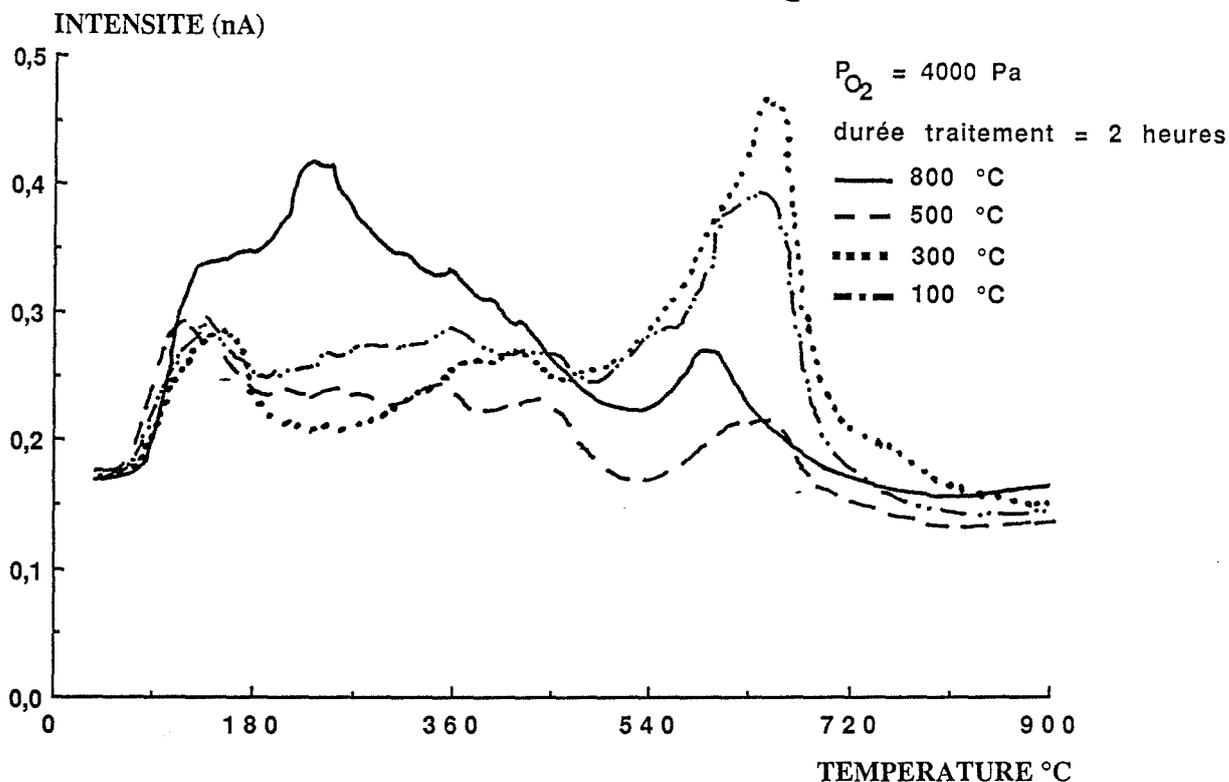


Figure A.V.1 : Influence de la température du traitement du charbon sous oxygène (pic d' $O_2^+$  m/e = 32)

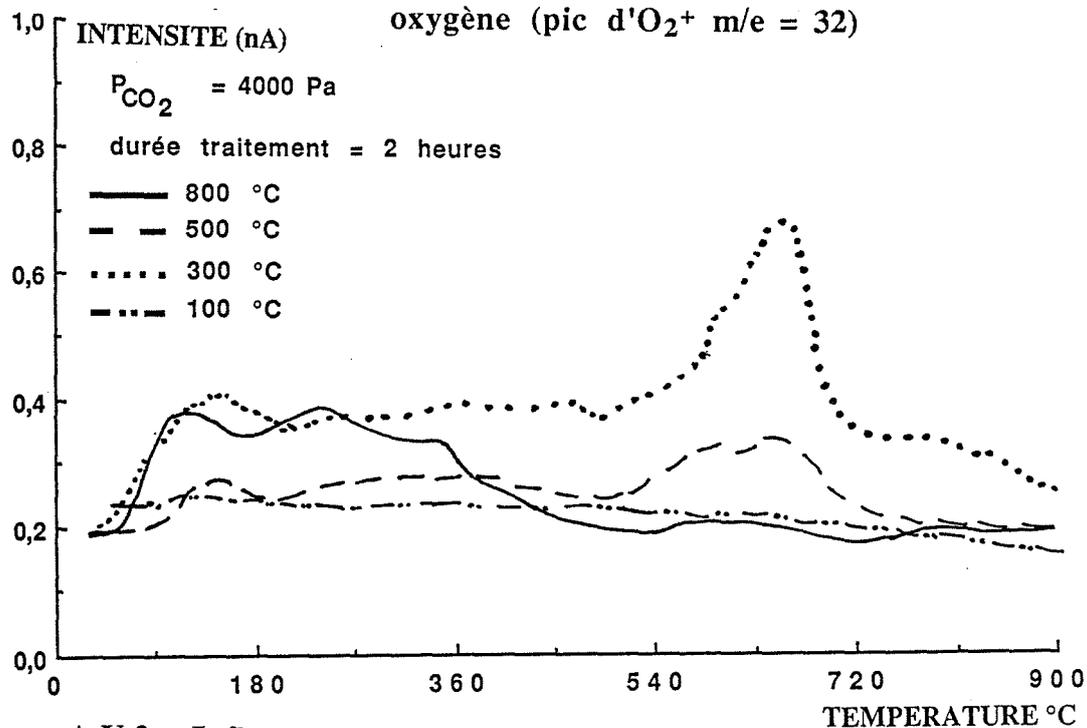


Figure A.V.2 : Influence de la température du traitement du charbon sous  $CO_2$  (pic d' $O_2^+$  m/e = 32)

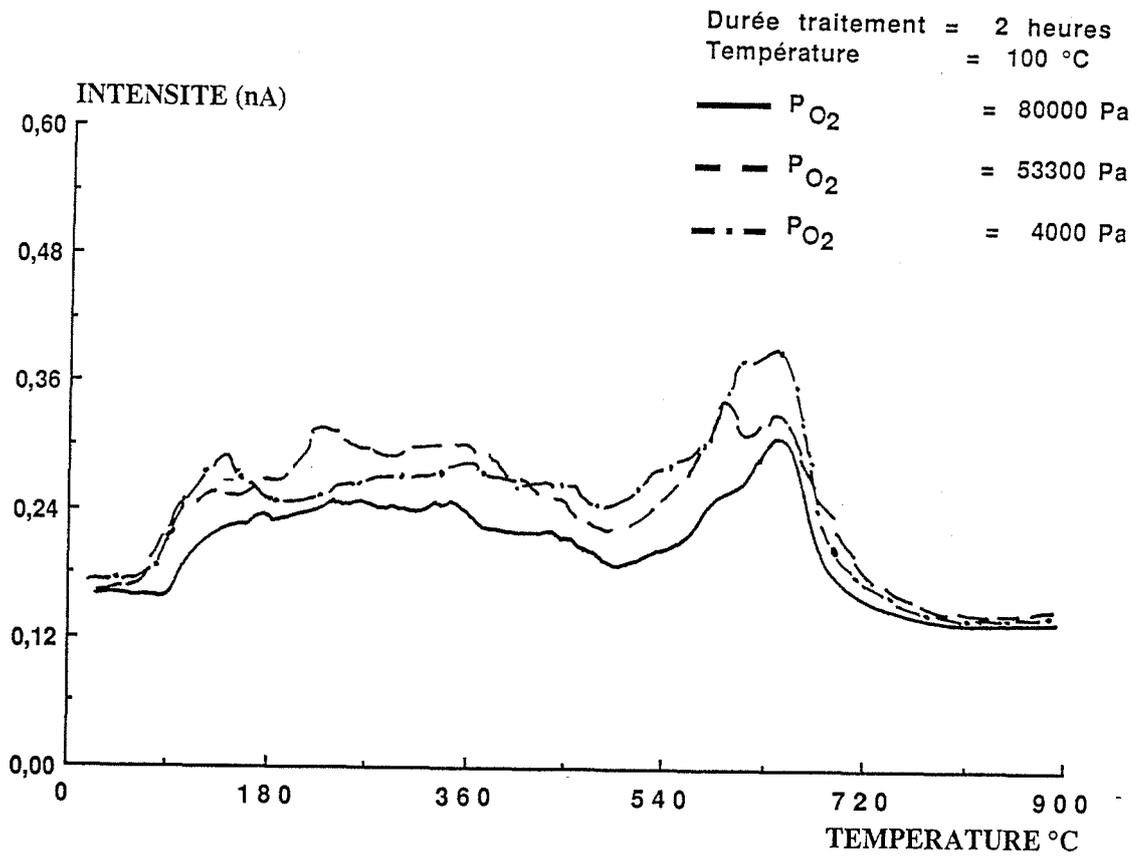


Figure A.V.3 : Influence de la pression d'oxygène  
(pic d' $O_2^+$  m/e = 32)

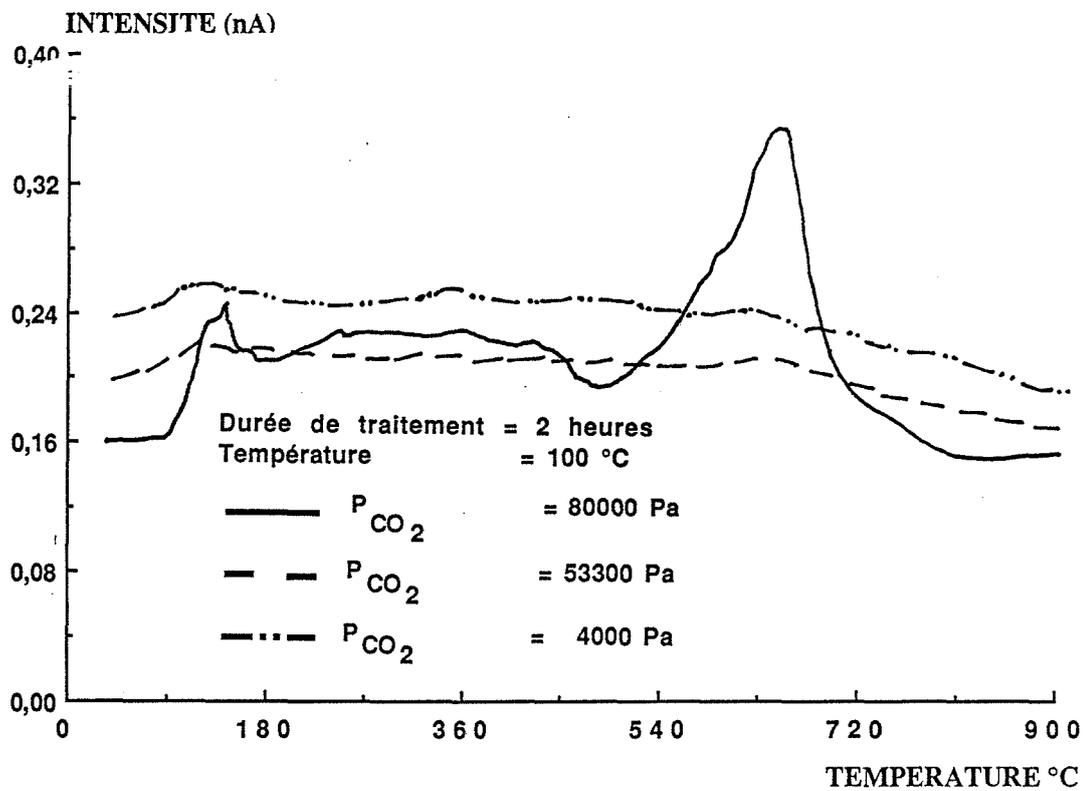


Figure A.V.4 : Influence de la pression de  $CO_2$   
(pic d' $O_2^+$  m/e = 32)

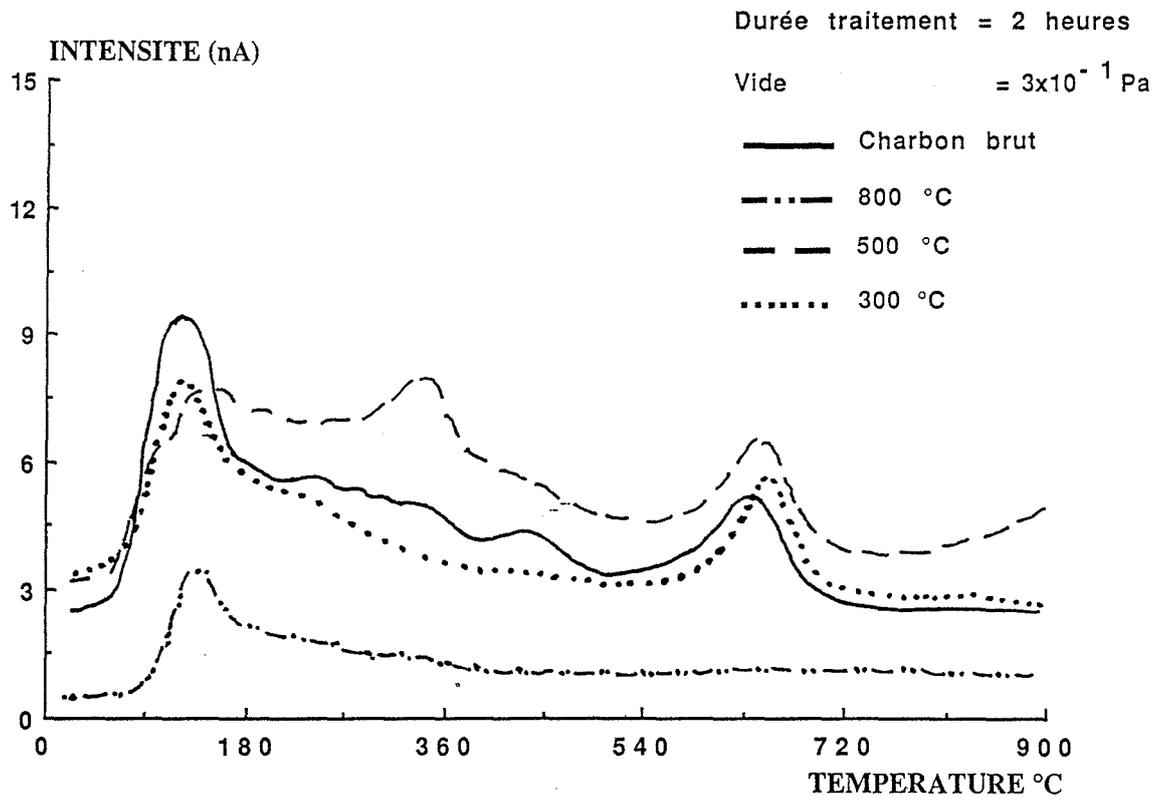


Figure A.V.5 : Influence de la température du traitement du charbon sous vide (pic de  $\text{OH}^+$   $m/e = 17$ )

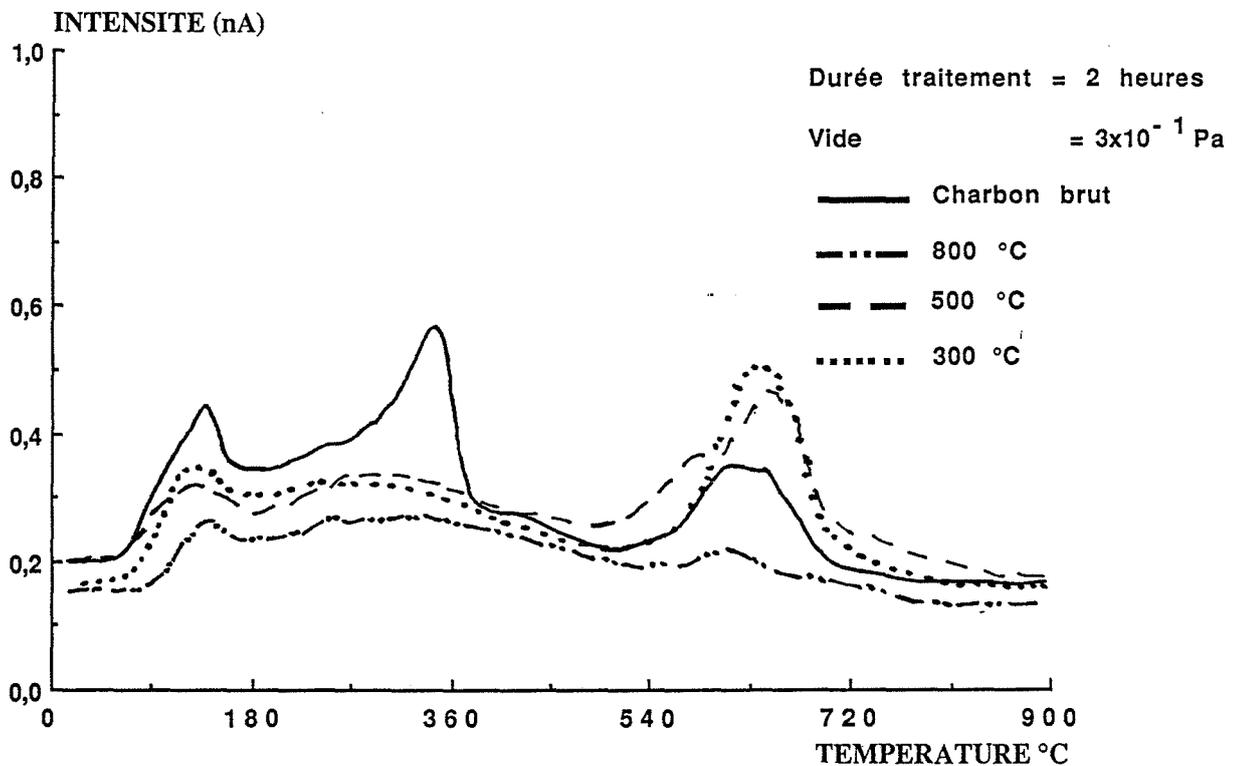


Figure A.V.6 : Influence de la température du traitement du charbon sous vide (pic d' $\text{O}_2^+$   $m/e = 32$ )

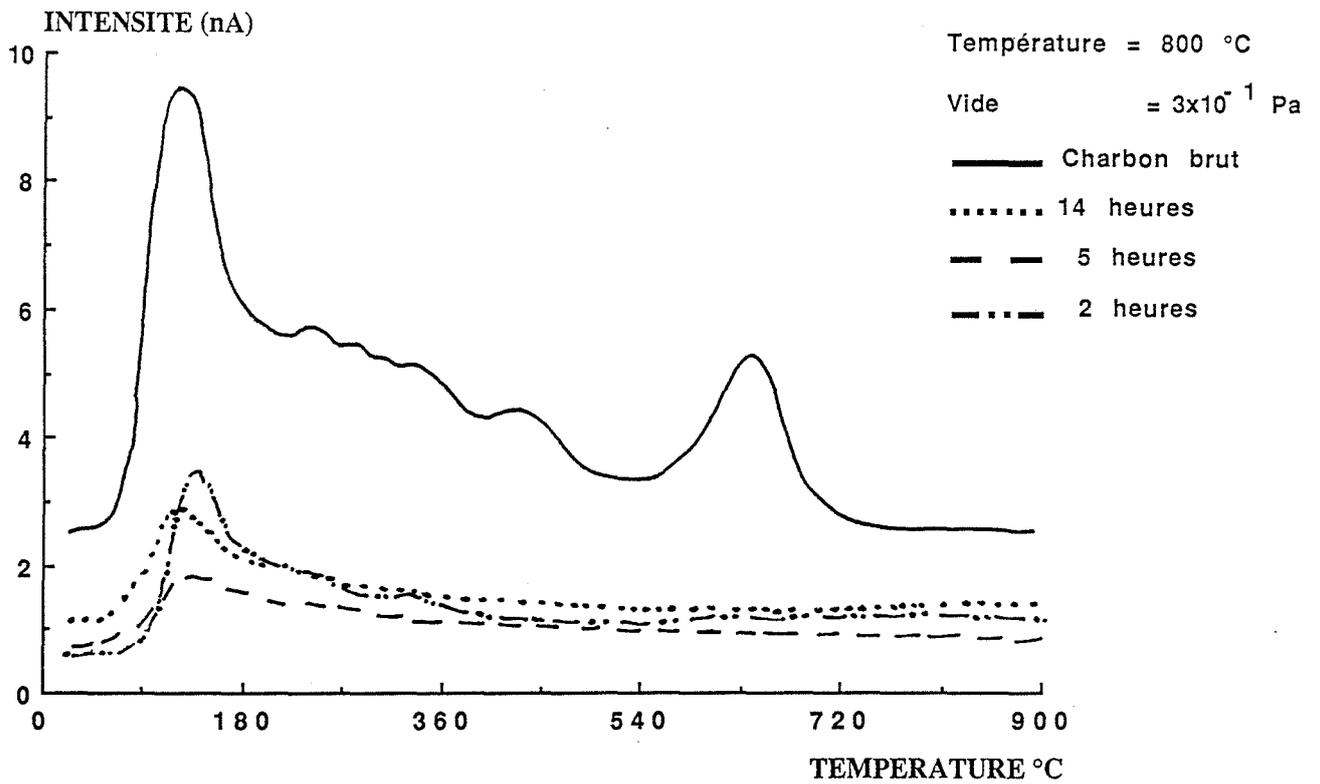


Figure A.V.7 : Influence de la durée de traitement sous vide  
(pic de  $\text{OH}^+$   $m/e = 17$ )

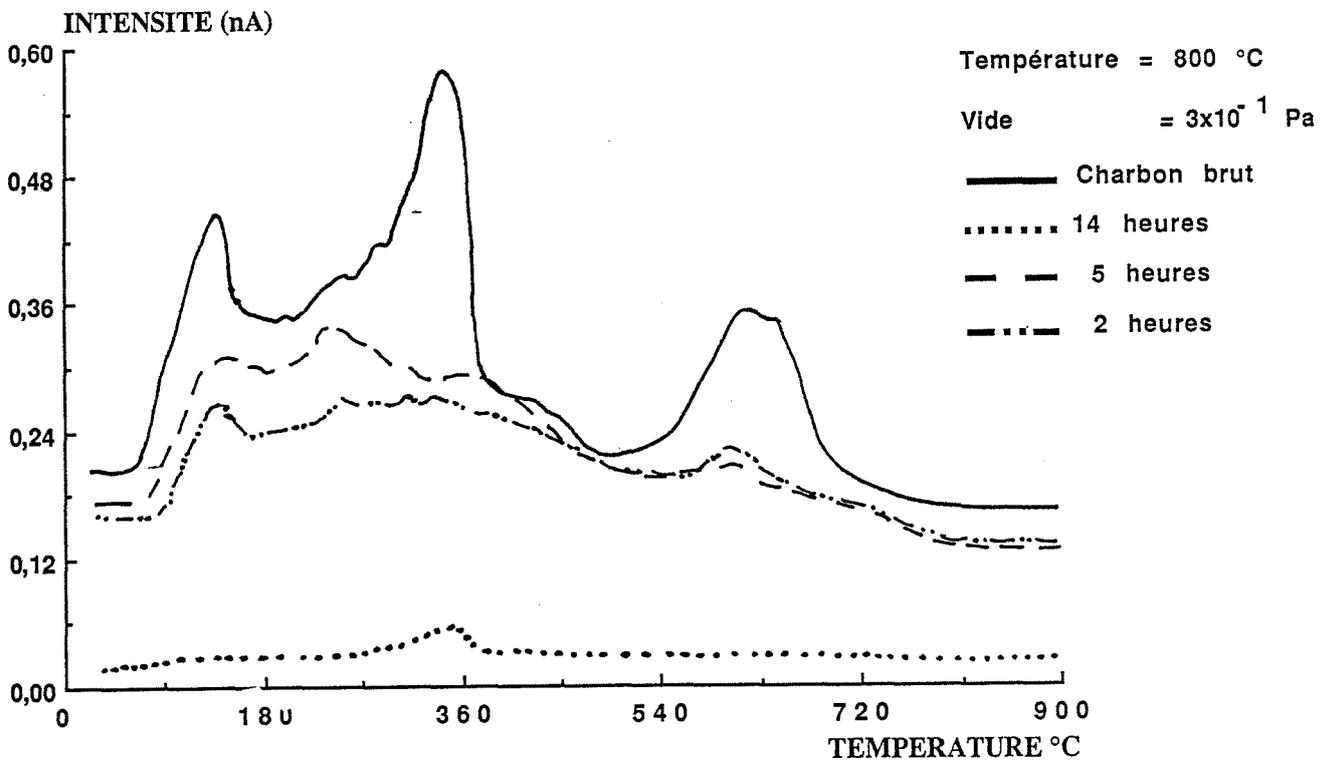


Figure A.V.8 : Influence de la durée de traitement sous vide  
(pic d' $\text{O}_2^+$   $m/e = 32$ )

## ANNEXE CHAPITRE VI

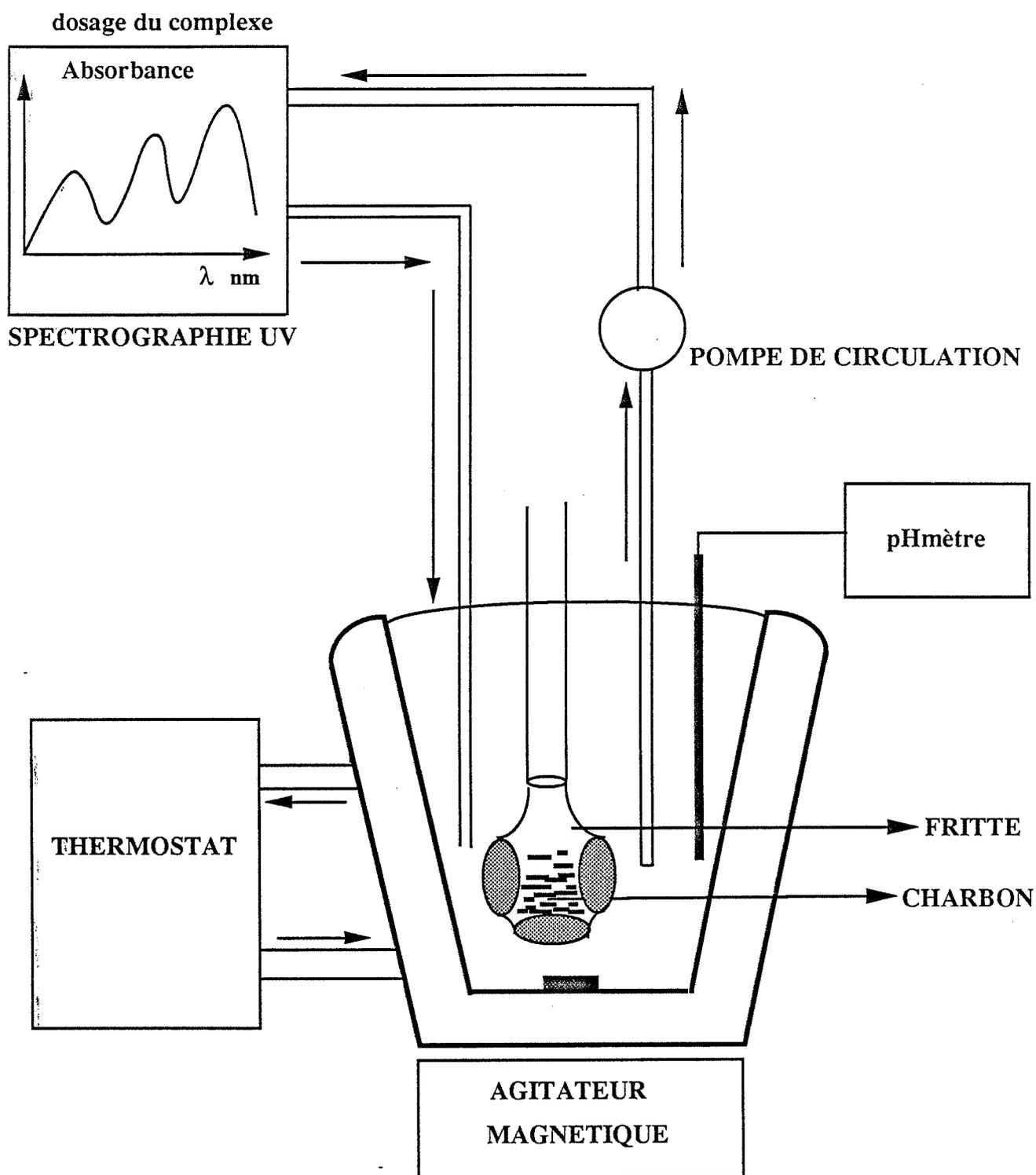


Schéma A VI.1 : Dispositif expérimental avec fritté

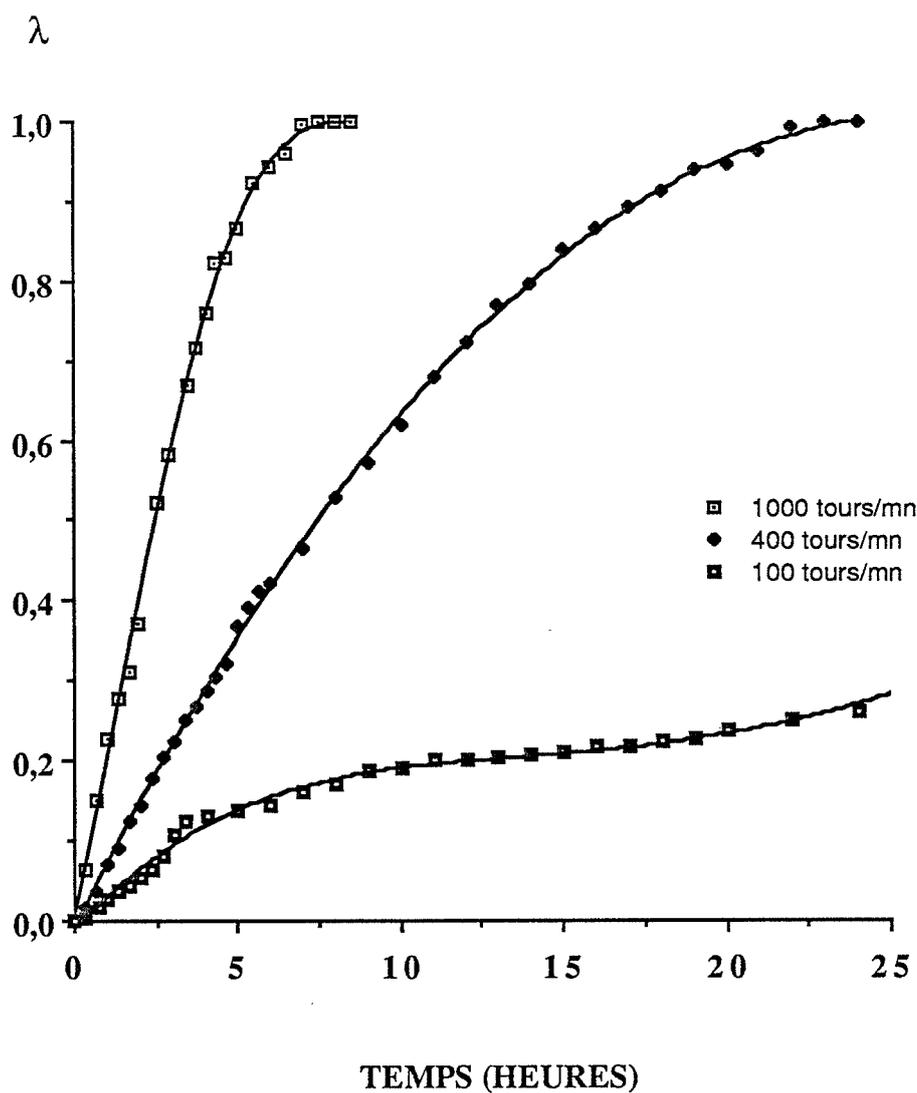


Figure A.VI.1 : Influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate en présence du fritté ; courbes avancement  $\lambda$ -temps  
 ( $R = 5 \text{ g.l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_i \text{ en Au} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 10,4 \pm 0,1$ ,  $\text{pHe} = 8,7 \pm 0,3$ )



## BIBLIOGRAPHIE

1 - M.I. KOROBUSHKIM

Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 192, 1970

2 - N.L. MARKHAM

Econ. Geol, 55, 1960

3 - SCHEELE

in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie  
Tome III, 1957, 653

4- R.W.Mac. ARTHUR, W. FORREST

Brit. Pat. 14.174-1887 et 10.223-1888, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale,  
éditeurs MASSON et cie, Tome III, 1957, 653

5 - P. BLAZY

Metallurgie extractive des non ferreux ed S.I.M, 1979, 80

6 - J. ELSNER

J. prakt. Ch, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie,  
Tome III, 1957, 653

7 - Z. BODLAENDER

Angew. Ch, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie,  
Tome III, 1957, 653

8 - J.P HOARE

The electrochemistry of oxygen. New York. Interscience Publishers, 1968, 129

9 - R.W. ZURILLA and E. YEAGER

Oxygen Electrod Kinetics of Gold Office of Naval Research, U.S.A. Technical report N° 23,  
15 May 1969 in ref [18]

10 - K.J. CATHRO

Proc. Australas. Inst. Min. Metall, 207, 1963, 180

11 - Mc. LAURIN

Chem. News, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie,  
Tome III, 1957, 654

12 - P. PASCAL

Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie, Tome III, 1957, 737

13 - LINDBOM

Acta. Univ. Lundensis, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et  
cie, Tome III, 1957, 738

14 - J. JEWREINOV

J. prakt. Chem, 1844, 32, 242, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs  
MASSON et cie, Tome III, 1957, 738

15 - COMBELL

Chem. News. 96-15-1907, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs  
MASSON et cie, Tome III, 1957, 737

16 - Z. ABEAG

Electroch, 190, 13, 140, in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON  
et cie, Tome III, 1957, 737

17 - J. BRIGANDO and J. JOB.C.R

in : PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, éditeurs MASSON et cie, Tome III, 1957,  
737

18 - N.P. FUNKELSTEIN

Gold Metallurgy in South Africa edited by R.J. ADAMSON, Nov 1972, 284-351

19 - G.J. Mc.DOUGALL. R.D HANCOCK, M.J. NICOL, O.L. WELLINGTON, R.G.  
COPPERTHWAITTE

Journal of South Africa . Inst. Min. Metall, 80, N°9,1980, 344-56

20 - M. GREEN

Trans. Inst. Min. Metall, 23, 1913-1914, 65

- 21 - W.R. FELDMAN  
Trans. Inst. Min. Metal, 24, 1913-1914, 329
- 22 - H.R. ADMONDS  
Trans. Instrn. Min. Metal, 27, 1917-1918, 277
- 23 - A.W. ALLEN  
Metall. Chem. Engeng, 18, 1918, 69
- 24 - L.B. WILLIAMS  
Min. Mag. Lond, 23, 1923, 139
- 25 - J. GROSS and J.W. SCOTT  
Washington, U.S. Bur of Mines, technical paper, N° 378, 1927 in : ref [19]
- 26 - V.A. GARTEN and D.E. WEISS  
Rev. Pure. Appl. Chem, 7, 1957, 69
- 27 - V.M. KUZMINYKH and N.G. TYURIN  
IZV. VYSSH. UCHEB. ZAVED. TSVED. Metall, 11, N°4, 1968, 65
- 28 - R.J. DAVIDSON  
Journal of South Africa . Inst. Min. Metall, 75, N°4, Nov 1974, 67-76
- 29 - A.I. GRABOVSKII, L.S. IVANOVA, N.B. KOROSTYSHEVSKII, R.K. SHIRSHOV,  
R.K. STOROZHUK, E.S. MATSKEVICH and N.A. ARKADAKSKAYA  
Zh. Prikladnoi. Khimii, 49, N°6, 1976, 1379
- 30 - A.I. GRABOVSKII, S.L. GRABCHAK, L.S. IVANOVA, R.K. STOROZHUK and  
R.K. SHIRSHOV  
Zh. Prikladnoi. Khimii, 50, N°3, 1977, 522
- 31 - C.A FLEMING and N.J. NICOL  
Journal of South Africa . Inst. Min. Metall, 84, N°4, 1985, 85-93
- 32 - E. DIXON, E.H. CHO and C.H. PITT  
AICHE SYMPOSIUM SERIES, 74, N° 173, 1978, 75-83

33 - R. COOK, E.A. CRATHORNE, A.J. MONHEMIUS and D.L. PERRY  
Hydrometallurgy, 22, 1989, 171

34 - S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLET  
J. Am. Chem. Soc., 60, 1938, 309

35 - R.J. HUNTER  
Zeta potentiel in colloid science, Academic Press Inc. LONDON, 1981, 35

36 - J.W. HASSLER  
Chemical Publishing compagny, Inc, New York 1974

37 - G.J Mc DOUGALL and R.D. HANCOCK  
Mineral Sc. Engng, 12, N°2, 1980, 85-99

38 - J.S .MATTSON and H B. MARK  
Marcel Dekker.INC, New York, 1971

39 - J.T. COOKSON  
in carbon Adsorption Handboock, ed by P.N. CHEREMISOFF  
and F. EIIERSBUSCH Science Publishers Inc, Ann Arbor, Illinois, 1978, 241-79

40 - E.H. CHO and C.H. PITT  
Metall, trans, 10 B, 1979, 165-9

41 - G.J. Mc DOUGALL., R.D. HANCOCK  
Gold Bull, 14, N°4, 1981, 138-53

42 - G.J. MC DOUGALL  
Chem S A, 24, april 1982

43 - C.A.FLEMING. and .M.J .NiCOL and G. CROMBERGE  
Journal. South.African. Inst . Min. Metall, 84, N° 2, 1984, 50-4

44 - C.A.FLEMING. and .M.J .NiCOL and G. CROMBERGE  
Journal. South.African. Inst . Min. Metall, 84, N° 3, 1984, 70-8

- 45 - Y.B. HAHN, K.J. HAHN.S. J.M  
Journal of the Korean Institute of Metals, 24, N°8, Aug 1986, 870-879
- 46 - N. TSUCHIDA and D.M. MUIR  
Metallurgical Transactions B, 17B, September 1986, 523-528-
- 47 - M.C. FUERSTENAU, C.O. NEBO, J.R. KELSO  
Minerals and Metallurgical.Processing, November 1987, 177-81
- 48 - M.D. ADAMS and C.A. FLEMING  
Metallurgical transactions B, 20 B, June 1989,316
- 49 - W. JANHUNIN, G. ZUCKER, H. EL-SHALL and M.E. EL-DAHSHAN  
J. Eng. Sci, King Saud Univ, 13, N°1, 1987, 121-138
- 50 - G.J. MC DOUGALL and C.A. FLEMING  
hydrometallurgy, 19,1987, 60
- 51 - J.A. PAJARES, J.J. PIS, A.B. FUERTES, A.J. PEREZ, M. MAHAMUD  
and J.B. PARRA  
preprints iupac-symposium COPSII, Alicante, 1990, 81
- 52 - F. STOECKLI, F. KRAEHENBUEHL, A. LAVANCHY and U. HUBER  
Journal de chimie physique, 81, N° 11/12, 1984, 785
- 53 - A. LINARES-SOLANO, M. ALMELA-ALARCON, C. SALINAS-MARTINEZ  
de LECEA, M.J MUNOZ-GUILLENA and M.J. ILLAN-GOMEZ  
preprints iupac-symposium COPSII, Alicante, 1990, 87
- 54 - M. MOLINA-SABIO,M.A. MUNECAS, F. RODRIGUEZ-REINOSO  
preprints iupac-symposium COPSII, Alicante, 1990, 78
- 55 - D. MANG and H.P. BOEHM  
preprints iupac-symposium COPSII, Alicante, 1990, 84
- 56 - H. BOEHM  
Advan catal, 16, 1964, pp 179

- 57 - H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK and R. SAPPOK  
Angew, Chem : Int. Ed, 3, 1964, 669
- 58 - H.R. KRUYT, G.S. DEKADT  
Kolloid Z, 47, 1929, 44
- 59 - S. JAMES  
J. Colloid Interface Science, 33, N° 2, 1970 , 284
- 60 - J.B. DONNET, F.HUEBER, N.PEROL, and J. JAEGER  
J. Chim. Phys, 60, 1963,426
- 61 - R.E. PANZER, P.L. EIVING  
Electrochemica. Acta , 20,1975, 635-647
- 62 - Y.A. ZARIF'YANZ, V.F. KISELEV, N.N. LEZHNEV and D.V. NIKITINA  
carbon, 5, 1967, 127
- 63 - V.A. GARTEN, D.E. WEISS and J.B. WILLIS  
Aust. J. Chem, 10, 1957, 295
- 64 - J.S. MATTSON, H. B. MARK Jr  
J. Colloid Interface Sc, 31, 1969,131
- 65 - B.R. PURI  
Proceedings of the 5th conference on carbon, 1, Pergamon. Press, New York, 1962, 165
- 66 - T.F.B. RHEAD, R.V. WHEELER  
J. Chem. SOC,101,1912, 831
- 67 - R.M. BARRER  
J. Chem. Soc, 1936, 1261
- 68- S. NEFFE  
Carbon, 1987, 441
- 69 - B. STENBERG  
Almquist and Wiksells, Uppsala (Suede), 1944 sité in : ref 58

- 70 - A. FRUMKIN  
Kolloid Zeitschrift, 51, 1930, 123
- 71 - LE GROUPE FRANCAIS D'ETUDE DES CARBONES  
"LES CARBONES", MASSON et Cie Ed, 1965, Tome II, 213
- 72 - H.P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK and R. SAPPOK  
R, Angew, Chem , 76, 1964, 742
- 73 - H.P. BOEHM, E. DIEHL and W. HECK  
Rev, Gen, Caout, 41, 1964, 461
- 74 - F.E. BERNARDIN  
Proc, 4 th Mid-Atlantic Industriel Waste Conf, Newark,DE, 1970, 203-28
- 75 - H. JANKOWSKA, S. NEFFE and A. SWIATKOUWSKI  
Electrochemica Acta, 26, N° 9, 1981, 39-49
- 43 - W.J. Albery and M.L. Hitchman., Ring-disc electrodes. Clarendon Press, Oxford, 1971,  
p 15
- 76 - P.L. WALKER Jr, L.G. AUSTIN and J.L. TIETJEN  
Proceedings of Symposium on carbon, Tokyo, VIII-12, 1964
- 77 - D.RIVIN  
The fourth Rubber Tech. Conf. London, 1962, 1
- 78 - I. LANGMUIR  
J. Am. Chem. Soc, 38, 1916, 2221
- 79 - J. ZELDOVITCH  
d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI  
Chimie physique des phénomènes de surface, editeurs MASSON et Cie, 1971
- 80 - FREUNDLICH  
d'après d'après J. FRIPIAT, J. CHAUSSIDON et A. JELLI  
Chimie physique des phénomènes de surface, editeurs MASSON et Cie, 1971

- 81 - M.I. TEMKIN  
Zh. Fiz. Chim, 15, 1941, 296
- 82 - E. GILLEADI, B.E. CONWAY  
in : modern aspects of electrochemistry, edited by J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONWAY,  
3, Chap 5, Butterworths London 1964
- 83 - E. GILLEADI, B.E. CONWAY  
Trans Faraday Soc, 58, 1962, 2493
- 84 - M. BOUDART  
J. Am. Chem., Soc, 72, 1952, 3556
- 85 - R.H. FOWLER, E.A. GUGGENHEIM  
"Statistical thermodynamics", Cambridge Press, Cambridge 1965
- 86 - A.V. KISELEV  
Kolloid. Zh, 20, 1958, 388
- 87 - T.L. HILL  
J. Chem. Phys, 14, 1946, 1441
- 88 - J.H. DE BOER  
"The dynamic character of adsorption", OXFORD university Press, OXFORD 1953
- 89 - B. BALL and D. W. FUERSTENAU  
Disc.Faraday Soc, 52, 1971, 361
- 90 - A.F. WELLS  
Structural Inorganic Chemistry. Oxford Clarendon Press, 1962
- 91 - N. TSUCHIDA, M. RUANE and D.M. MUIR  
L.E. HANGTON, ed, Mintek 50, Proc. Inst. Conf, on recent advances in Mineral Science and  
Technology, RANDBOURG, South. Africa. Council for mineral technology, 2, 1984, 647-56
- 92 - G.J. McDOUGALL, M.D. ADAMS and R.D HANCOCK  
Hydrometallurgy, 18, 1987, 125-38

- 93 - G.J. Mc.DOUGALL, M.D. ADAMS and R.D HANCOCK  
Hydrometallurgy, 18, 1987, 139-54
- 94 - G.J. Mc.DOUGALL, M.D. ADAMS and R.D HANCOCK  
Hydrometallurgy, 19, 1987, 95-115
- 95 - D.M. MUIR, P. SINGH, C.C. KENNA, N. TSUCHIDA and M. D. BENARI  
Aust. J. Chem, 38, 1985 , 1079 - 90
- 96 - V.A. GLEMBOTSKII, V.I. KLASSEN, I.N. PLASKIN  
Flotation, edited by S. HAROLD RABINOVITCH, 1972, chapitre III, 124
- 97 - P.F. VANDER MERWE, J.S.J. VAN DEVENTER  
Chem. Eng. Comm, 65, 1988, 121-38
- 98 - W.J. ALBERY and M.L. HITCHMAN.  
Ring-disc electrodes. Clarendon Press, Oxford, 1971, 15
- 99 - J.B. ZADRA  
Bu. Mines, R 14672,1950
- 100 - R.J. DAVIDSON and D. DUNCANSON  
Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, July , 1977, 254-61
- 101 - R.J. DAVIDSON and V. VERONESE  
Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, October, 1979, 437-95
- 102 - H.J. HEINEN, D.G. PETERSON and R.E. LINDSTROM  
World Mining and Technology, 1, Ch 33,New York, AIME, 1976, 551-64
- 103 - H. EYRING  
J. Chem. Phy, 3,1937, 107
- 104 - P.A. REDHEAD  
Vacuum, 12, 1962, 203

105 - J.C. BOCKRIS

Chemistry and Physics of carbon, ed by P.C. WALKER 5, MARCEL DEKKER  
New York (1969)

106 - S.J. GREGG, K.S. SING

Adsorption Surface Area and Porosity, ed by Academic Press (1982)

## ABSTRACT

### **ADSORPTION STUDY IN A SOLID-LIQUID SYSTEM : ACTIVATED CARBON-DICYANOAUATE ION SOLUTION**

The aim of this work is to study the recovery of precious metals by complexing them with a suitable reagent. Activated carbon is used as the adsorbent. This has allowed us to understand the fundamental mechanism of adsorption in a model system which consists of a solution of dicyanoaurate ions and activated carbon. The interactions between this solution and the solid were characterized by several methods : pHmetry, titration, potentiometry and thermodesorption. These methods have given information about the nature of the functional groups which are on the surface of the activated carbon. These groups consist of the sites responsible for the complex adsorption.

With a gas-liquid-solid treatment, we have modified the nature and the distribution of the sites on the activated carbon surface. This modification depends on the nature and pressure of the gas used.

The thermodynamic study has shown that the data taken from adsorption of the dicyanoaurate ions onto the carbon can be fitted by LANGMUIR's isotherm, which has been generalized for several types of sites. Molecules are adsorbed and immobilized onto sites of different energies. They do, however, have some interactions with other adsorbed molecules.

The adsorption rate of the dicyanoaurate ion onto the activated carbon was studied as a function of several physical-chemical parameters : temperature, hydrodynamic conditions such as the agitation speed, the solid/liquid ratio, the initial concentration in solution, the nature of foreign substances and the nature of the gas which is in contact with the solution. The adsorption mechanism takes place in three steps : The limiting step is the diffusion through a film at the start of the reaction, which is followed by the diffusion-adsorption into the porous structure in a region close to equilibrium.





Nom : Mohamed ZARROUKI

Titre : **ETUDE DE L'ADSORPTION DANS UN SYSTEME LIQUIDE-SOLIDE :  
SOLUTION D'ION DICYANOaurate-CHARBON ACTIF**

Spécialité : Génie des Procédés

<b>Mots clés :</b>	minerai aurifère	adsorption
	ion dicyanoaurate	désorption
	complexe métallique	thermodésorption
	charbon actif	pHmétrie
	groupement fonctionnel	potentiométrie
	site actif	zétamétrie
	réaction solide-liquide	fluorescence X
	transfert de matière	micrographie électronique

**Résumé :**

Ce travail a pour cadre l'étude de la récupération de métaux précieux complexés en solution grâce à du charbon actif. Il a permis de comprendre les mécanismes fondamentaux de l'adsorption dans un système modèle constitué d'une solution d'ion dicyanoaurate et de charbon actif. Les interactions entre cette solution et le solide ont été caractérisées par diverses techniques : la pHmétrie, la titrimétrie, la zétamétrie, la potentiométrie et la thermodésorption. Ces méthodes ont permis d'avoir des renseignements sur la nature des groupements fonctionnels à la surface du charbon, groupements constituant les sites responsables de l'adsorption des complexes.

De même par une méthode de traitement originale gaz-liquide-solide, nous avons modifié la nature de ces sites et leur répartition à la surface du charbon, ce qui a permis d'améliorer la capacité d'adsorption du charbon. Cette modification dépend de la nature et de la pression du gaz utilisé.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon peut être représentée assez correctement par l'équation de LANGMUIR généralisée à plusieurs types de sites. L'adsorption s'effectue de façon plutôt localisée, avec interaction sur des sites d'énergie différente.

La vitesse d'adsorption de l'ion dicyanoaurate sur le charbon actif a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques : la température, les conditions hydrodynamiques comme la vitesse d'agitation et le rapport solide/liquide, la concentration initiale en complexe, la nature des substances étrangères, et la nature du gaz en contact avec la solution. Le mécanisme d'adsorption se déroule en trois étapes. La réaction limitante est la diffusion à travers un film pendant le début de la réaction, puis la diffusion-adsorption dans la structure poreuse au voisinage de l'équilibre.