

Faculté des sciences

Fonctionnalisation de charbon produit à partir de noix de coco équatorienne pour la récupération de l'or en milieu thiosulfate

Auteur : Rémi WATTECAMPS

**Superviseurs : Prof. Sophie HERMANS ; Nathalie DE LA TORRE
MIRANDA**

**Lecteurs : Prof. Yann GARCIA ; Prof. Olivier Riant ; Prof. Tom
LEYSENS**

Année académique 2021-2022

Master [120] en sciences chimiques, à finalité spécialisée : chimie de l'industrie

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma promotrice, professeure Sophie Hermans, de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour la rédaction de mon mémoire. Je la remercie pour ses conseils avisés et les petits coups de pied au derrière lorsque c'était nécessaire, et ça l'a été souvent ! Je la remercie aussi pour ses encouragements qui ont fait énormément de bien lors des moments les plus difficiles et pour ses remarques et corrections pour la rédaction de ce travail.

Je remercie ensuite Nathalie de La Torre qui m'a supervisé tout le long de cette année académique. Sa patience ainsi que sa gentillesse en ont fait une collègue de laboratoire idéale avec qui cela fut un réel plaisir de travailler au quotidien. Merci d'avoir répondu à mes nombreuses questions ainsi que pour le temps et l'aide accordés à la rédaction de ce travail.

Merci à mes lecteurs, les professeurs M. Garcia, M. Leyssens et M. Riant de m'accorder de leur temps pour me donner leur appréciation sur ce travail.

Je tiens ensuite à remercier Pierre Eloy pour m'avoir permis d'utiliser l'XPS et de m'avoir instruit à la lecture des données en découlant et le professeur Yaroslav Filinchuk de m'avoir permis l'utilisation du spectromètre infrarouge. Un grand merci à Jean-François d'avoir été disponible afin de calibrer le spectromètre d'absorption atomique et d'avoir aidé au bon ordre du laboratoire.

Finalement, je tiens à remercier l'ensemble du laboratoire de Mme Hermans, en particulier la Golden Team avec qui j'ai passé de bons temps de midi et de bonnes soirées.

Abstract

La cyanuration est une des méthodes d'extraction d'or les plus courantes. Elle est utilisée pour sa haute performance et son coût relativement faible, malgré sa toxicité et son impact non négligeable sur l'environnement. Des recherches ont été effectuées afin de trouver des composés pouvant dissoudre l'or du minerai hôte avec la même capacité que les sels de cyanure tout en étant moins toxiques et moins nocifs pour l'environnement. Les sels de thiosulfate constituent une bonne alternative pour dissoudre l'or mais leur utilisation n'est pas compatible avec les procédés actuels de récupération de l'or de type « Carbon-in-Pulp process » car les complexes thiosulfatés ne sont pas assez bien adsorbés à la surface du charbon actif. Des recherches ont permis l'utilisation de charbon actif ayant été fonctionnalisé afin d'augmenter son affinité pour adsorber le thiosulfate d'or avec de bons rendements.

Le but de ce travail est d'aller encore plus loin en essayant de modifier la surface d'un charbon « non activé » afin de récupérer l'or en milieu thiosulfate, de comparer son efficacité de récupération par rapport au charbon activé fonctionnalisé, et donc de vérifier le rôle de certaines caractéristiques telles qu'une grande surface spécifique dans l'adsorption des ions aurothiosulfates. Dans ce travail, différentes méthodes de fonctionnalisation (qui se sont avérées efficaces dans l'amélioration de la capacité d'adsorption de l'or) ont été comparées. Parmi ces méthodes, le charbon de coco a notamment été fonctionnalisé par des amines ou des thiols, à l'aide de méthodes débutant par l'exposition au plasma ou l'oxydation à l'acide nitrique.

Les essais dans le cadre de ce travail ont abouti à une fonctionnalisation effective du charbon, confirmée par des analyses IR et XPS. Ces fonctionnalisations ont permis une augmentation du rendement de récupération d'or par rapport au charbon non fonctionnalisé. Il a été possible d'atteindre un rendement maximal de 66% (soit trois fois plus que les 20% de rendement du charbon initial) après traitement thermique (chauffage à 950°C pendant 1h) dans un four à basse concentration en oxygène, suivi d'une fonctionnalisation covalente par la cystéamine. Les rendements de récupération du charbon de coco sont néanmoins plus faibles que le charbon actif fonctionnalisé qui, lui, peut atteindre les 100% d'adsorption. Des tests sur du noir de carbone fonctionnalisé similairement ont démontré un rendement équivalent à ceux du charbon actif fonctionnalisé et ont permis de démontrer que une très haute surface spécifique d'un charbon n'est pas nécessaire pour atteindre une récupération totale de l'or en milieu thiosulfate.

Table des matières

| | |
|---|----|
| Remerciements | 3 |
| Abstract | 5 |
| I. Introduction..... | 10 |
| 1.1 L'or en bref..... | 10 |
| 1.2 L'industrie de la production d'or | 11 |
| 1.3 Techniques d'extraction traditionnelles | 11 |
| 1.3.1 Avant la cyanuration : amalgamation..... | 11 |
| 1.3.2 Procédé de cyanuration | 12 |
| 1.4 Carbon in-pulp process (CIP)..... | 14 |
| 1.5 Charbon actif..... | 14 |
| 1.6 Problèmes environnementaux de la cyanuration..... | 16 |
| 1.7 Alternative au cyanure : thiosulfate..... | 17 |
| 1.8 Alternative pour la récupération du thiosulfate d'or à partir de charbon actif..... | 18 |
| 1.9 Travaux antérieurs et objectifs du mémoire | 20 |
| II. Partie expérimentale | 22 |
| 2.1 Réactifs et matériaux | 22 |
| 2.2 Instruments et méthodes utilisées..... | 22 |
| 2.3 Modes opératoires | 27 |
| 2.3.1 Oxydation par HNO ₃ | 27 |
| 2.3.2 Oxydation par exposition au Plasma | 27 |
| 2.3.3 Acylation | 28 |
| 2.3.4 Fonctionnalisation par amine primaire (-NH ₂)..... | 28 |
| 2.3.5 Fonctionnalisation par amine quaternaire (-NMe ₃ ⁺)..... | 30 |
| 2.3.6 Fonctionnalisation par fonction thiol (-SH) | 32 |
| 2.3.7 Traitement thermique | 33 |

| | |
|--|----|
| 2.4 Tests de récupération d'or en milieu thiosulfate | 34 |
| III. Résultats | 35 |
| 3.1. Description et caractérisation des matériaux carbonés sélectionnés pour la fonctionnalisation | 35 |
| 3.1.1 XPS..... | 36 |
| 3.1.2 Titrages de Boehm | 38 |
| 3.1.3 Analyses par physisorption d'azote..... | 40 |
| 3.2 Fonctionnalisations..... | 41 |
| 3.2.1 Traitement thermique | 41 |
| 3.2.2 Fonctionnalisation chimique | 44 |
| 3.3. Tests de récupération d'or | 57 |
| 3.3.1 Charbon traité thermiquement..... | 57 |
| 3.3.2 Amination..... | 59 |
| 3.3.3 Fonctions thiols (-SH) | 61 |
| 3.3.4 Conclusion des tests de récupération d'or..... | 62 |
| IV. Conclusion et perspectives | 63 |
| 4.1 Conclusion..... | 63 |
| 4.2 Perspectives | 64 |
| Bibliographie..... | 66 |
| A. Annexes | 72 |
| A.1 Courbe de calibration des tests de récupération d'or en milieu thiosulfate (0-10 ppm) ... | 72 |
| A.2 Courbe de calibration des tests de récupération d'or en milieu thiosulfate (0-25 ppm) ... | 73 |

I. Introduction

1.1 L'or en bref

L'or est le 79^{ème} élément du tableau périodique des éléments. Il est surtout connu sous sa forme métallique la plus pure, la plus noble et la plus reconnaissable, pour sa représentation de la richesse et de la prospérité. L'or a toujours été utilisé dans l'histoire de l'humanité, que ce soit pour se parer de bijoux ou pour marchander : il est devenu un incontournable de notre civilisation¹. Il a été un des objectifs des grandes découvertes du 15^{ème} et du 16^{ème} siècle, mentionné dans des légendes telles que l'El Dorado, il a attiré les colons européens et a en quelque sorte permis à la civilisation moderne de prendre connaissance de l'immensité de notre planète².

L'or est devenu une référence monétaire. On attribue l'apparition de l'or comme monnaie au dernier roi de Lydie, Crésus, durant le 6^{ème} siècle avant J-C¹. Depuis lors, la monnaie est devenue une part importante de la stabilité des civilisations humaines et ceux qui en possédaient le plus étaient souvent considérés comme des personnes situées dans les échelles les plus élevées de leurs sociétés. L'utilisation de l'or comme monnaie est toujours d'actualité et est même utilisée comme valeur référence. Elle est considérée comme la valeur refuge car en période de crise, les investisseurs se rabattent vers des placements considérés comme sûrs, l'or étant une valeur peu affectée par la chute d'autres actions³. À la date du lundi 30 mai 2022, le prix d'une once ($\pm 28,35\text{g}$) d'or est égal à 1920€⁴.

Dans le milieu de la chimie, l'or est utilisé pour ses propriétés chimiques et physiques telles que sa conductivité ou encore sa malléabilité. Il est notamment beaucoup utilisé sous forme de nanoparticules⁵ dans les domaines de la catalyse où ses caractéristiques redox et conductrices en font un métal très prisé mais aussi dans le milieu médical où ses propriétés optiques permettent l'identification des tumeurs et la détection de certains cancers⁶. Dans le

domaine des technologies de l'information (ordinateurs, smartphones *etc.*), il est utilisé comme élément conducteur dans la fabrication de composants électroniques.

1.2 L'industrie de la production d'or

Les sources d'or sont généralement des mines exploitées sur tous les continents de la planète à l'exception de l'Antarctique. Environ 3000 tonnes métriques d'or (MT) ont été produites durant l'année 2021⁷. Les principaux producteurs d'or sont la Chine (332 MT), la Russie (330 MT) et l'Australie (315 MT)⁸. Les avantages de ces pays sont leur taille ainsi que leur géographie très variée permettant ainsi la possibilité d'un plus gros filon.

Les lieux d'exportations de l'or sont assez différents des lieux de production : les pays comme la Suisse (65B\$), Hong-Kong (33B\$) et les Émirats-Arabes Unis (28,8B\$) sont les principaux pays faisant le plus exporter le métal. Ceci ne veut pas forcément dire que ces pays produisent l'or qu'ils exportent, ces pays sont en fait des lieux où l'or circule énormément. Cela peut vouloir dire que l'or exporté provient juste d'or importé précédemment. En outre, la Suisse (87,4B\$) est également le principal importateur avec le Royaume-Uni (83,7\$) et les Etats-Unis (48,2B\$)⁹. L'or est donc une ressource très demandée.

1.3 Techniques d'extraction traditionnelles

L'extraction d'or est une pratique apparue au début de l'Antiquité et qui est encore en activité aujourd'hui. La cyanuration est la technique la plus employée de toutes depuis sa découverte et pourrait servir de point de repère si on voulait relater l'histoire de l'extraction de l'or par l'homme¹⁰.

1.3.1 Avant la cyanuration : amalgamation

Les Grecs, les Romains et même avant eux les Phéniciens utilisaient du mercure afin de récupérer des métaux précieux tels que l'or. Les techniques de cette époque sont très similaires à celles que l'on utilise encore aujourd'hui¹¹. Le mercure produit un amalgame avec énormément de métaux et c'est le cas de l'or. Le but est de broyer un minéral contenant de l'or

en fines particules, ces dernières sont ensuite ajoutées sur des plateaux de cuivre ou tables d'amalgamation (Figure 1) couverts d'une couche de mercure dans lequel un amalgame se forme avec l'or. L'ajout en continu des particules est interrompu quelques fois par jour pour remplacer la couche de mercure finement amalgamé par du mercure pur. L'amalgame est ensuite lavé à l'eau et au mercure liquide puis compressé pour évacuer le mercure liquide résiduel. Finalement, le mercure est distillé en utilisant des cornues pour obtenir l'or pur désiré^{11,12}. Cette méthode s'est cependant avérée peu efficace en termes de rendement (à peu près 30% de l'or est récupéré seulement) et la quantité de mercure perdue est souvent supérieure à 10 fois la quantité d'or récupérée. Or, le mercure est extrêmement toxique. De plus, l'amalgamation est efficace quand l'or est libre de son minerai c'est-à-dire lorsque l'or est détaché du minerai lors du broyage. Cette méthode a été remplacée dans les sites de production par l'extraction par cyanuration car elle est plus efficace pour extraire l'or à partir du minerai hôte¹³.



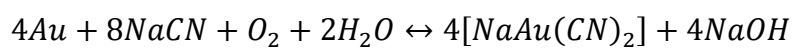
Figure 1. Tables d'amalgamation

1.3.2 Procédé de cyanuration

Les sels de cyanure en solution sont capables de dissoudre l'or du minerai hôte, ce qui augmente énormément les rendements en or lorsque ce dernier est intégré au minerai hôte. L'utilisation de ces composés, suivie d'une méthode de récupération est devenue très vite la méthode la plus efficace pour extraire l'or.

La révolution industrielle a permis la découverte de méthodes pour produire des composés cyanogènes ; ces composés étaient d'abord utilisés pour synthétiser des pigments comme le bleu de Prusse ou des gaz toxiques utilisés pendant les guerres napoléoniennes¹³. Les

propriétés de ce type de composés ont été étudiées en profondeur et les réactions avec l'or furent ainsi découvertes. Des dizaines d'années plus tard, John Steward McArthur (Figure 2) réussit à appliquer ce phénomène aux minerais d'or. Il a été très compliqué à l'époque de comprendre pourquoi et comment le cyanure arrivait à dissoudre l'or même à faible concentration et aussi pourquoi il était nécessaire que de l'oxygène soit présent dans le milieu. Il s'avère que ce phénomène est une réaction électrochimique : l'oxygène vient récupérer des électrons à la surface de l'or qui, une fois oxydé, peut ensuite se complexer directement avec les ions de cyanure^{12,14}. L'équation de la réaction du cyanure avec l'or est la suivante :

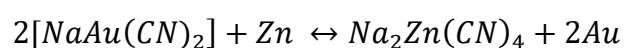


Équation 1. Réaction de l'or avec le cyanure en solution

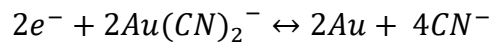
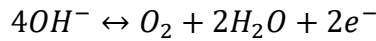


Figure 2. John Steward McArthur

Sous agitation, la pulpe formée est retirée par décantation à contre-courant ou par filtration. Ensuite, la solution contenant les complexes aurocyanuriques est soit mise en réaction avec une poudre de zinc (Merrill-Crowe process : Équation 2), soit électrodéposée sur une cathode en acier (Équation 3)¹⁵.



Équation 2. Merrill-Crowe Process



Équation 3. Électrodéposition de l'or

Cette technique est de loin la plus employée dans l'industrie depuis sa découverte et elle a même remplacé la technique d'amalgamation utilisée dans les sites de production à petite échelle et les sites artisanaux¹⁶.

1.4 Carbon in-pulp process (CIP)

Une autre technique pour récupérer l'or dans la solution de cyanure est le CIP. Après avoir dissout l'or, la solution est mise en contact avec du charbon actif dans des cellules de mélange. Celui-ci va adsorber les complexes $[Au(CN)_2]^-$ grâce à son grand volume poreux^{17,18}. Les premiers CIP utilisaient le charbon de bois non actif pour adsorber l'or en solution et le charbon était ensuite brûlé pour récupérer l'or. L'utilisation de charbon actif, qui s'est avéré être un meilleur adsorbant, est couplée à une élution dans un solvant choisi (les complexes aurocyanuriques se désadsorbent alors du charbon pour se dissoudre dans le solvant). L'or métallique est enfin extrait de la solution concentrée par extraction électrolytique. Le charbon actif peut éventuellement subir un lavage acide avant l'élution¹⁸. La plupart des charbons utilisés sont sous forme granulaire et proviennent de coques de noix de coco. Les charbons sont caractérisés par leur rapidité et leur capacité à adsorber les complexes de cyanure d'or, leur résistance à l'abrasion, leur taille de grains et leur poids humide (leur capacité d'adsorption étant réduite si le charbon contient trop d'eau)¹⁸.

1.5 Charbon actif

Le charbon actif (Figure 3) est utilisé dans de nombreux domaines pour ses propriétés adsorbantes. Que cela soit en phase gazeuse ou liquide, sa capacité à stocker des composés lui

a valu d'être implanté dans des objets du quotidien, notamment pour filtrer l'eau¹⁹. Il est aussi utilisé pour filtrer l'air dans l'industrie et dans les masques à gaz car il peut capturer des composés volatils dangereux pour l'homme²⁰. En chimie, le charbon actif est énormément utilisé comme support, car il est facile à fonctionnaliser dans le but de lui fournir des nouvelles propriétés^{21,22}. Le charbon actif est donc caractérisé par sa haute surface spécifique et son grand volume poreux, avec des valeurs de surface de plus de 1000 m²/g et des volumes poreux d'environ 0,5 cm³/g²³. Il se compose de feuillets de graphène (réseau de cycles aromatiques C₆ fusionnés), mais qui, contrairement au graphite, ne sont pas empilés parfaitement de manière parallèle mais plutôt assemblés avec des zones graphitiques et du désordre responsable de la porosité (Figure 4).



Figure 3. Charbon actif en granulé et en poudre

La production d'un charbon actif se déroule en deux étapes²³ : pyrolyse et activation. Tout d'abord, une carbonisation dans une atmosphère pauvre en oxygène qu'on appelle la pyrolyse est effectuée sur la matière première. La matière première utilisée comme source de carbone provient souvent de la biomasse (par exemple des coques de noix de coco), elle est ainsi carbonisée dans un four à atmosphère contrôlée. Cette atmosphère est une variable pouvant influencer les propriétés des charbons obtenus à la fin, ainsi que la température, souvent comprise entre 500 et 700°C. Après la formation du charbon, on peut activer le charbon par deux méthodes différentes²³. La méthode physique consiste à replacer le charbon dans le four à atmosphère pauvre en oxygène ; on y introduit des vapeurs d'eau sous pression à des températures d'environ 1200°C, ce qui provoque l'apparition de micropores à la surface du charbon. L'autre méthode d'activation consiste en l'utilisation d'agents chimiques tels que l'acide phosphorique (H₃PO₄), la potasse (KOH) ou encore les sels de zinc (ZnCl₂), réagissant

avec le charbon à des températures avoisinant les 400-500°C, créant ainsi la porosité typique du charbon actif. Les propriétés du charbon actif varient selon plusieurs paramètres : la matière première utilisée, les températures de pyrolyse et d'activation, la concentration en oxygène dans le four lors de la pyrolyse ou encore la quantité de vapeur d'eau utilisée (si activation physique)²⁴.



Figure 4. Structure des feuillets graphitiques d'un charbon actif

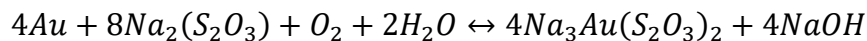
1.6 Problèmes environnementaux de la cyanuration

La cyanuration s'est avérée être la méthode la plus efficace pour extraire l'or des minerais. Malheureusement, elle est aussi une source de dangers pour l'environnement et pour la santé des êtres vivants. Le procédé, si ce dernier est mal encadré et contrôlé, peut émettre des déchets de cyanure qui vont se mélanger aux eaux régionales, rendant les environs toxiques pour la faune locale²⁵. Les ions cyanures ont une grande affinité pour les métaux et rentrent en compétition avec les molécules de dioxygène dans le sang. Le groupement hème de l'hémoglobine contient un atome de fer qui capte le dioxygène, permettant son déplacement dans le corps des vertébrés afin de réaliser la respiration. La compétition entre le dioxygène et l'ion cyanure peut donc entraîner un manque en oxygène et une mort par suffocation²⁶. Pourtant, la cyanuration reste aujourd'hui la méthode la plus fréquemment utilisée dans les sites de production d'or à petite échelle¹⁶. De plus, les infrastructures ne sont parfois pas adaptées aux conditions de travail nécessaires au bon fonctionnement du procédé, et cela peut entraîner des fuites de cyanure dans l'environnement de production et donc mettre en danger l'écosystème proche. Cela fut le cas à Baia Mare, en Roumanie, au début de l'an 2000, où plus de 100.000 mètres cubes d'eau contaminée au cyanure furent renversés dans quatre fleuves balkans dont le

Danube, tuant ainsi une grande partie de la population piscicole et contaminant les sources en eau potable d'une grande partie de la région de l'est de la Hongrie. Ce désastre fut considéré comme la pire catastrophe écologique en Europe de l'Est depuis Tchernobyl^{27,28}.

1.7 Alternative au cyanure : le thiosulfate

Les dangers que représente l'emploi de la technique de cyanuration pourraient être évités si une alternative permettait d'atteindre des rendements équivalents. La capacité à dissoudre de l'or de son minerai hôte a été trouvée chez d'autres composés que le cyanure²⁹. Parmi ces composés, le thiosulfate est une alternative intéressante car il est possible d'atteindre des rendements en dissolution similaires voire meilleurs que le cyanure, et ce composé est moins toxique pour l'environnement^{29,30}. La dissolution sélective de l'or dans le cyanure peut être diminuée par la présence d'autres impuretés métalliques (comme le fer ou le cuivre) dans le minerai hôte tandis qu'en milieu thiosulfate les impuretés n'affectent pas (ou moins) la dissolution de l'or et celle-ci peut même être favorisée en présence de cuivre. Le thiosulfate dissout l'or similairement au cyanure, selon l'équation suivante :



Équation 4. Dissolution de l'or en milieu thiosulfate

Les propriétés de dissolution du thiosulfate ne sont donc plus à prouver. Malheureusement, les techniques traditionnelles de récupération de l'or dans la solution concentrée ne sont pas encourageantes pour envisager des applications à l'échelle de l'extraction minière et commerciale. Les procédés CIP ne sont pas optimaux car le charbon actif n'a pas une bonne affinité avec les complexes aurothiosulfates³¹ et les procédés de cémentation de type Merrill-Crowe sont inefficaces car plusieurs complexes peuvent se former à cause de la présence d'impuretés métalliques cationiques et aussi car le thiosulfate peut être oxydé dans le milieu³⁰.

L'utilisation de résines adsorbantes a été étudiée et elles démontrent des capacités de récupération très prometteuses en milieu thiosulfate³². Ces résines fonctionnent grâce à un

phénomène d'échange d'ions entre le complexe auro thiosulfate (I) ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$) et les contre ions se situant à la surface de la résine, qui comporte des fonctions chargées positivement. Les fonctions se situant à la surface des résines sont en général des groupements amines (primaires jusque quaternaires) et sont attachées à une structure squelettique en polymère. Les capacités d'éluion de l'or capté par les résines ont également pu être confirmées dans différents solvants³². Le principal souci est que ces résines sont très peu résistantes à l'abrasion et qu'il est donc difficile d'employer ces solides en industrie car les pulpes nécessitent un mélange continu entraînant des chocs mécaniques à répétition. Cela peut entraîner une dégradation des résines amenant à une perte des capacités adsorbantes ainsi qu'une difficulté à filtrer l'agent adsorbant de la solution.

1.8 Alternative pour la récupération du thiosulfate d'or à partir de charbon actif

Les procédés CIP en milieu cyanure se sont avérés très performants et il serait pratique de pouvoir bénéficier de ces mêmes avantages en milieu thiosulfate. Malheureusement, les charbons actifs n'ont pas une bonne affinité avec ces ions. Cependant, il serait intéressant de pouvoir modifier les propriétés de ces charbons actifs afin de remédier à cet inconvénient.

La fonctionnalisation de surface du charbon actif est une pratique assez courante dans le milieu de la chimie^{21,22,33,34}. Elle permet d'obtenir des charbons modifiés spécialisés pour leur application. La fonctionnalisation de carbone commence souvent par une oxydation, celle-ci peut se réaliser de diverses manières : de façon plutôt classique par un agent oxydant en solution aqueuse (HNO_3 , H_2O_2 ou encore KMnO_4)^{35,36}, ou encore par exposition à un flux de plasma où là aussi plusieurs choix sont possibles (exposition en solution ou directe sur le solide, choix du gaz générateur d'espèces réactives)^{37,38}. L'oxydation introduit ou augmente le nombre de fonctions oxygénées en surface du carbone.

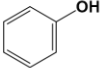



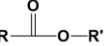
| Name | Functional Group | IUPAC Ending |
|------------------|---|--------------|
| Alcohols | R-OH | -ol |
| Phenols |  | phenol |
| Ethers | R-O-R' | ether |
| Aldehydes |  | -al |
| Ketones |  | -one |
| Carboxylic Acids |  | -oic acid |
| Esters |  | -ate |

Figure 5. Différentes fonctions d'oxygènes organiques pouvant être obtenues après une oxydation

Suivant l'oxydation, la fonctionnalisation peut être effectuée par différentes méthodes de dérivation de ces groupements de surface. Une méthode très commune implique les fonctions acides carboxyliques, qui sont acylées et ensuite la fonction désirée est ajoutée par réaction avec une amine permettant la formation d'un lien amide très robuste^{21,33,34,39}. Le choix d'une diamine permet par exemple d'introduire des amines en surface du charbon, greffées de manière covalente. En utilisant la cystéamine, une fonction thiol peut être introduite en surface.

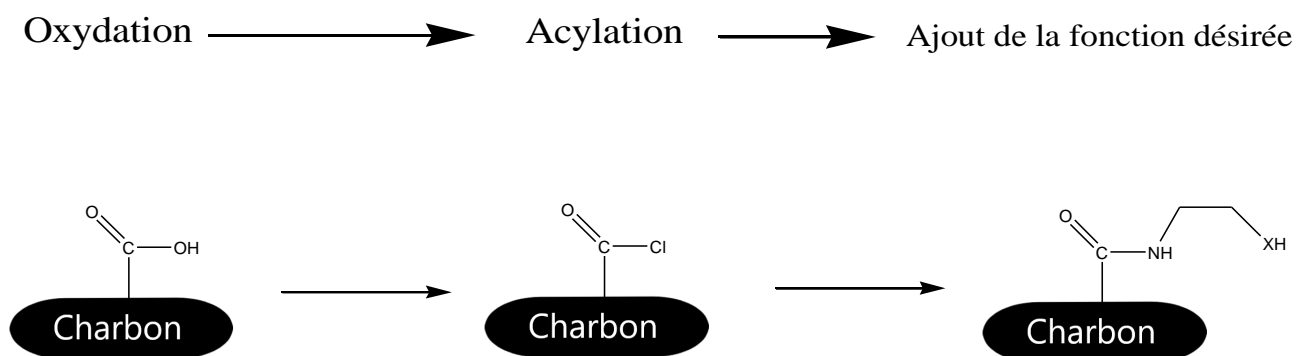


Figure 6. Schéma de fonctionnalisation "classique"

Alternativement, certaines fonctionnalisations ne nécessitent pas d'étapes de « pré-fonctionnalisation » comme l'imprégnation à l'urée, réagissant directement avec le charbon⁴⁰. Dans ce cas, et après traitement thermique, des fonctions azotées sont introduites directement au sein du réseau de cycles aromatiques. Contrairement aux fonctions oxygénées qui confèrent un caractère acide à la surface carbonée, les fonctions azotées confèrent un caractère basique au solide. Ce caractère acido-basique peut être caractérisé et même quantifié de manière précise par titrages de Boehm. Ces titrages de Boehm sont une méthode permettant de déterminer l'acidité ou la basicité d'un échantillon de carbone en le mettant dans des solutions basiques ou acides et en titrant la solution filtrée du charbon⁴¹. Avec cette méthode, on peut non seulement déterminer l'acidité totale (ou basicité totale) mais également estimer les types de fonctions acides à la surface du charbon par l'utilisation de différentes bases.

1.9 Travaux antérieurs et objectifs du mémoire

La thèse de Nathalie de la Torre qui est en cours dans notre laboratoire a mis en lumière la possibilité de récupérer de l'or en milieu thiosulfate grâce à diverses fonctionnalisations d'un charbon actif commercial granulaire à base de noix de coco (Calgon Carbon GRC 20/22). Les solides fonctionnalisés ont été caractérisés en détails, démontrant la réussite du greffage covalent de différentes molécules à la surface du charbon actif et des tests de récupération de l'or en milieu thiosulfate ont démontré l'influence de ces fonctions pour capter l'or. Parmi toutes celles testées, les fonctions les plus prometteuses sont les fonctions amines et thiols.

Le but de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la thèse de N. de la Torre et vise à fonctionnaliser des solides carbonés similairement au charbon actif décrit ci-dessus, afin que les charbons fonctionnalisés puissent devenir applicables dans un procédé CIP en milieu thiosulfate. Durant le présent travail, l'objectif est de fonctionnaliser un charbon *non activé* (présentant donc une surface spécifique beaucoup plus faible) avec des fonctions amines et thiols, afin de comparer les performances des deux solides. Cela permettra d'estimer l'importance de la surface spécifique dans la récupération du thiosulfate d'or. De plus, cela permettra de questionner la nécessité d'activer le charbon, réduisant les coûts de production si le non activé s'avère aussi efficace que le charbon actif.

Afin d'atteindre ce but et de répondre à la question posée, la méthodologie implique plusieurs étapes expérimentales consécutives. Ci-dessous sont reprises les différentes étapes de la réalisation du travail de recherche :

- Caractérisation des échantillons de charbon initiaux et comparaison au Calgon ;
- Fonctionnalisation et caractérisations des charbons fonctionnalisés ;
- Tests de récupération d'or en milieu thiosulfate des échantillons de charbons fonctionnalisés et détermination de l'influence de la surface spécifique par comparaison au Calgon.

La structure du document écrit correspond à ces différentes étapes. Après un chapitre expérimental, le chapitre de résultats est subdivisé en trois parties qui correspondent à la méthodologie décrite ci-dessus. La seconde partie, traitant de la fonctionnalisation, couvrira des traitements thermiques, des méthodes chimiques en solution et la caractérisation des solides obtenus. La discussion finale et les comparaisons sont reprises dans la troisième partie qui traite de la récupération d'or avec ces différents solides fonctionnalisés ou non.

II. Partie expérimentale

2.1 Réactifs et matériaux

Ci-dessous sont mentionnés tous les réactifs utilisés pour l'ensemble de la recherche :

Calgon (charbon actif commercial (Calgon Carbon GRC 20/22), taille des particules : 1,7-3,4mm), Charbon de coco (charbon obtenu après pyrolyse de coquilles de noix de coco, taille des particules : 1,7-3,4mm), acide nitrique 65% (HNO_3 , VWR), toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, VWR), chlorure de thionyle (SOCl_2 , $\geq 99.7\%$, Sigma-Aldrich), éthylène diamine ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 2-(diméthylamino)éthylène diamine ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 98%, Merk), Methyl trifluorométhanesulfonate ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$, $\geq 97\%$, Alpha Aesar), cystéamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NS}$, $\geq 96\%$, Sigma-Aldrich), hydroxyde de sodium (NaOH sous forme de pastilles, 99.2% VWR), bromure de potassium (KBr pour spectroscopie infrarouge, Roth), acétone technique (Lambert Chemicals), méthanol grade HPLC (VWR), dithiosulfato aurate (I) de sodium ($\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar), acide chlorhydrique 37% (HCl, VWR), Argon ($\alpha 1$, Air liquid), solution standard d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1mol/L, Merk), solution standard de carbonate de sodium (Na_2CO_3 , $\geq 99.7\%$, Sigma Aldrich), solution standard d'or (999mg/L \pm 4 mg/L, Sigma Aldrich) eau déminéralisée (réseau de distribution UCLouvain) et air comprimé

2.2 Instruments et méthodes utilisés

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) a été utilisée pour déterminer la concentration en or dans les solutions de tests de récupération d'or. L'analyse a été effectuée à l'aide d'un instrument Perkin Elmer 3110 (Figure 7). Les courbes de calibration ont été établies à l'aide de solutions (2-25ppm) préparées à partir d'une solution standard d'or (999 mg/L \pm 4 mg/L, Sigma-Aldrich).



Figure 7. Spectromètre d'absorption atomique

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour vérifier si les échantillons étaient fonctionnalisés efficacement. L'instrument est un spectromètre Bruker Alpha équipé d'un détecteur DTGS, en mode transmission et placé dans une boîte à gants afin de limiter la présence d'eau et de CO₂. Les mesures ont toutes été réalisées avec une résolution de 2 cm⁻¹ sur une gamme comprise entre 800 et 4000 cm⁻¹ et 100 scans par mesure. Des pastilles de KBr ont été réalisées en broyant les échantillons de charbon et en les mélangeant avec du KBr à l'aide d'un mortier et d'un pilon, avec une charge massique d'environ 0,5% de carbone dans le KBr. Ces pastilles ont été séchées sous vide durant une nuit avant l'analyse et ont directement été analysées après leur sortie du four afin qu'elles n'adsorbent pas trop d'eau et de CO₂ avant l'analyse.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis d'analyser la surface des échantillons. Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre photoélectronique SSX 100/206 (Surface Science Instruments, Etats-Unis). La source de rayons X est constituée d'Al, monochromatisée et micro-focalisée (alimentée à 20 mA et 10 kV). Les échantillons sont insérés à la surface de petits porte-échantillons en laiton et fixés avec du ruban adhésif double-face. Ces porte-échantillons sont ensuite placés sur un carrousel isolant en céramique (Macor, Switzerland). Les effets de charge ont été évités en fixant une grille de nickel sur le support. Durant l'analyse, les charges créées en surface sont neutralisées par un canon à électron (fixé à 8 eV).

Les conditions d'analyse sont reprises ci-dessous :

Pression dans la chambre d'analyse $\sim 10^{-6}$ Pa

Angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille de l'analyseur : 55°

Aire analysée $\approx 1,4$ mm²

Energie de passage : 150 eV

Dans ces conditions, la largeur à mi-hauteur du pic Au 4f_{7/2} d'un échantillon standard d'Au est de l'ordre de 1,6 eV. Les séquences suivantes sont utilisées pour l'analyse des échantillons : C 1s, O 1s, N 1s, Au 4f_{7/2}, S 2p₃ et C 1s à nouveau afin de vérifier la stabilité de la compensation de charge au cours du temps. Les données sont traitées avec le programme Casa XPS (Casa Software Ltd, UK). Les spectres sont décomposés selon la méthode d'ajustement des moindres carrés fournie par le programme avec une fonction Gaussienne/Lorentzienne (85/15) et après soustraction d'une ligne de base non linéaire, de type Shirley. La composante C-(C, H) du pic C1s du carbone est fixée à 284,8 ou 284.6 eV pour ajuster l'échelle des énergies de liaison. Enfin, les fractions molaires sont calculées via les aires des pics normalisées sur base des paramètres d'acquisition et des facteurs de sensibilité fournis par le fournisseur.

Des titrages de Boehm⁴² ont été effectués afin de déterminer l'acidité des échantillons. Cette méthode requiert l'ajout de charbon en contact avec des bases de différentes forces qui vont potentiellement neutraliser des fonctions acides à sa surface. Cela permet d'obtenir l'acidité totale du charbon (en lien avec la quantité en oxygène dans l'échantillon) mais aussi de quantifier la présence en acides carboxyliques, en lactones et phénols présents à la surface du charbon. Une expérience typique consiste à ajouter 0,5 g de charbon en contact avec une solution (0,05 M) soit de NaOH, soit de NaHCO₃ ou encore de Na₂CO₃. Après 24 h d'agitation dont 1h initialement sous flux d'Ar afin d'éliminer le CO₂⁴¹, le charbon est filtré et un aliquot de 10 mL est extrait du filtrat. Ce dernier va ensuite être ajouté à une solution de HCl (0.05 M) neutralisant ainsi l'excès de base n'ayant pas été neutralisé par le charbon. Après 2 h sous pression d'Ar, cette solution est titrée par une solution (0,05 M) de NaOH en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré. Le volume de titrant est ensuite utilisé pour calculer par différences la concentration en différentes fonctions acides sur le charbon.

Un réacteur à plasma Glid-Arc (Figure 8) a été utilisé pour oxyder des échantillons de charbon. Le design du réacteur est mentionné par ailleurs^{43,44}. Fondamentalement, il est composé d'un réacteur vitré double-paroi équipé d'un système de refroidissement à l'eau. Des échantillons solides sont placés dans un berlin sous le plasma dans le réacteur. Au-dessus du réacteur, un chapeau est orné symétriquement de 2 électrodes en acier. Ces électrodes sont reliées à un générateur à haute tension (Siet, model 9000/120. 4,5kV, 100/120mA), ce qui produit une décharge lorsque les électrodes sont suffisamment proches. Le nuage de plasma est produit lorsqu'un flux de gaz traverse la décharge entre les 2 électrodes, il se prolonge le long des 2 électrodes puis se disperse vers le bas du réacteur. Le flux de gaz est contrôlé par un débitmètre massique (Bronkhorst, fixé à 380 L/h) et est humidifié en passant par un barboteur rempli d'eau distillée.

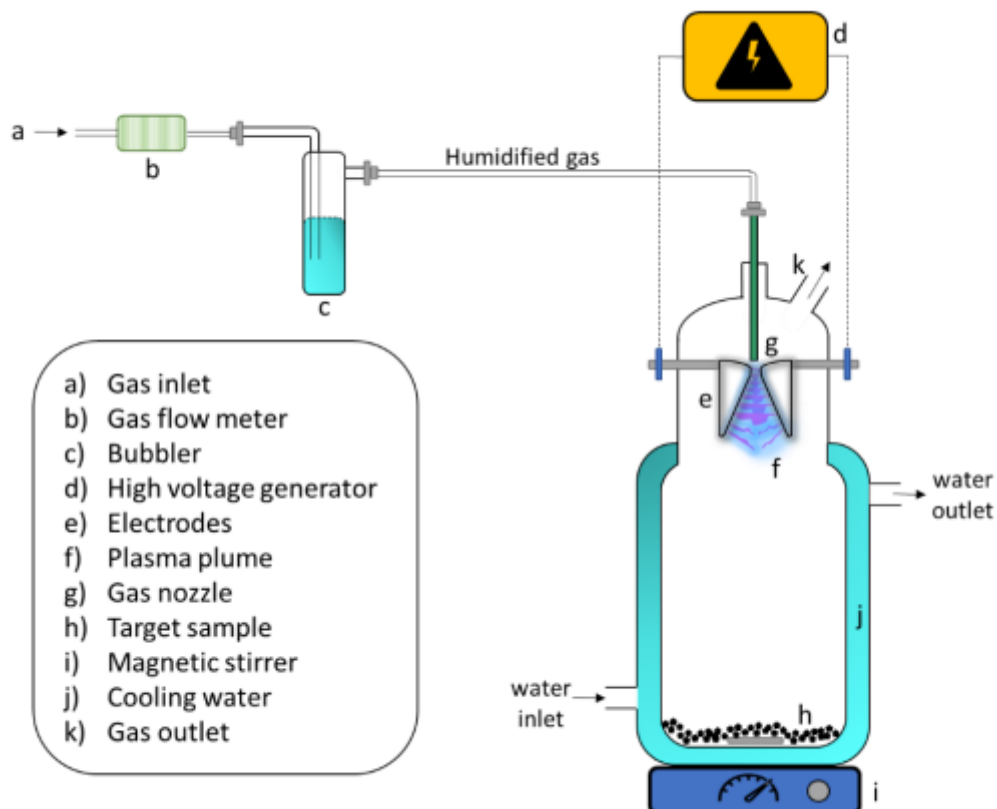


Figure 8. Schéma du réacteur Glid-Arc

La surface spécifique équivalente de nos échantillons a été estimée par **la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET)** appliquée dans une gamme inférieure de P/P_0 , comme proposé par Rouquerol⁴⁵ pour les matériaux microporeux. Les analyses de physisorption ont été effectuées avec un instrument Micromeritics modèle ASAP 2020 et les isothermes d'absorption-désorption à l'azote ont été obtenus en dosant de l'azote (77K) dans les échantillons dégazés. La plage utilisée pour le calcul était de 0,0001-0,06. La surface spécifique externe a été évaluée par la pente de la ligne tracée dans la partie linéaire du t-plot (calculée selon la méthode de Hakins et Jura) dans la gamme d'épaisseur de 6.5-10.3 Å. Le volume des micropores a été donné par l'intercept calculé dans la même gamme. La surface spécifique des micropores a été estimée par la différence entre la surface équivalente BET et la surface externe.

Voici les paramètres utilisés lors des mesures :

Avant l'analyse :

- Conditions d'évacuation
 - Pente de chauffage : 5°C/ min
 - Température maximale : 90°C
 - Durée : 60 min.

Pendant l'analyse :

- Pente de chauffage : 5°C/ min
- Température maximale : 120°C
- Durée : 600 min.

Vide : < 5 mmHg

Quantité d'échantillon : ≈50 mg

2.3 Modes opératoires

2.3.1 Oxydation par HNO₃

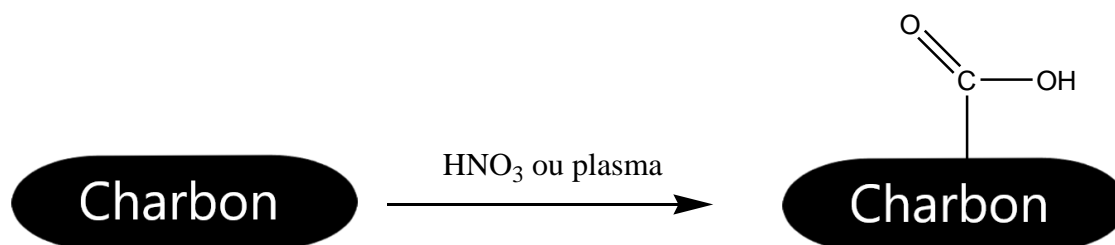


Figure 9. Schéma réactionnel de l'oxydation de charbon

Une solution de 250 mL de HNO₃ 2,5 M est préparée et introduite dans un ballon de 500 mL. 4 g de charbon y sont insérés ainsi qu'un barreau magnétique. Un réfrigérant relié à un piège à vapeurs acides contenant une solution de NaOH a été disposé au-dessus du ballon. Le milieu réactionnel est ensuite mélangé et chauffé pendant 6 h à 105 °C. Le charbon est filtré sous vide et lavé à l'aide de 2 L d'eau déminéralisée. Le charbon est ensuite séché dans une étuve sous vide durant une nuit à 110 °C. Des titrages de Boehm sont effectués afin de confirmer et de quantifier l'acidité de l'échantillon obtenu.

2.3.2 Oxydation par exposition au Plasma

Dans le réacteur à plasma décrit ci-dessus, 4 g de charbon sont ajoutés dans un berlin. Une exposition au plasma est effectuée en utilisant de l'air humide comme flux de gaz. Chaque oxydation est réalisée en 3 expositions de 30 minutes, espacées de 2 h pour éviter le surchauffage du réacteur, pour un temps total d'oxydation de 90 minutes. Après la dernière exposition, le berlin contenant le charbon oxydé est retiré du réacteur. Des titrages de Boehm sont effectués afin de confirmer et de quantifier l'acidité de l'échantillon obtenu.

2.3.3 Acylation

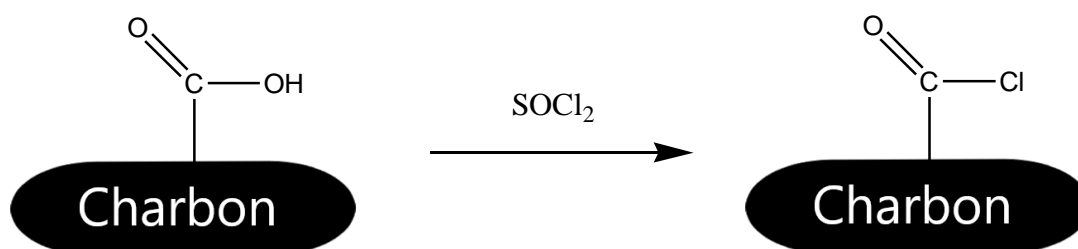


Figure 10. Schéma réactionnel de l'acylation d'un charbon oxydé

130 mL de toluène ainsi que 20 mL de SOCl₂ sont introduits dans un ballon de 500 mL (les quantités de réactifs sont calculées en fonction de la masse de charbon récupéré après oxydation et du dosage des fonctions acides par titrages de Boehm). Environ 4 g de charbon oxydé (pesé exactement) ainsi qu'un barreau magnétique sont ajoutés dans le ballon. Un réfrigérant est installé au-dessus du ballon et le mélange est chauffé sous agitation pendant 5 h à 120°C. Le charbon est ensuite filtré sous vide et lavé avec 500 mL de toluène. Le solide est ensuite séché dans une étuve sous vide durant une nuit.

2.3.4 Fonctionnalisation par amine primaire (-NH₂)

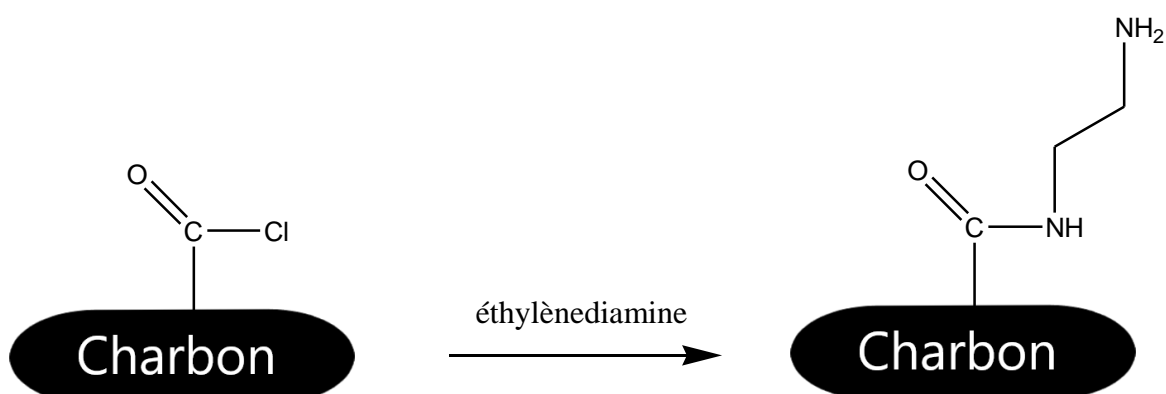


Figure 11. Schéma réactionnel de l'amination primaire

170 mL de toluène ainsi que 1,3 équivalents d'éthylènediamine (les quantités de réactifs sont calculées en fonction de la masse de charbon récupéré après acylation et du dosage des fonctions acides par titrages de Boehm) sont ajoutés dans un ballon de 500 mL. Environ 4 g de charbon acylé (pesé exactement) ainsi qu'un barreau magnétique sont ajoutés dans le ballon. Un réfrigérant est installé au-dessus du ballon et le mélange est chauffé sous agitation pendant 4 h à 120 °C. Le charbon est récupéré par filtration sous vide et lavé avec 500 mL de toluène. Le solide est ensuite séché dans une étuve sous vide durant une nuit. Ci-dessous est expliqué comment calculer la quantité d'éthylènediamine à ajouter dans le ballon :

Quantité de fonctions acides estimée = 1.6 mmol/g CC, masse de charbon acylé : 3,8g

$$3.8\text{g CC} * \frac{1.6\text{ mmol}}{\text{g CC}} * 1.3\text{ eq} = 7.904\text{ mmol}$$

Si la MM de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ est 60.1 g/mol et sa densité est de 0.9 g/cm³

$$n = \frac{m}{\text{MM}} \rightarrow m = 60.1 * 7.904 = 475.03\text{ mg}$$

$$\delta = 0.9\text{ g/ cm}^3 = 900\text{ mg/ cm}^3$$

$$\text{Alors, } 900 = \frac{475.03}{V} = V = 0.53\text{ mL}$$

2.3.5 Fonctionnalisation par amine quaternaire (-NMe₃⁺)

a) Amination tertiaire

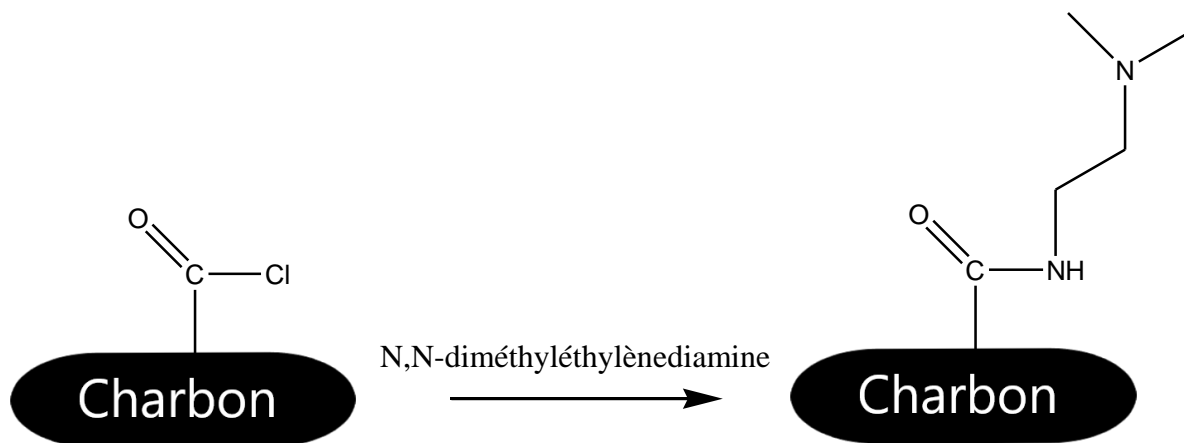


Figure 12. Schéma réactionnel de l'amination tertiaire

170 mL de toluène ainsi que 1,3 équivalents de N,N-diméthyléthylènediamine (les quantités de réactifs sont calculées en fonction de la masse de charbon engagé dans cette réaction et de sa teneur en fonctions acides déterminée par titrage de Boehm) sont ajoutés dans un ballon de 500 mL. Environ 4 g de charbon acylé (pesé exactement) ainsi qu'un barreau magnétique sont ajoutés dans le ballon. Un réfrigérant est placé au-dessus du ballon et le mélange est chauffé sous agitation pendant 4 h à 120°C. Le charbon est récupéré par filtration sous vide et lavé avec 500 mL de toluène. Le solide est ensuite séché dans une étuve sous vide durant une nuit. Ci-dessous est expliqué comment calculer la quantité en N,N-diméthyléthylènediamine à ajouter dans le ballon :

Quantité de fonctions acides estimée = 1.6 mmol/g CC, masse de charbon acylé : 3,8g

$$3.8 \text{ g CC} * \frac{1.6 \text{ mmol}}{\text{g CC}} * 1.3 \text{ eq} = 7.904 \text{ mmol}$$

Si la MM de NH₂(CH₂)₂N(CH₃)₂ est 88 g/mol et que sa densité est de 0.81 g/cm³

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow m = 88 * 7.907 = 695.82 \text{ mg}$$

$$\delta = 0.81 \text{ g/ cm}^3 = 810 \text{ mg/ cm}^3$$

$$\text{Alors, } 810 = \frac{695.82}{V} = V = 0.86 \text{ mL}$$

b) Méthylation

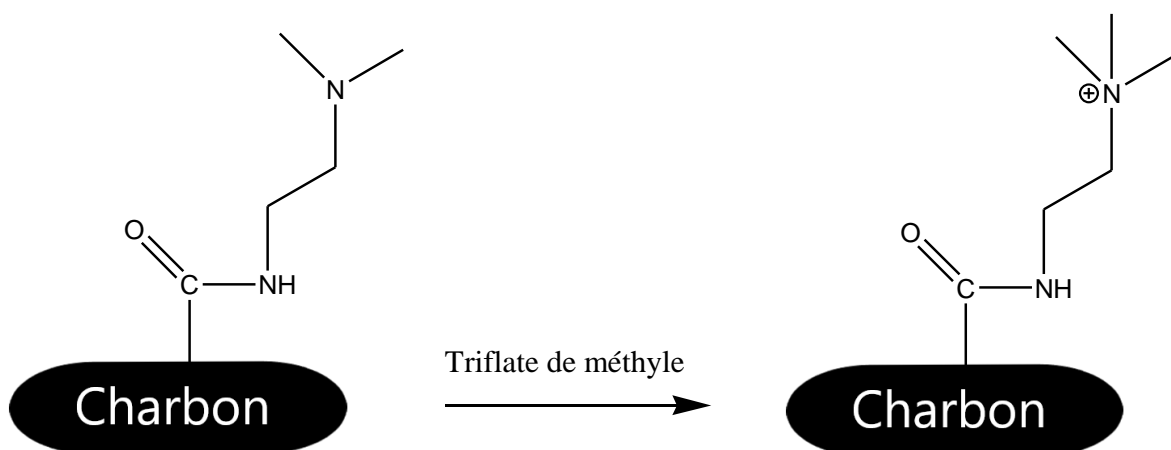


Figure 13. Schéma réactionnel de la méthylation

200 mL d'acétone ainsi que 5 équivalents de triflate de méthyle (dont la quantité exacte a été calculée en fonction de la masse de charbon engagé et de sa teneur en fonctions acides) ont été introduits dans un ballon de 500 mL. Environ 4 g de charbon aminé (pesé exactement) ainsi qu'un barreau magnétique sont ajoutés dans le ballon. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Le charbon est récupéré par filtration sous vide et lavé avec 500 mL d'acétone. Le solide est ensuite séché dans une étuve sous vide pendant plusieurs heures. Ci-dessous est expliqué comment calculer la quantité en triflate de méthyle à ajouter :

Quantité de fonctions acides estimée = 1.6 mmol/g CC, masse de charbon aminé : 3,6g

$$3.6 \text{ g CC} * \frac{1.6 \text{ mmol}}{\text{g CC}} * 5 \text{ eq} = 28.8 \text{ mmol}$$

Si la MM de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ est 158 g/mol et que sa densité est de 1.49 g/cm³

$$n = \frac{m}{\text{MM}} \rightarrow m = 158 * 28.8 = 4550.4 \text{ mg}$$

$$\delta = 1.49 \text{ g/ cm}^3 = 1490 \text{ mg/ cm}^3$$

$$\text{Alors, } 1490 = \frac{4550.4}{V} = V = 3.05 \text{ mL}$$

2.3.6 Fonctionnalisation par fonction thiol (-SH)

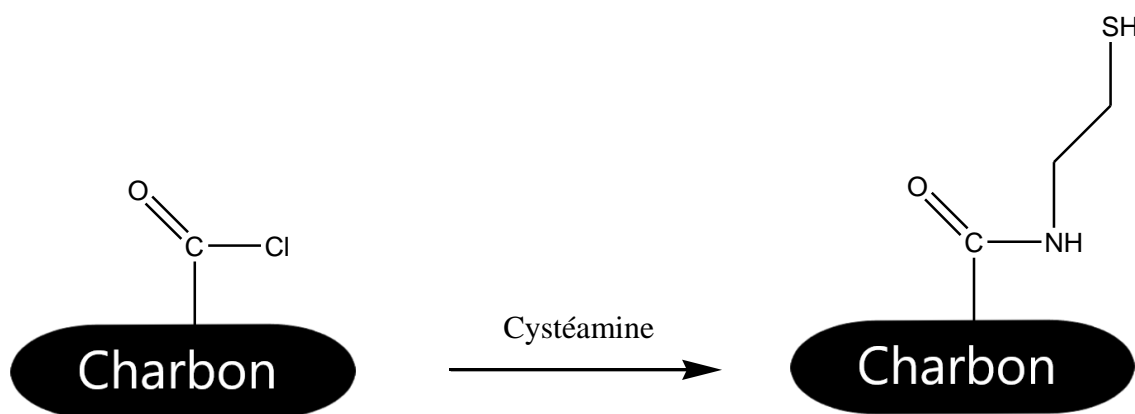


Figure 14. Schéma réactionnel de l'ajout d'une fonction thiol sur le charbon acylé

170 mL de méthanol grade HPLC ainsi que 1,3 équivalents de cystéamine (dont les quantités sont calculées en fonction de la masse de charbon engagé ainsi que sa teneur en fonctions acides). Environ 4 g de charbon acylé (pesé exactement) ainsi qu'un barreau magnétique sont ajoutés dans le ballon. Le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Le charbon est récupéré par filtration sous vide et lavé avec 500 mL de méthanol HPLC. Le solide est séché dans une étuve sous vide pendant plusieurs heures. Ci-dessous est expliqué comment calculer la quantité de cystéamine à ajouter dans le ballon :

Quantité de fonctions acides estimée = 1.6 mmol/g CC, masse de charbon acylé : 3,8g

$$3.8 \text{ g CC} * \frac{1.6 \text{ mmol}}{\text{g CC}} * 1.3 \text{ eq} = 7.904 \text{ mmol}$$

Si la MM de $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ est de 77.15 g/mol ou encore de 77.15 mg/mmol:

$$7.904 \text{ mmol} * 77.15 \text{ mg/mmol} = 609,79 \text{ mg} = 0.61\text{g } \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{SH}$$

2.3.7 Traitement thermique

Environ 4 g de charbon (pesé exactement) sont ajoutés dans des creusets fermés par un couvercle non hermétique et ces derniers sont insérés dans un four (Figure 15). Les échantillons sont chauffés jusqu'à 950°C à une pente de 10°C/min et laissés à température maximale pendant 1 h. Les échantillons sont ensuite refroidis avec une pente identique à celle du chauffage mais sont retirés du four à l'aide d'une pince quand le four atteint environ 650°C.



Figure 15. Four à haute température (gauche) et creuset contenant du charbon fermé par un couvercle (droite)

2.4 Tests de récupération d'or en milieu thiosulfate

Afin de mesurer la capacité des échantillons à capturer l'or, des tests de récupération d'or sont effectués à l'aide d'une solution de thiosulfate et de mesures d'absorption atomique. Des standards de concentration d'or sont préparés allant de 2 à 25 ppm. Deux droites de corrélation sont créées afin de contrôler les effets de foule : une droite allant de 2 à 10 ppm et l'autre de 6 à 25 ppm. Des solutions de 10 et de 25 ppm (dont les concentrations exactes ont été vérifiées par absorption atomique avant tout contact avec le charbon) sont préparées pour la mise en contact avec les échantillons solides. 100 mL d'une ces solutions sont ajoutés dans un erlenmeyer contenant 0,5 g d'échantillon de charbon et un barreau magnétique. Les solutions sont mélangées à température ambiante pendant 24 h, puis sont filtrées à l'aide de papier filtre. Un aliquot de quelques dizaines de millilitres est prélevé afin d'être analysé par absorption atomique. Le charbon est séché dans une étuve sous vide puis analysé par XPS.

L'efficacité de l'adsorption d'or (% R) est calculée à partir de l'Equation 5, où C_i (mg/L) est la concentration en or de la solution avant contact avec le charbon, et C_f (mg/L) est la concentration en or de la solution après contact avec le charbon :

$$\% R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

Équation 5. Rendement en adsorption d'or

III. Résultats

3.1. Description et caractérisation des matériaux carbonés sélectionnés pour la fonctionnalisation

Dans le but de récupérer de l'or en milieu thiosulfate, différents types de charbons ont été initialement sélectionnés et caractérisés. Ceux-ci ont ensuite été fonctionnalisés, tel que décrit et discuté dans la section suivante. Le tableau 1 reprend la liste des matériaux carbonés initiaux choisis.

Tableau 1. Description des différents charbons utilisés durant l'étude

| Abréviation | Description |
|-------------|---|
| CC | Charbon de noix de coco obtenu par pyrolyse. Conditions de pyrolyse : T : 500°C Durée : 2 h λ : 0.9 * Taille des particules : 1,7-3,4 mm |
| CB | Noir de carbone commercial : IMERYS GRAPHITE & CARBON (ENSACO® Carbon Black 250G) Taille des particules : 45 μ m |
| Calgon® | Charbon actif commercial de noix de coco (Carbon GRC 20/22) Taille des particules : 1,7-3,4 mm |

* λ est le rapport entre la concentration en oxygène dans le four et la quantité stœchiométrique en oxygène nécessaire pour une combustion complète.

Avant d'effectuer des manipulations ultérieures, il est important de connaître les propriétés et les caractéristiques des matériaux initiaux. Afin d'y parvenir, différentes méthodes et techniques d'analyse ont été implémentées. Les résultats obtenus vont être discutés technique par technique ci-dessous.

3.1.1 XPS

La plupart des fonctionnalisations implémentées affectent la surface du charbon, il est donc important d'analyser ce qui se trouve à la surface des matériaux initiaux. Une analyse XPS d'un grain de CC a donc été effectuée.

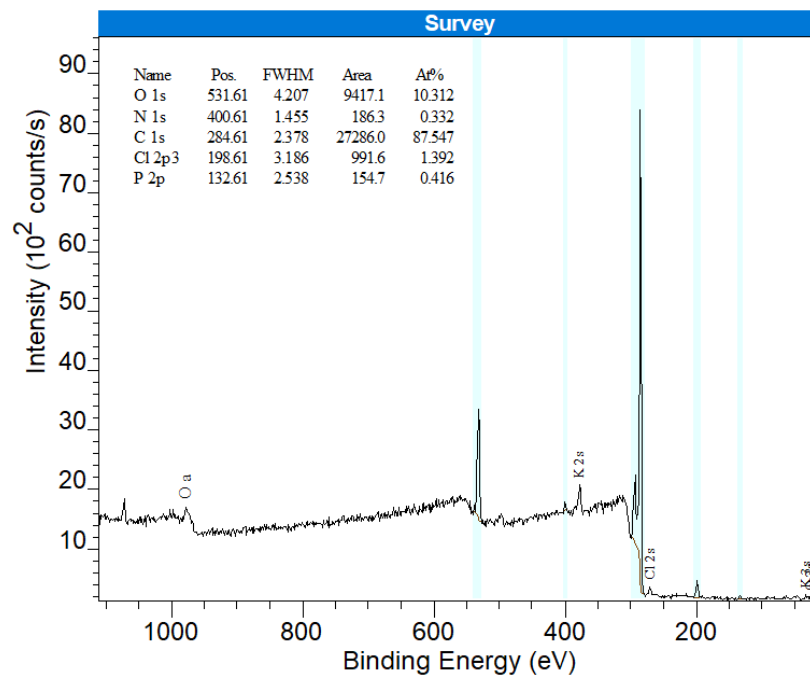


Figure 16. Survey scan (spectre général) XPS du CC

La Figure 16 présente le spectre général d'un échantillon de CC obtenu par analyse XPS. À partir de ce spectre, on peut estimer quels atomes se trouvent à la surface de notre charbon ainsi que leur environnement chimique, c'est-à-dire sous quelle forme ils se trouvent. Comme attendu, le pic correspondant au carbone est le pic le plus important. C'est sur ce dernier que la calibration du spectre a été effectuée. On peut également remarquer la forte présence d'oxygène provenant de la noix de coco. La présence d'autres éléments, comme du chlore, du potassium ou encore un peu d'azote, est aussi observée. Le chlore est sûrement une contamination

provenant potentiellement de sel (NaCl), le potassium et l'azote proviennent de la noix de coco elle-même.

En regardant avec une haute résolution le pic correspondant à C1s (Figure 17A), il est notable que les atomes de carbone situés à la surface semblent être aliphatiques (pic rouge) et non aromatiques comme ceux du Calgon (Figure 17B). Le reste des atomes de carbone sont des espèces oxydées de ce dernier (pics bleu clair, vert et brun), et on observe aussi des pics attribuables au potassium.

Le Calgon est un charbon actif, il est composé d'une succession de couches de graphène organisées de manière assez irrégulière. Les charbons ayant à leur surface des carbonés aromatiques sont caractérisés en XPS à partir d'un petit pic situé à quelques eV après le pic principal du C1s. Ce pic nommé « Shake-up » (pic bleu foncé) est relié à l'effet d'un transfert d'électron $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁴⁶. Dans ces composés, cela provient de la délocalisation des électrons dans les cycles aromatiques⁴⁷.

La présence de carbonés aliphatiques (confirmée par l'absence de pic « Shake-up ») provient sûrement d'un reste de matière première n'ayant pas été totalement carbonisé. La coquille de noix de coco étant composée majoritairement de cellulose, hémicellulose et lignine⁴⁸, on est en droit de se demander lequel des trois peut encore se retrouver à la surface d'un charbon après la pyrolyse effectuée à 500°C. Des travaux de caractérisation de ces trois composés ont permis de démontrer que la lignine a beaucoup de difficultés à être carbonisée dans son entièreté, à moins d'atteindre des températures d'environ 900°C⁴⁹. La surface du CC serait alors recouverte d'une couche de lignine n'ayant pas été totalement carbonisée. La calibration des spectres XPS de l'échantillon de CC a été considérée en conséquence et le pic du carbone a été fixé à une énergie de liaison égale à 284,8 eV correspondant à l'énergie de liaison d'un carbone C-H aliphatique. Les atomes de carbone à la surface du CB (Figure 17C) démontrent une structure similaire à ceux du CC car comme pour ce dernier, il n'y a pas de pic pouvant être associé au phénomène de « Shake-up ».

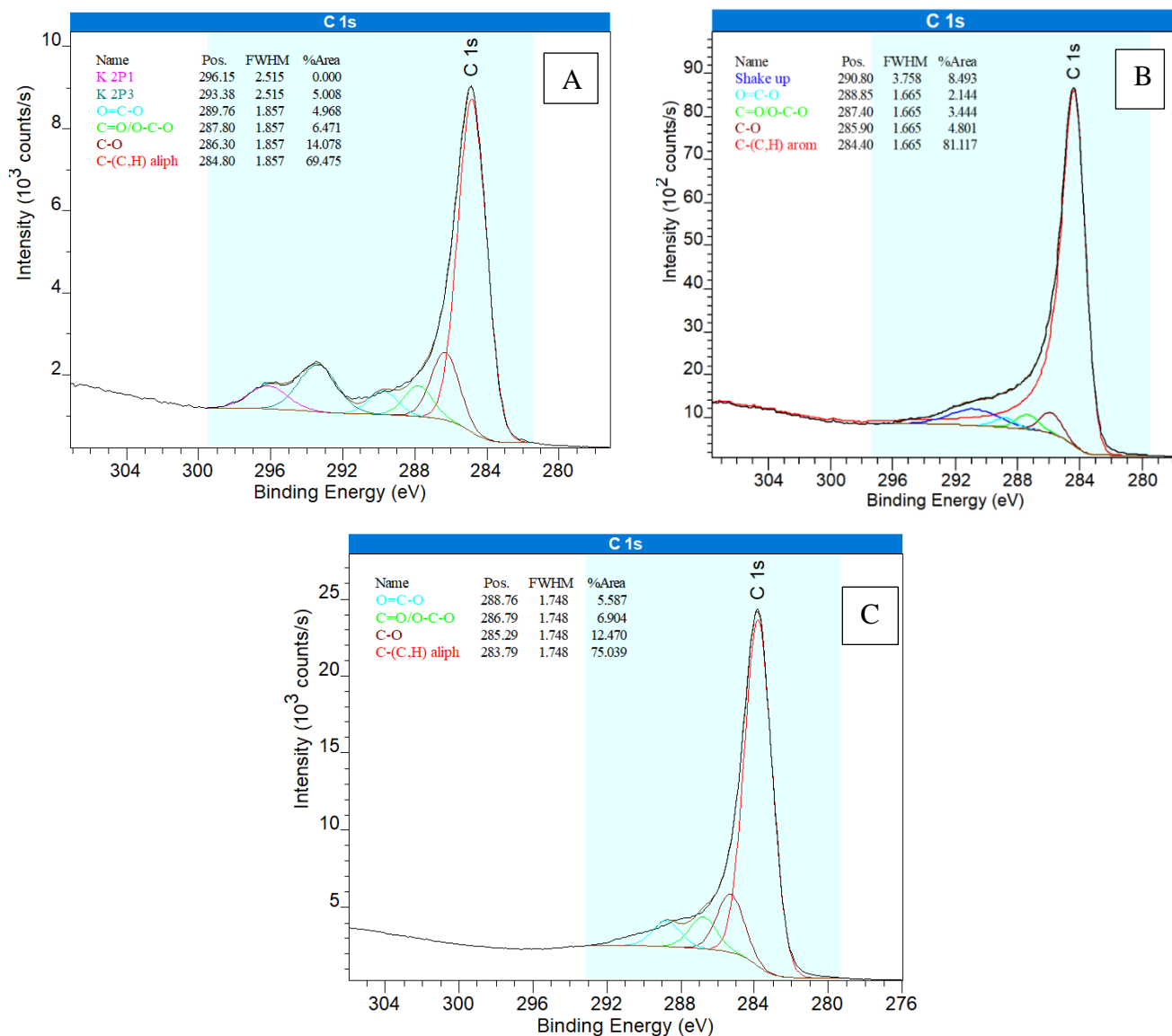


Figure 17. Spectres XPS : pic C1s haute définition pour les charbons sélectionnés : A) CC B) Calgon C) CB

3.1.2 Titrages de Boehm

Lors des fonctionnalisations, les échantillons sont oxydés par différentes méthodes et leur taux d'oxydation est estimé à partir de leur teneur en fonctions acides. Il est intéressant de mesurer l'acidité des échantillons initiaux avant toute fonctionnalisation (Figure 18), pour avoir un chiffre de référence.

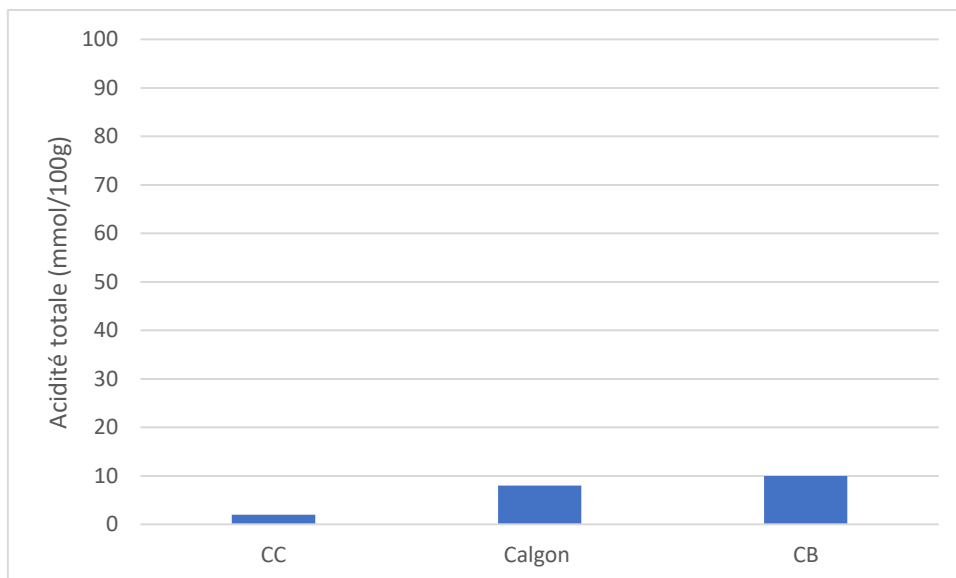


Figure 18. Concentration en fonctions acides à la surface des charbons non fonctionnalisés

Suivant le mode opératoire détaillé au point 2.2, les titrages ont démontré que le CC, le CB et le Calgon possèdent tous une acidité initiale inférieure à 10 mmol/100g.

Lors des titrages de Boehm effectués avec les échantillons de CC, les solutions devenaient sombres lorsque les bases étaient ajoutées, rendant compliquée la détection du changement de couleur de l'indicateur coloré (Figure 19).

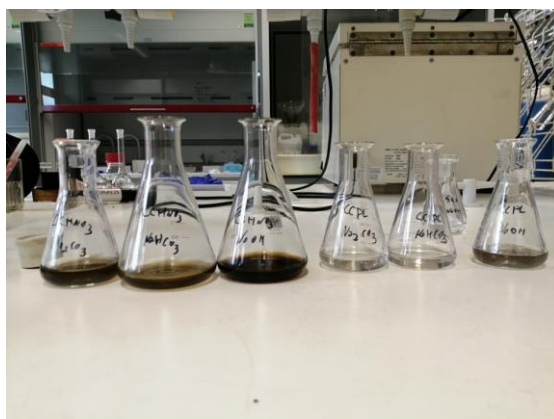


Figure 19. Solutions sombres obtenues lors des titrages de Boehm du CC

Cette noirceur dans les solutions pourrait éventuellement être liée à la couche de carbone aliphatique située à la surface du CC réagissant avec le NaOH. La surface du CC

contiendrait des impuretés de surface, telles que des acides humiques par exemple, se détachant de celle-ci en milieu basique. Une technique de nettoyage a été imaginée afin d'essayer de remédier à ce problème, un lavage successif de 4 g de CC par : 1 L de NaOH 0,1M ; 1 L de HCl 0,1M ; 1 L de NaOH 0,01M ; 1 L de HCl 0,01M, 1 L d'eau et enfin 1 L d'acétone. La Figure 20 démontre une forte amélioration de la transparence de la solution après ce traitement.

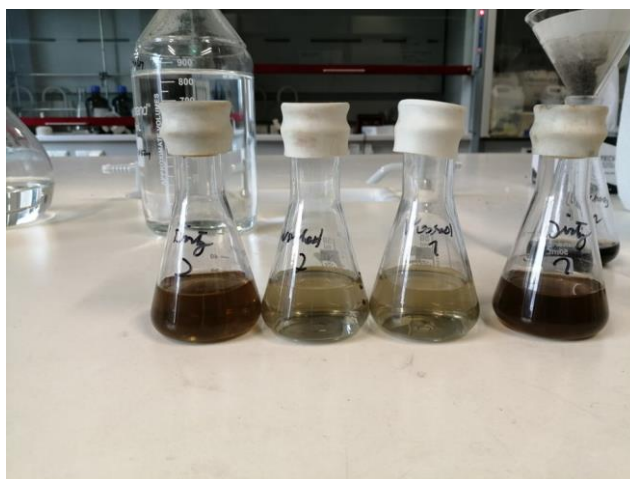


Figure 20. Solutions lors des titrages de Boehm de CC : solutions provenant d'une basification de charbons non lavés aux extrémités et solutions provenant d'une basification de charbons lavés situés au centre

Toutes les fonctionnalisations des échantillons ont été effectuées avec des charbons lavés.

3.1.3 Analyses par physisorption d'azote

Tableau 2. Caractéristiques texturales des matériaux initiaux

| Echantillon | Surface spécifique totale (m ² /g) | Surface spécifique développée par les micropores (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Surface spécifique externe (m ² /g) |
|-------------|---|--|---|--|
| Calgon | 1065 | 1060 | 0.418 | 5 |
| CC | < 200 (estimée) | / | / | / |
| CB | 65 | 0 | / | / |

Une des grandes questions du travail est de savoir si la surface spécifique joue un rôle dans les performances de récupération d'or des charbons en milieu thiosulfate. La surface totale du Calgon et celle du noir de carbone ont été mesurées par BET et la méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique développée par les micropores ainsi que le volume microporeux (Tableau 2) du Calgon est détaillée au point 2.2. Le Calgon possède une très grande surface spécifique, développée surtout par les micropores. Le CB présente une petite surface et est essentiellement non poreux.

Une analyse BET d'un échantillon de CC a également été réalisée mais le dégazage de l'échantillon a été très problématique et aucun équilibre n'a pu être atteint lors de la calibration avant la mesure. La valeur de surface spécifique totale a donc été estimée en fonction de la méthode ASTM D4607⁵⁰, la surface spécifique totale pouvant être reliée à la quantité d'iode adsorbée par rapport à la masse de charbon.

L'indice d'iode adsorbé mesuré est inférieur à 233 mg/g, là où les charbons actifs commerciaux ont des indices d'iode compris entre 500 et 1200 mg/g se rapportant à des surfaces spécifiques totales équivalentes à 900-1100 m²/g⁵¹. Le CC aurait donc une surface spécifique totale inférieure à 200 m²/g. De plus, l'indice d'iode nous permet aussi de confirmer l'absence de micropores dans ce carbone, alors que l'on peut en retrouver à la surface du Calgon. Il était attendu que la surface spécifique totale du CC soit plus basse que le Calgon car l'apparition de micropores provient de l'activation du charbon pour donner le charbon actif⁵², et le CC n'a pas été activé.

3.2 Fonctionnalisations

3.2.1 Traitement thermique

Dans le but d'enlever la couche de carbone aliphatique à la surface du charbon de coco, des échantillons de CC ont été traités thermiquement par deux types de chauffage : au four à atmosphère faible en oxygène (four à oxygène) et au four tubulaire (atmosphère N₂). La méthode de préparation des échantillons est reprise au point 2.3.6. Le schéma de chauffage est illustré dans la Figure 21.

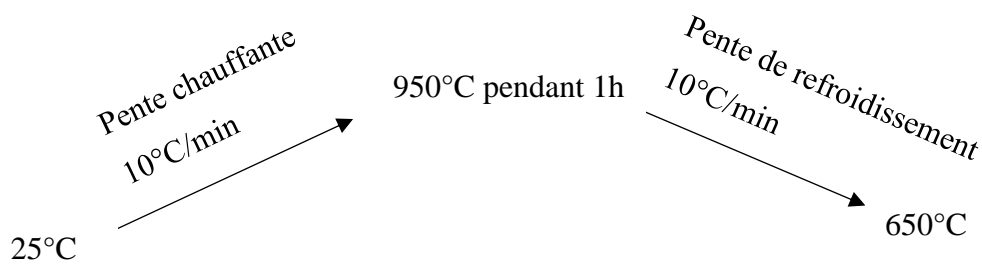


Figure 21. Schéma de chauffage dans le four à O₂ et dans le four tubulaire

Afin de vérifier si cette couche de carbone aliphatique s'est enlevée, une analyse XPS de l'échantillon traité thermiquement a été réalisée. La Figure 22 démontre que le pic C1s de l'échantillon traité thermiquement au four à oxygène n'est pas le même qu'avant le chauffage. On peut discerner le pic correspondant au « Shake-up », comme expliqué précédemment au point 3.1.1. On retrouve donc à la surface de cet échantillon des carbones aromatiques. La calibration du pic C-(C,H) de cet échantillon a été réalisée vers 284,6 eV, au même endroit que le charbon actif.

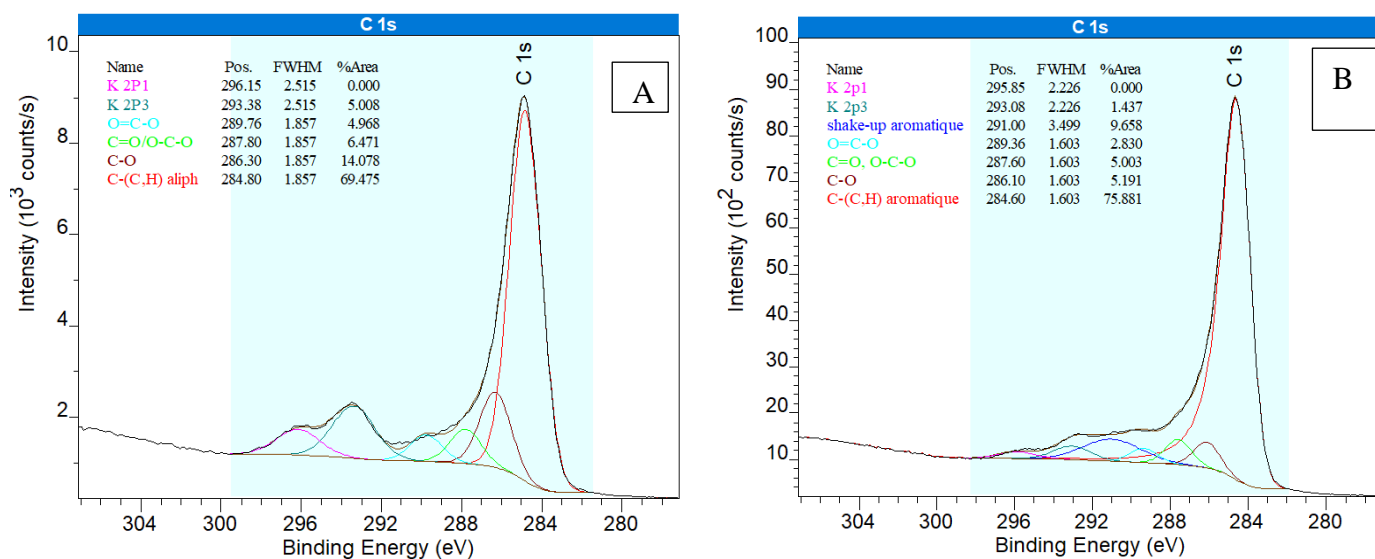


Figure 22. Spectre XPS haute résolution C1s du charbon avant (A) et après (B) avoir été traité thermiquement au four O₂

Le charbon de coco ayant été traité au four à oxygène démontre une grande différence en matière d'environnement chimique de sa surface par rapport au CC. Afin de déterminer les nouvelles propriétés des charbons traités thermiquement au four à oxygène ou au four à azote,

un titrage de Boehm (Figure 23) ainsi qu'une analyse de physisorption d'azote ont été effectués. Ces échantillons seront nommés HTCC O₂ et HTCC N₂, HTCC voulant dire « heat treated coconut carbon ».

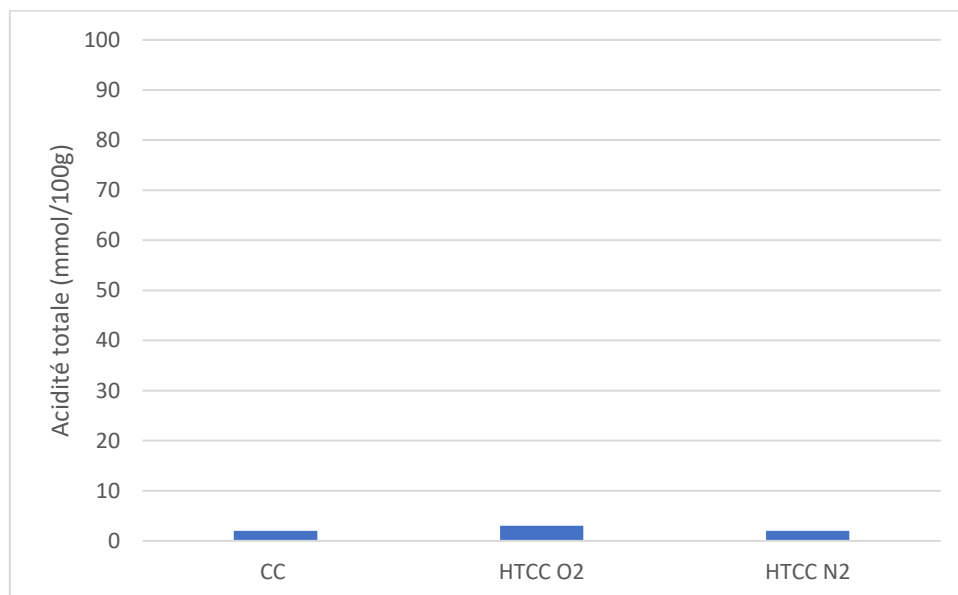


Figure 23. Concentration en fonctions acides dans les échantillons traités thermiquement

Les teneurs en fonctions acides estimées à partir du titrage de Boehm sont similaires à celles obtenues avant le traitement thermique, le charbon n'a donc pas subi d'acidification lors de son chauffage.

La mesure de physisorption d'azote (Tableau 3) démontre par contre un changement dans la structure du solide.

Tableau 3. Résultats des mesures texturales sur les CC traités thermiquement

| Echantillon | Surface spécifique totale (m ² /g) | Surface spécifique développée par les micropores (m ² /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Surface spécifique externe (m ² /g) |
|---------------------|---|--|---|--|
| Calgon | 1065 | 1060 | 0,418 | 5 |
| CC | < 200 | / | / | / |
| HTCC O ₂ | 895 | 889 | 0.310 | 7 |
| HTCC N ₂ | 115 | 107 | 0,0409 | 9 |

La surface spécifique totale du HTCC O₂ est largement plus grande à celle du CC (qui est inférieure à 200 m²/g) et est comparable à celle du Calgon. Elle révèle l'apparition de micropores à la surface du charbon. Ce type de texture ainsi qu'une haute surface spécifique totale est typique d'un charbon actif.

Il se peut que la couche de carbones aliphatiques, se transformant en CO et en CO₂ dans le four à O₂, ait formé des micropores et ainsi « activé » le charbon⁵³. De plus la lignine a tendance à produire ces gaz à des températures avoisinant les 700°C⁴⁹.

L'échantillon ayant été traité thermiquement au four sous atmosphère d'azote ne démontre pas l'apparition d'une grande surface spécifique après le chauffage. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas d'oxygène dans le milieu, empêchant ainsi l'activation du charbon. Il a été observé que la porosité d'un charbon augmente en fonction de la concentration en oxygène dans le réacteur lors d'une pyrolyse à une même température d'environ 900°C⁵⁴. Le four à atmosphère d'azote ne contenant pas d'oxygène, il ne peut pas créer une microporosité dans le charbon.

3.2.2 Fonctionnalisation chimique

Il a été démontré précédemment au laboratoire que le Calgon peut récupérer de l'or en milieu thiosulfate de façon très efficace quand sa surface a été modifiée en y ajoutant diverses fonctions. Un des objectifs du présent travail repose sur le questionnement d'une similaire

capacité de récupération de l'or du CC s'il est fonctionnalisé avec les mêmes fonctions. Des échantillons de CC, de HTCC et de CB ont donc été fonctionnalisés pour y greffer des fonctions amines (primaire et quaternaire) et des fonctions thiols. Le CB est introduit dans cette étude en tant que carbone non poreux, comme point de comparaison. La méthodologie utilisée pour la fonctionnalisation repose sur les mêmes synthèses que celles qui ont été utilisées pour fonctionnaliser le Calgon. La totalité des synthèses requiert tout d'abord une réaction d'oxydation suivie d'une réaction d'acylation qui sont identiques pour toutes les finalités. Ces deux premières étapes vont donc tout d'abord être décrites ci-dessous.

3.2.2.1 Oxydation

Afin de venir déposer des fonctions amines ou des fonctions thiols, il faut d'abord oxyder la surface des charbons^{21,55-57}. Dans ce but, deux méthodes distinctes ont été utilisées : une oxydation avec des conditions dites « fortes » en utilisant de l'acide nitrique en solution et une oxydation en conditions « douces » en exposant les échantillons à du plasma généré par arc électrique dans une atmosphère d'air humide. L'oxydation des échantillons sera quantifiée par la teneur en fonctions acides situées à leur surface. Cette teneur sera mesurée par titrages de Boehm.

3.2.2.1 a) Oxydation à l'acide nitrique

Les échantillons de carbone ont été oxydés en phase liquide selon le mode opératoire décrit au point 2.3.1. La concentration en acide nitrique doit être suffisante afin d'oxyder suffisamment l'échantillon mais ne doit pas être trop élevée afin de ne pas dégrader la structure du charbon^{35,58}. Si la structure du charbon est trop endommagée, cela ne résoudrait pas le problème qui était de trouver une alternative aux résines insuffisamment résistantes à l'abrasion. Néanmoins, il est important de souligner que l'oxydation par acide nitrique fragilise dans tous les cas le charbon³⁵. La durée de la réaction ainsi que la vitesse de l'agitation sont aussi des paramètres pouvant endommager le charbon s'ils ne sont pas optimaux. Les conditions choisies sont celles qui ont été utilisées précédemment au laboratoire, lors des oxydations

similaires du Calgon : 6 h de réaction et une concentration en acide nitrique égale à 2,5 M. L'acidité des échantillons ayant été ainsi oxydés est mesurée par titrages de Boehm.

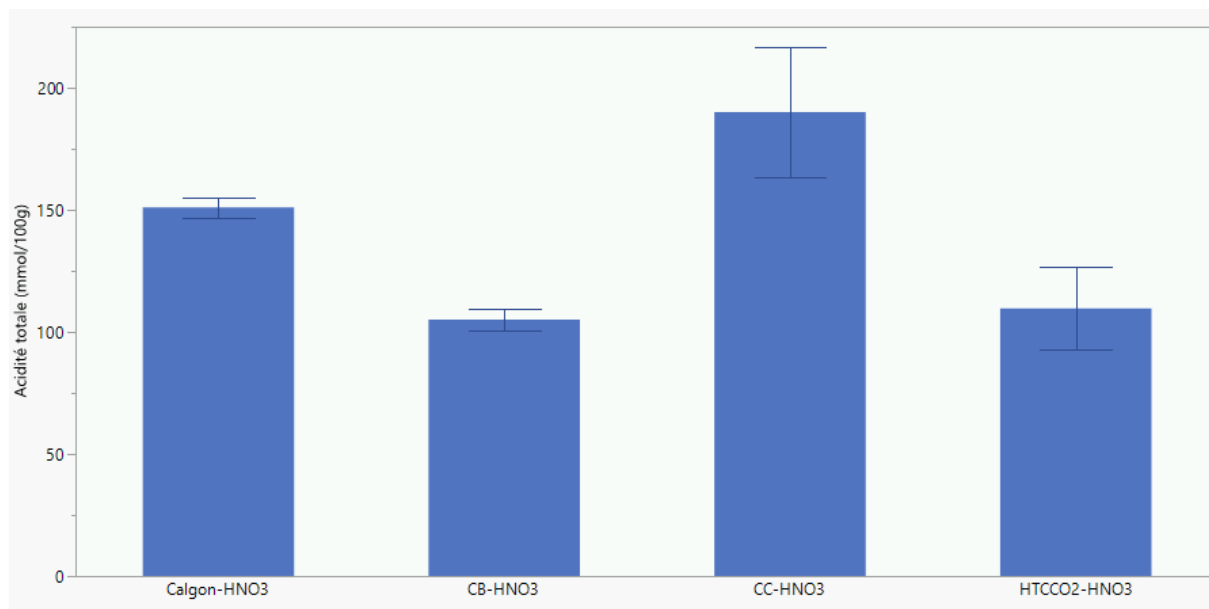


Figure 24. Acidité totale des échantillons oxydés par HNO₃ en solution

La Figure 24 présente les acidités totales obtenues par titrage de Boehm au NaOH. Tous les échantillons ont vu leur concentration en fonctions acides augmenter de façon importante, démontrant ainsi que cette technique est efficace pour oxyder des charbons. Les échantillons oxydés de CC ou dérivant de ce dernier démontrent une certaine hétérogénéité des valeurs obtenues après l'oxydation, qui sont très dispersées (écart-type plus important). Le CC oxydé possède une acidité totale moyenne égale à 190 mmol/100g et des valeurs comprises entre 220 et 170 mmol/100g tandis que le HTCC a une acidité moyenne de 110 mmol/100g et des valeurs comprises entre 140 et 102 mmol/100g.

Ceci vient renforcer l'idée d'une surface irrégulière réagissant très aléatoirement avec l'acide nitrique. De plus, les mesures d'acidité sont encore plus élevées pour le CC-HNO₃ que pour le Calgon. Par contre, l'acidité de l'échantillon oxydé après le traitement thermique est plus basse que celle de l'échantillon n'ayant pas été chauffé, indiquant que ce chauffage a augmenté la qualité de la surface carbonée, la rendant moins sensible à l'attaque chimique.

Il était aussi important de vérifier quels types de fonctions acides se formaient à la surface du charbon après l'oxydation en solution. Pour cela, des titrages de Boehm différentiels

ont été mis en œuvre. Les différents types de fonctions pouvant se retrouver à la surface sont alors regroupés en trois groupes en fonction de leur pKa, avec des motifs chimiques représentatifs de chaque groupe qui sont respectivement les fonctions carboxyliques, lactoniques et phénoliques. Celles-ci ne sont bien entendu pas les seules fonctions présentes à la surface du charbon mais, par facilité, ces trois sites acides sont nommés de manière symbolique et regroupent un ensemble de fonctions ayant des pKa similaires.

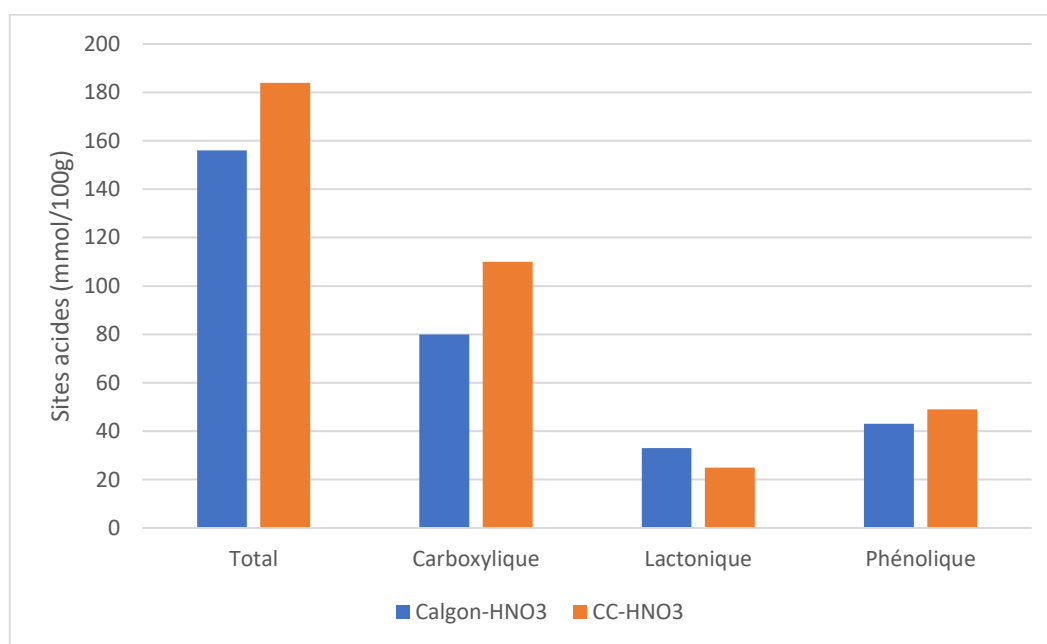


Figure 25. Distribution des groupes fonctionnels en surface des échantillons oxydés à l'acide nitrique en solution

La Figure 25 démontre que l'oxydation par l'acide nitrique en solution donne la même répartition des fonctions acides, que ce soit pour les échantillons préparés à partir de Calgon ou pour les échantillons préparés à partir de CC. Dans les deux cas, la formation de fonctions carboxyliques à la surface du charbon est favorisée, c'était le résultat attendu car l'oxydation par acide nitrique est une technique récurrente dans les travaux de fonctionnalisation sur carbone et il a été prouvé qu'elle favorise l'apparition de fonctions carboxyliques sur ce type de surface⁵⁹. La formation des fonctions carboxyliques a été confirmée par une analyse IR d'un échantillon ayant été oxydé à l'acide nitrique.

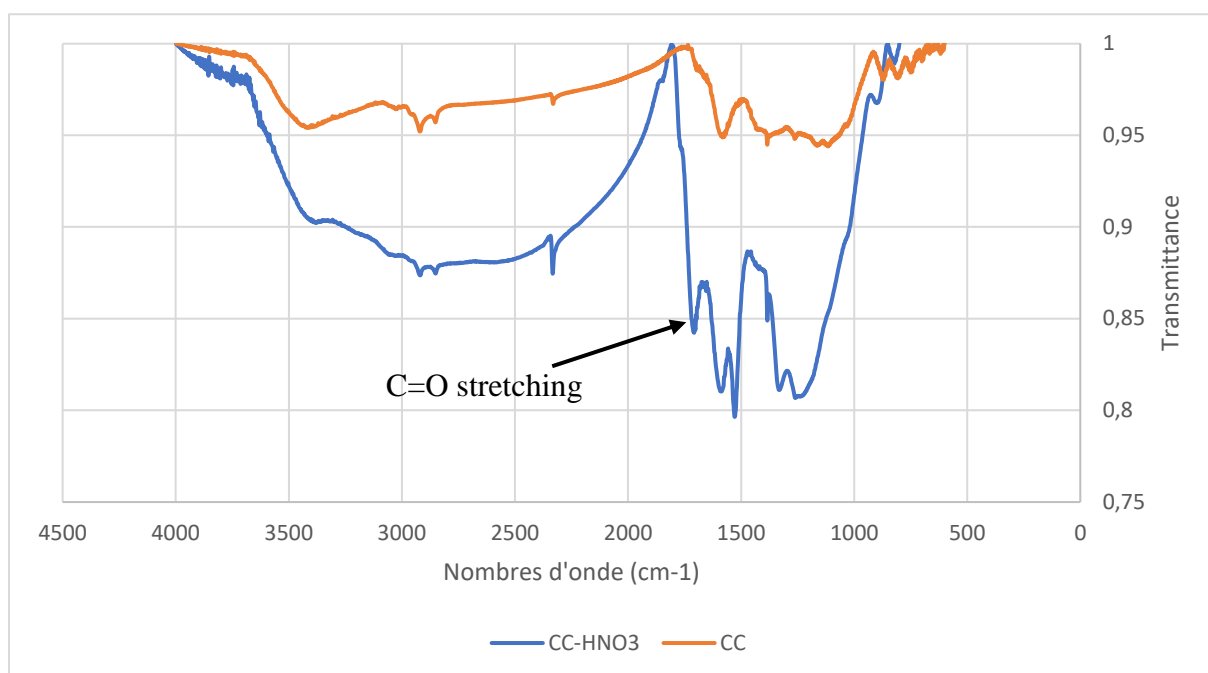


Figure 26. Spectre infrarouge d'un échantillon de CC oxydé à l'acide nitrique avec le pic correspondant à la fonction carboxylique à 1735cm^{-1}

Traditionnellement, on détecte les fonctions carboxyliques en infrarouge grâce au pic correspondant à la vibration de la liaison C=O du groupe COOH aux alentours de 1735 cm^{-1} ⁶⁰. En observant le spectre du CC avant et après l'oxydation (Figure 26), on peut voir effectivement l'apparition du pic à cet endroit-là, confirmant une bonne oxydation du solide.

3.2.2.1 b) Oxydation par exposition au plasma

Le générateur à plasma Glid-Arc est un instrument permettant la génération de différents types d'espèces réactives comme O_2^* , H_2O^* , OH^* , ou encore OH^- lorsque le gaz utilisé est de l'air humide. Toutes ces molécules réactives viennent attaquer et modifier la surface du charbon⁶¹, ce qui donne au charbon un caractère acide. Les échantillons ont été oxydés selon le mode opératoire et avec les paramètres décrits au point 2.3.2. Après oxydation, les échantillons sont analysés par titrage de Boehm, afin de déterminer l'acidité totale des échantillons (Figure 27).

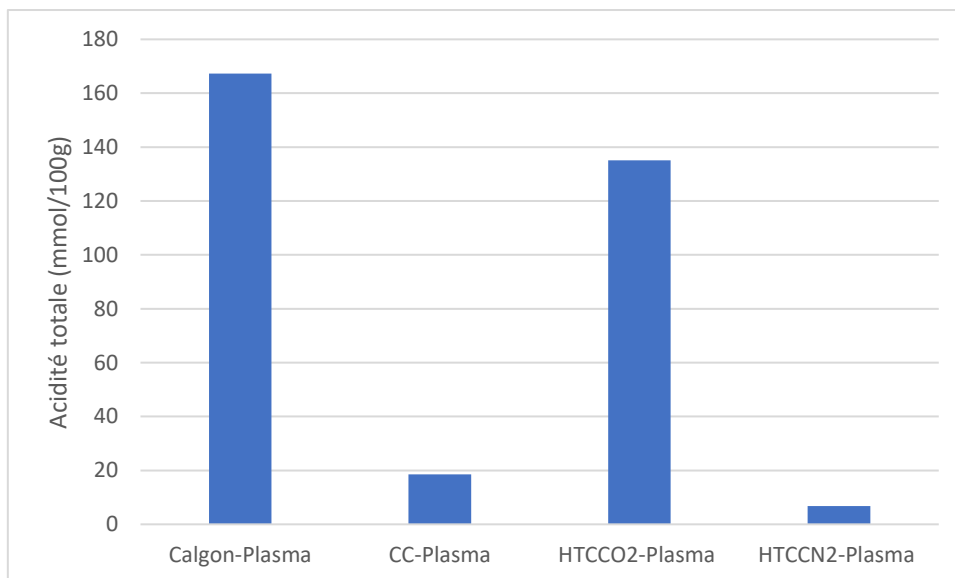


Figure 27. Acidité totale des échantillons oxydés par exposition au plasma

Il est évident à la lecture de ces résultats que l'exposition au plasma n'est pas une bonne méthode pour oxyder le CC. Cependant, après un traitement thermique dans le four sous oxygène, l'échantillon peut alors être oxydé efficacement par plasma, passant d'une acidité de 2 mmol/100g jusqu'à 135 mmol/100g. Si l'échantillon est chauffé dans le four sous azote, le résultat est similaire à celui avant tout traitement thermique, c'est-à-dire que la surface n'est pas suffisamment oxydée. En plus d'avoir des surfaces spécifiques différentes, les échantillons ayant été traités thermiquement dans le four sous oxygène ou sous azote diffèrent donc également par leur capacité à être oxydés par l'exposition au plasma. L'oxydation au plasma serait donc favorisée dans le cas où notre charbon est soit composé principalement de carbones aromatiques à sa surface soit présente une grande surface spécifique.

3.2.2.2 Acylation

Tout comme l'oxydation, l'acylation est une étape utilisée pour chaque stratégie de fonctionnalisation envisagée ici ^{21,34}. Le remplacement du groupe OH par un atome de chlore rend l'espèce plus réactive pour les fonctionnalisations qui suivent (Cl⁻ étant un meilleur groupe partant que OH⁻) ⁶².

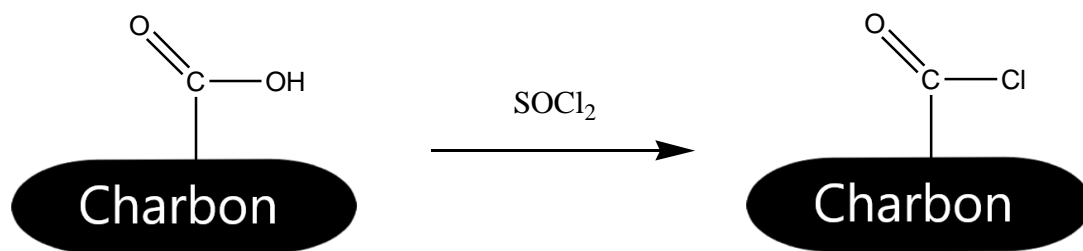


Figure 28. Schéma chimique de l'acylation d'une fonction carboxylique

Après avoir été oxydés, les échantillons sont mis en solution et sont acylés par du chlorure de thionyle. La quantité de chlorure de thionyle à ajouter dans le ballon est déterminée par la quantité de charbon oxydé qui y est ajouté, en fonction de la quantité de fonctions acides totales déterminée par titrage. Cette procédure étant connue au laboratoire depuis de nombreuses années, et la fonction résultante étant par définition très réactive, le solide intermédiaire obtenu n'est pas caractérisé (car assez instable) mais est engagé immédiatement dans les étapes ultérieures d'amination et de sulfuration.

3.2.2.3 Amination

L'idée de déposer des fonctions amines à la surface des charbons trouve un intérêt afin de mimer les propriétés des résines utilisées pour récupérer l'or en milieu thiosulfate³⁰.

Les réactifs ajoutés pour la réaction d'amination sont des di-amines qui viennent former un lien peptidique très stable, permettant ainsi d'éviter le lavage des fonctions amines en solution lors des applications. Cette méthodologie a déjà été employée à plusieurs reprises par le passé^{21,39}.

Dans le cadre de ce travail et comparativement aux expériences réalisées avec le Calgon, deux types de synthèse ont été privilégiés :

- Une amination primaire par réaction du charbon acylé avec de l'éthylènediamine

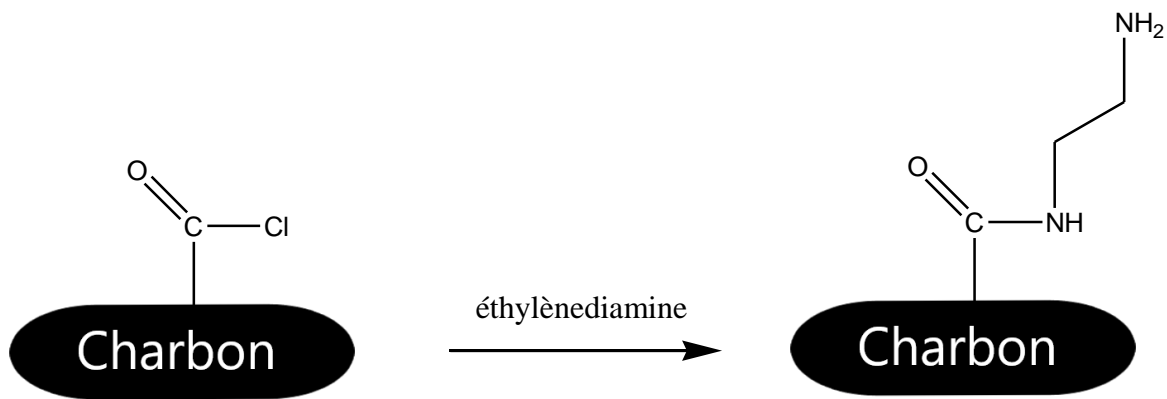


Figure 29. Schéma chimique de l'amination primaire

- Une amination quaternaire où, après avoir été fonctionnalisé par une fonction amine ternaire via la N,N-diméthyléthylènediamine, le charbon est méthylé par du triflate de méthyle afin d'obtenir la fonction amine quaternaire désirée.

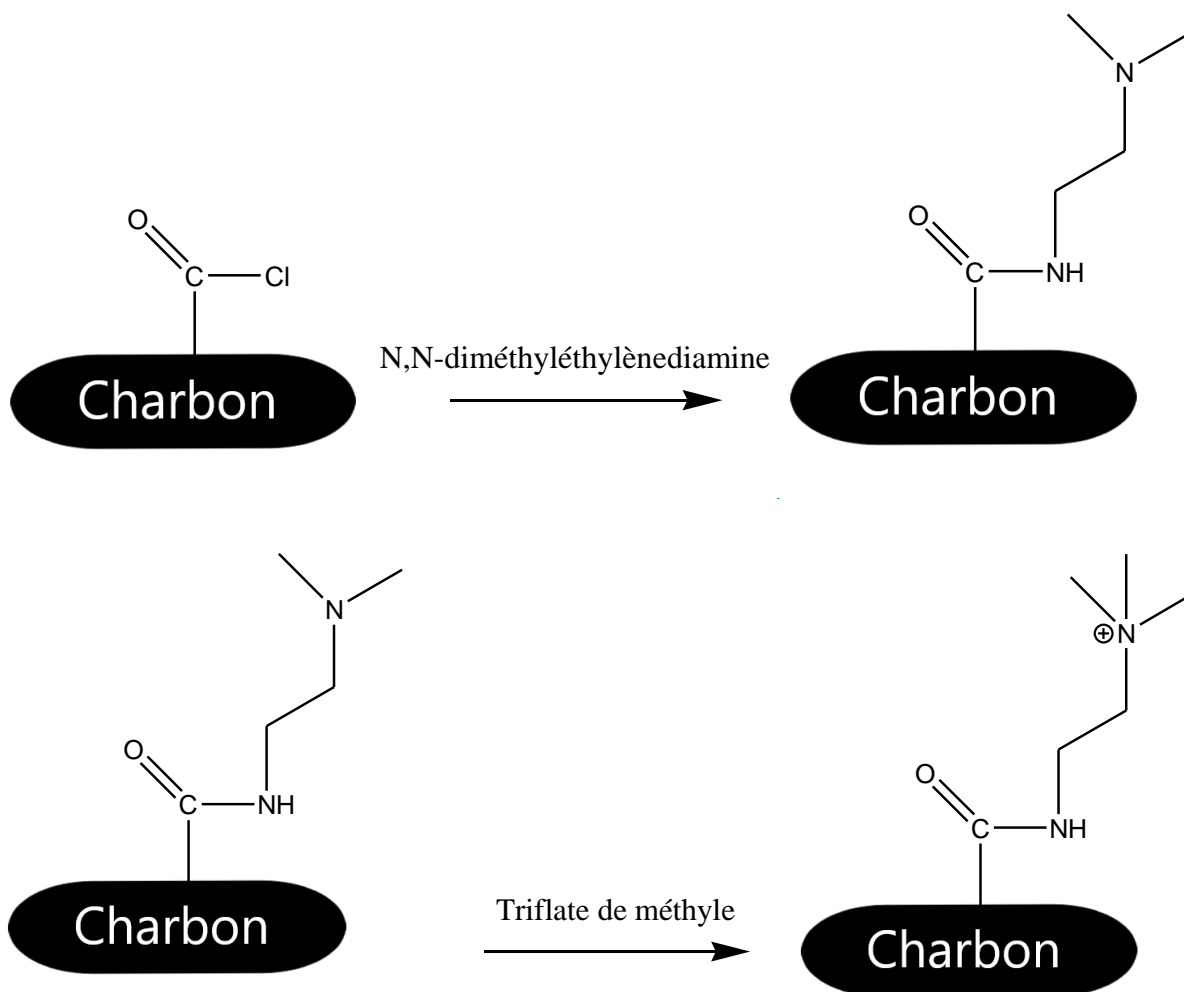


Figure 30. Schéma chimique de l'amination quaternaire

Les tests d'amination primaire et quaternaire ont été effectués sur des charbons de coco non traités thermiquement. La méthode d'oxydation par l'acide nitrique en solution a été utilisée car l'exposition au plasma n'avait pas permis une oxydation suffisante pour poursuivre ces synthèses.

3.2.2.3 a) Amination primaire

Certains échantillons ont été fonctionnalisés afin d'obtenir un charbon ayant des fonctions amines primaires terminales.

Après la synthèse de ces échantillons, des mesures infrarouges ainsi qu'une analyse par XPS ont été effectuées pour confirmer la présence des fonctions amines primaires à la surface des charbons.

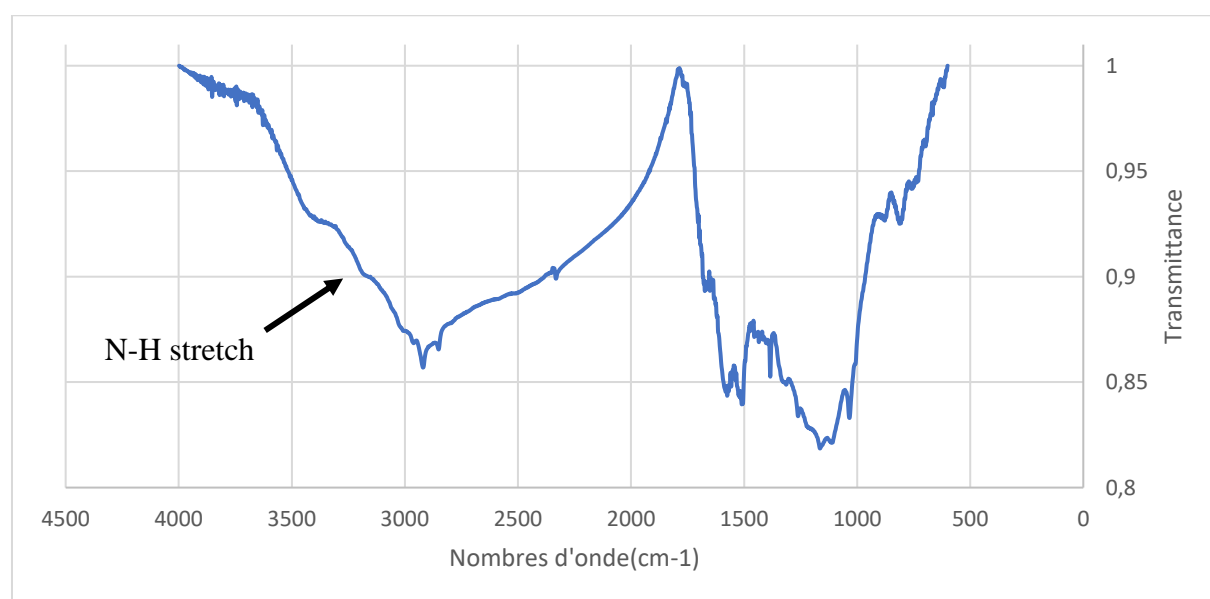


Figure 31. Spectre infrarouge d'un échantillon CC-NH₂ démontrant le pic correspondant à la fonction amine à 3200cm⁻¹

Sur la Figure 31, on peut observer le spectre infrarouge d'un échantillon de CC aminé. Il est assez difficile à caractériser mais il est néanmoins possible d'identifier un épaulement correspondant à la fonction amine aux alentours des valeurs estimées (3200 cm⁻¹)⁶³. Le principal souci que représente l'analyse du charbon par infrarouge est que l'échantillon est noir et cela

peut empêcher l'apparition de certaines bandes sur le spectre si la pastille de KBr est mal proportionnée en quantité entre l'échantillon et la poudre.

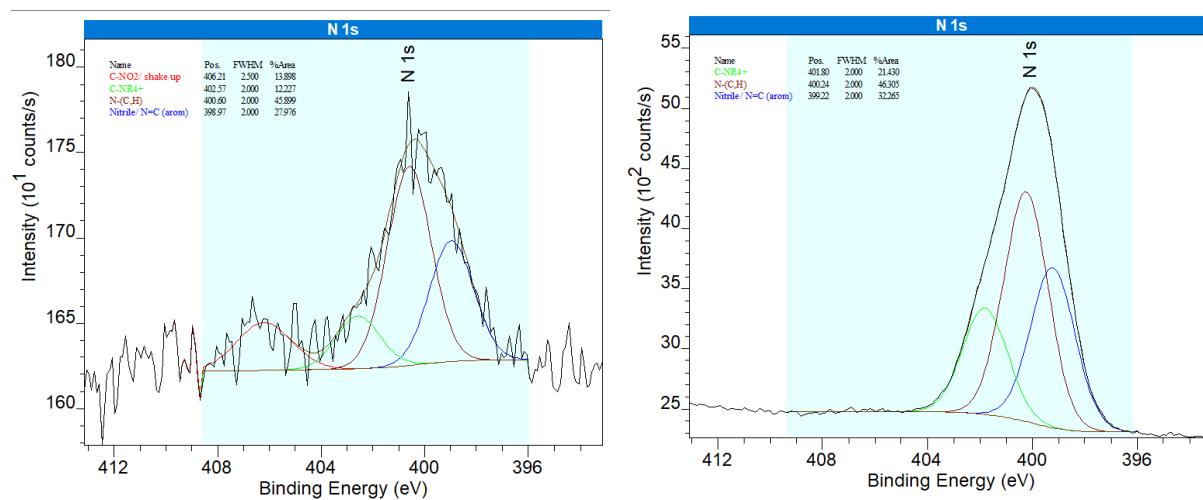


Figure 32. Spectre XPS à haute résolution N 1s d'un échantillon de CC (gauche) et de CC-NH₂ (droite)

La mesure XPS centrée sur le pic N1s à haute résolution présentée dans la Figure 32 démontre l'augmentation de la présence d'azote sur l'échantillon (le rapport N/C passe de 0,003 à 0,17 après amination). Sa composition est estimée comme étant majoritairement composée de fonctions amines primaires (pic pourpre) que l'on retrouve à une énergie de liaison de 400,2 eV⁶⁴. On peut aussi retrouver des atomes d'azote sous forme quaternaire (pic vert clair) aux alentours de 401,8 eV ainsi que des atomes d'azote liés doublement à des atomes de carbone caractérisés par une contribution (pic bleu) vers 399,2 eV. La teneur en azote ayant augmenté dans l'échantillon CC-NH₂ par rapport à CC (%at. N passant de 0,3% à 11,6%), il est conclu que la fonctionnalisation a bien eu lieu et que l'échantillon est prêt pour être testé en conditions de récupération d'or en milieu thiosulfate.

3.2.2.3 b) Amines quaternaires

Certains échantillons ont été fonctionnalisés afin d'obtenir un charbon ayant des fonctions amines quaternaires terminales. Dans ce cas, le charbon acylé réagit d'abord avec le N,N-diméthyléthylènediamine, et ensuite réagit avec du triflate de méthyle afin d'obtenir une fonction amine quaternaire.

Après la synthèse des échantillons, des mesures infrarouges ainsi qu'une analyse par XPS ont été effectuées pour confirmer la présence des fonctions amines quaternaires à la surface des charbons.

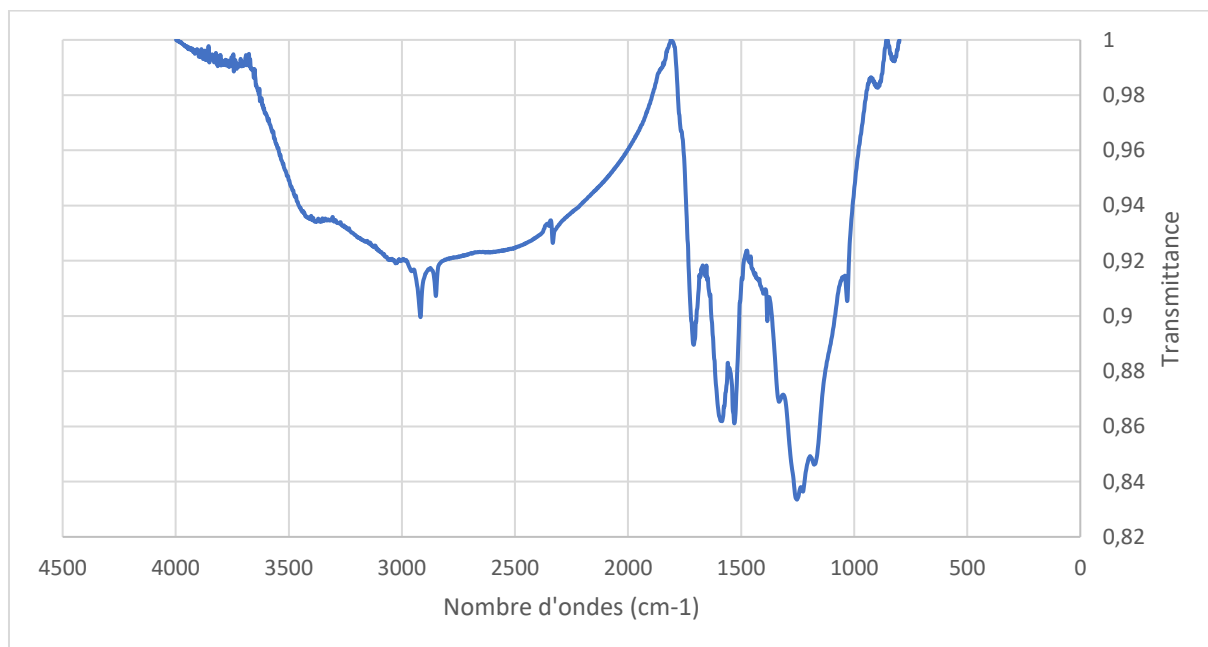


Figure 33. Spectre infrarouge d'un échantillon de CCNMe₃⁺

La Figure 33 présente le spectre infrarouge d'un échantillon de CC fonctionnalisé par une amine quaternaire. Malheureusement, ce dernier est à nouveau difficile à analyser car il est impossible de distinguer le pic correspondant à l'élongation des liaisons N⁺-CH₃ qui se situe normalement aux alentours de 3020 cm⁻¹⁶⁵. On peut tout de même remarquer le pic vers 1735 cm⁻¹⁶⁰ correspondant à la fonction carboxylique créée lors de l'oxydation par l'acide nitrique. Ceci signifie que toutes les fonctions acides n'ont pas réagi dans les étapes ultérieures.

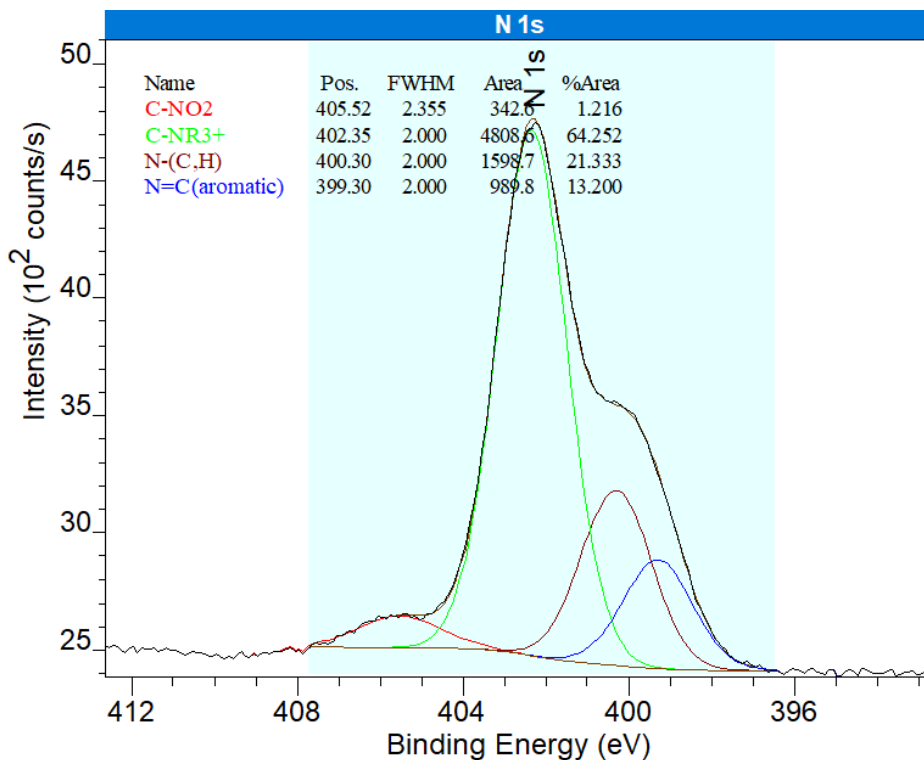


Figure 34. Spectre XPS à haute résolution N 1s d'un échantillon CC-NMe³⁺

L'analyse XPS (Figure 34) vient confirmer la présence de fonctions amines quaternaires à la surface du charbon. En effet, la forme la plus représentée dans la zone de l'azote est un ion ammonium quaternaire⁶⁴ (pic vert clair) situé à une énergie de liaison de 402,3 eV. On peut également retrouver des azotes aromatiques (pic bleu) vers 399,3 eV ainsi que des groupements nitrates (pic rouge) vers 405,5 eV. Enfin, on peut retrouver une contribution de fonctions amines primaires (pic pourpre) avec une énergie de liaison égale à 400,3 eV. Ayant confirmé la présence à la surface d'amines quaternaires, des tests de récupération d'or vont pouvoir être effectués avec l'échantillon.

3.2.2.4 Thiols

Les fonctions thiols ont une bonne affinité avec les métaux lourds⁶⁶. Il a été prouvé que c'est particulièrement le cas pour l'or³³. Certains échantillons ont été fonctionnalisés afin d'obtenir un charbon ayant des fonctions thiols terminales en surface. La synthèse est similaire

à différents travaux antérieurs de la littérature³⁴ mais les étapes d'oxydation et d'acylation ont été réalisées ici de la même manière que pour les fonctionnalisations aminées. De plus, cette méthodologie a également été employée pour la synthèse des échantillons de Calgon fonctionnalisés avec une fonction thiol. Une réaction entre un charbon acylé et la cystéamine forme la fonction thiol désirée.

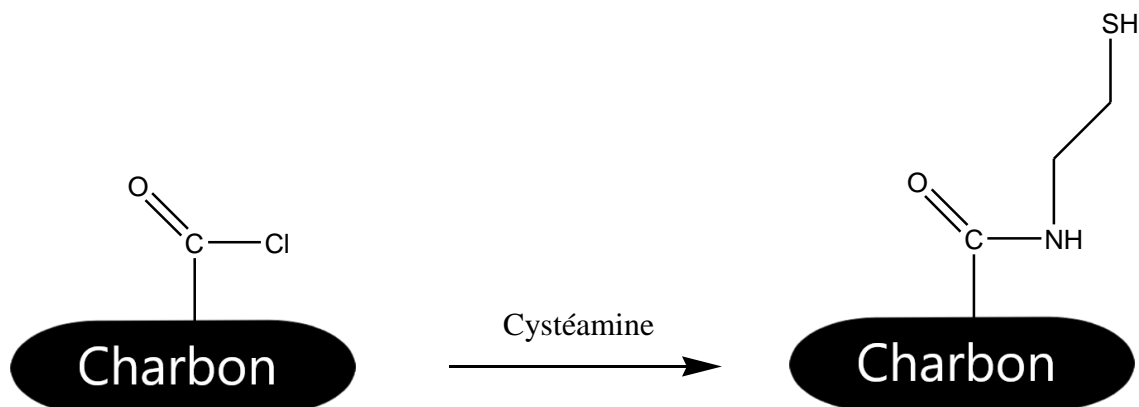


Figure 35. Schéma chimique de l'obtention de la fonction thiol désirée

Après leur synthèse, les échantillons ont été analysés par XPS afin de confirmer la présence d'atomes de soufre à la surface du charbon.

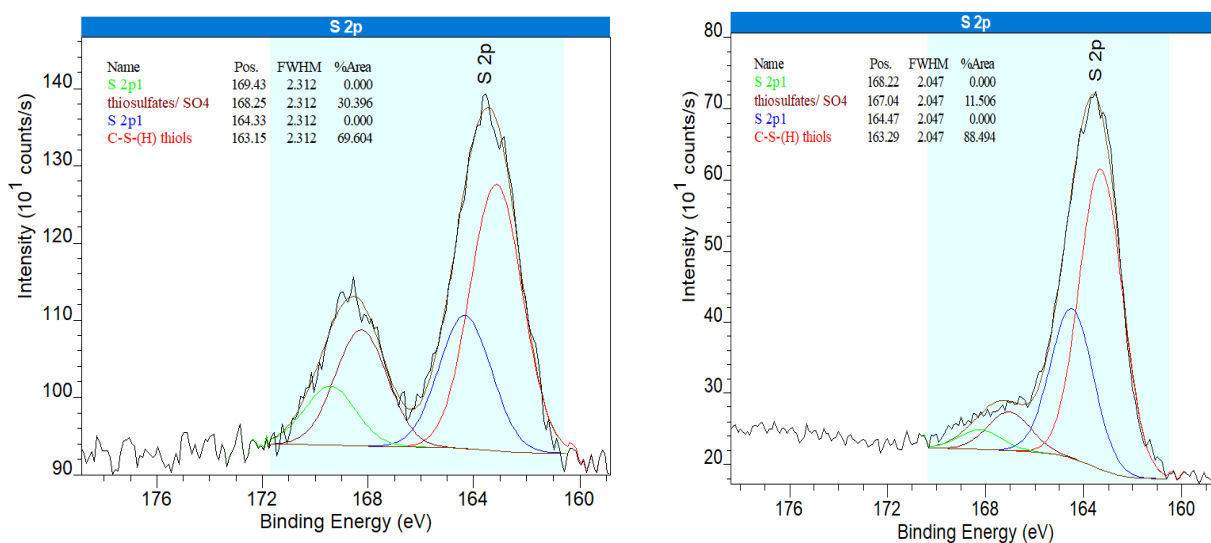


Figure 36. Spectres XPS à haute résolution dans la zone S 2p pour les échantillons CB-SH (gauche) et CCHT-SH (droite)

Les spectres XPS (Figure 36) de CB-SH et de CCHT-SH confirment la présence de fonctions thiols à la surface des échantillons. On les retrouve à des énergies de liaison égales à 163,7 eV et le reste des atomes de soufre sont sous forme de sulfates, le pic leur correspondant se situant aux alentours de 167 eV⁶⁷. Le CB-SH et le HTCC-SH ont respectivement 2,4 et 4,1% d'atomes de soufre à leur surface. Le CB et le CC ne possédant pas de soufre à leur surface initialement, le greffage des fonctions thiols est un succès.

3.3. Tests de récupération d'or

Après avoir fonctionnalisé des échantillons de charbon, il est temps de tester ces derniers afin de déterminer leur capacité à récupérer l'or dans une solution de thiosulfate d'or. Cette propriété est déterminée par des mesures d'absorption atomique. Des solutions de concentrations différentes en aurothiosulfate de sodium sont mises en contact avec les charbons fonctionnalisés et leur concentration en or est déterminée avant et après le contact avec les échantillons. Des solutions standards d'or ont été préparées afin de réaliser une droite de calibration permettant ainsi de relier les concentrations en or à l'absorption atomique des solutions. Les résultats sont ensuite comparés avec des échantillons de Calgon et de CB fonctionnalisés, sur base de la nature de la fonctionnalisation du carbone engagé dans les tests.

3.3.1 Charbon traité thermiquement

Le charbon CC ayant été traité thermiquement dans un four sous oxygène démontre un changement à sa surface : la couche de carbones aliphatiques a été retirée ou du moins très amincie et sa surface spécifique a largement augmenté grâce à l'apparition de micropores (Tableau 3). Par contre, si le charbon a été chauffé dans un four sous atmosphère d'azote, sa surface reste inchangée. Il est intéressant de voir si l'augmentation de la surface spécifique a une importance pour les performances de récupération d'or.

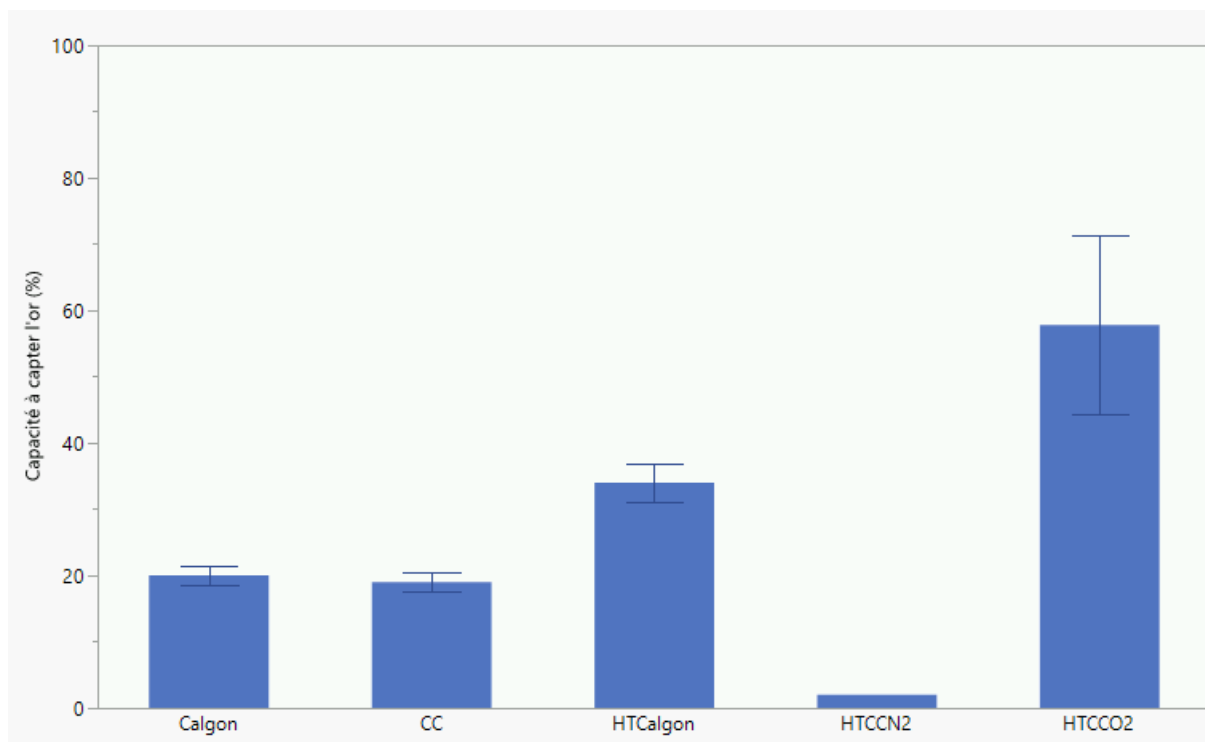


Figure 37. Capacité à capter l'or dans une solution concentrée à 10 ppm en thiosulfate d'or pour les échantillons traités thermiquement

La Figure 37 nous montre que le Calgon et le CC ont la même capacité à capter l'or au départ. De plus, leur efficacité à tous les deux a pu être améliorée ; le Calgon a vu sa capacité à capter l'or passer de 20 à 34% et le CC de 19 à 58% par traitement thermique sous oxygène. On peut affirmer une amélioration de l'efficacité des charbons à capter l'or en milieu thiosulfate lorsque ceux-ci sont traités thermiquement dans un four à oxygène. Un échantillon de HTCC a même atteint les 80% de récupération.

Les échantillons de HTCCO2 démontrent des capacités de récupération de l'or très hétérogènes. Ce phénomène pourrait être expliqué par la surface très hétérogène du CC. Malgré cette grande variance, il est clair que la capacité à capter l'or a augmenté car elle a pour ainsi dire triplé en efficacité (de 19% jusqu'à 58%). Le traitement dans le four sous atmosphère d'azote a quant à lui fait diminuer le pourcentage de récupération d'or, il est possible que les fonctions aliphatiques situées à la surface du charbon n'aient pas été éliminées par le chauffage mais qu'elles soient au contraire venues s'accrocher plus profondément dans sa surface et que celles-ci perturberaient l'adsorption de l'or.

Une hypothèse pouvant expliquer une amélioration de la capacité à récupérer l'or des échantillons traités thermiquement au four sous oxygène serait que le passage à haute

température provoquerait un assèchement total de l'échantillon et que ce dernier absorberait toute solution étant mise en contact avec ce dernier. Le terme « d'effet éponge » serait utilisé pour décrire ce phénomène. Afin de répondre à cette question, des tests de récupération d'or ont été effectués avec des échantillons de HTCC ayant été placés dans de l'eau déminéralisée pendant 24 h puis séchés à l'étuve avant la mise en contact avec une solution 10 ppm d'or. Dans ce cas, on suppose que les micropores les plus fins seraient encore remplis d'eau. Cependant, il a été démontré que l'échantillon avait la même capacité à capter l'or qu'un échantillon de HTCC, même après avoir été mis en contact 24 h avec de l'eau déminéralisée, en atteignant une récupération de 60% de l'or en solution. L'hypothèse a donc été réfutée.

3.3.2 Amination

3.3.2.1 Amines primaires (-NH₂)

Les fonctionnalisations avaient pour but d'améliorer la capacité du CC à capter l'or, similairement à ce qui a été effectué précédemment pour le Calgon. Il faut désormais vérifier si les échantillons de CC-NH₂ captent aussi bien l'or que ceux de Calgon-NH₂.

Les échantillons de CC-NH₂ ont été mis en contact avec des solutions concentrées en or à 10 et 25 ppm.

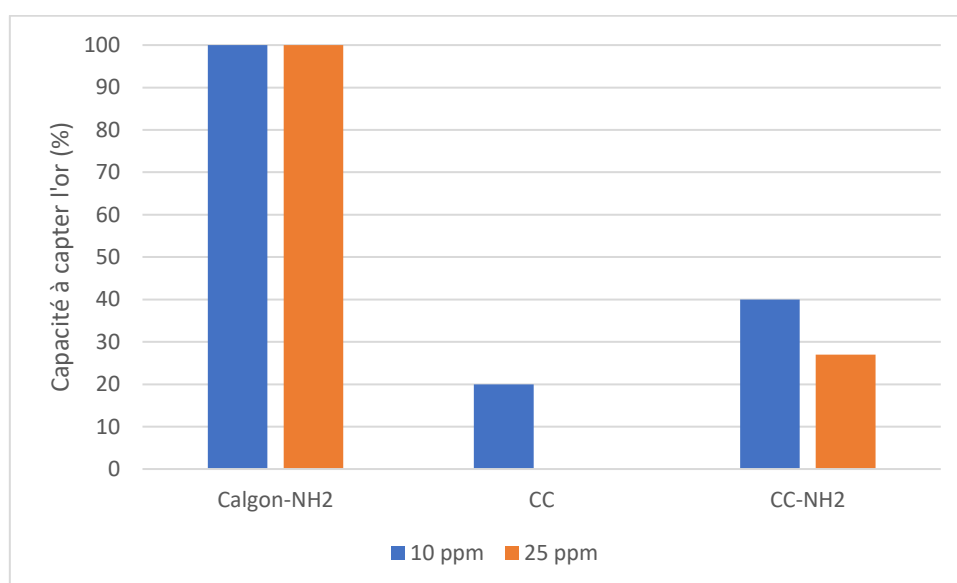


Figure 38. Capacité à capter l'or dans des solutions concentrées en thiosulfate d'or (10 et 25 ppm) pour les échantillons fonctionnalisés avec une amine primaire

Les résultats des tests de récupération d'or sont donnés à la Figure 38. L'amination primaire a amélioré la capacité du CC à récupérer l'or : le CC-NH₂ capture 2 fois plus d'or (40% de récupération d'or) que non fonctionnalisé (20% de récupération d'or). Elle n'est cependant pas aussi efficace que dans le cas du Calgon fonctionnalisé de la même manière. De plus, cette capacité diminue lorsque la concentration en or dans la solution augmente, là où le Calgon-NH₂ reste tout aussi performant. La présence d'une couche de carbones aliphatiques pourrait ainsi gêner l'interaction entre les fonctions amines du charbon et les molécules de thiosulfate d'or.

3.3.2.2 Amines quaternaires (-NMe₃⁺)

De même que pour l'amine primaire, la présence de l'amine quaternaire devrait améliorer la capacité du charbon à capter l'or. Les échantillons de CC-NMe₃⁺ ont été mis en contact avec des solutions concentrées en or à 10 et 25 ppm.

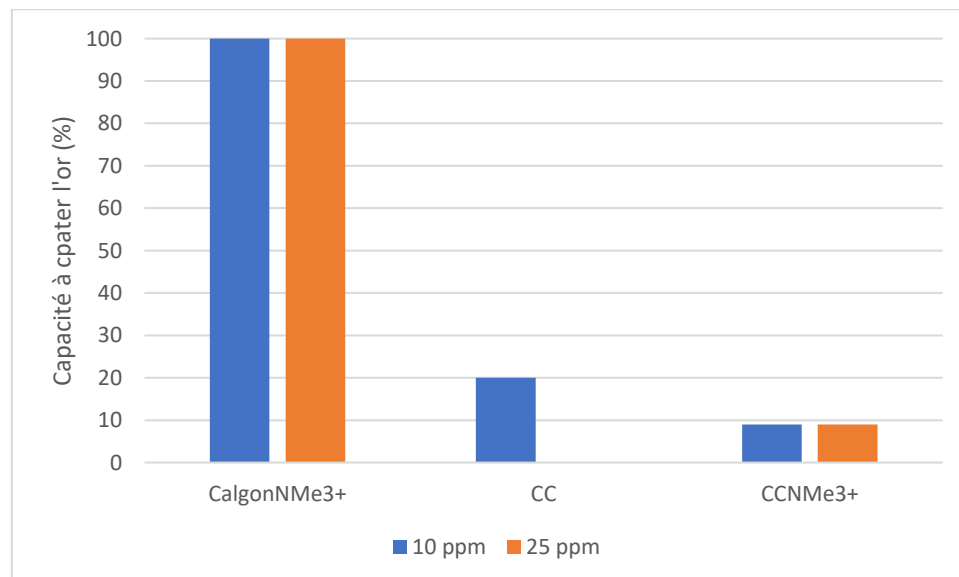


Figure 39. Capacité à capter l'or dans des solutions concentrées en thiosulfate d'or (10 et 25ppm) pour les échantillons fonctionnalisés avec une amine quaternaire

En regardant les résultats des tests de récupération d'or (Figure 39), l'amination quaternaire du carbone CC ne semble pas être aussi efficace que l'amination primaire alors que c'est le cas pour le Calgon. Les échantillons donnent de moins bonnes performances que le

charbon de coco non fonctionnalisé pour capter l'or. Ce résultat est assez étonnant car les charges positives sur l'azote sont normalement favorables pour interagir avec les molécules de thiosulfate d'or, étant chargées négativement³⁰. On est en droit de penser que la surface couverte de carbone aliphatique empêche une bonne fonctionnalisation de la surface tout comme c'était le cas pour la fonctionnalisation à l'amine primaire. Cependant, on peut clairement apercevoir le pic N1s sur le spectre XPS de l'échantillon. Une autre hypothèse serait que les fonctions ne soient pas bien ancrées à la surface et qu'elles se détacheraient en milieu thiosulfate, ou encore que la présence des carbones aliphatiques empêcheraient l'or de s'accrocher à l'échantillon et qu'ils repousseraient ce dernier.

3.3.3 Fonctions thiols (-SH)

Les fonctions thiols ayant une bonne affinité avec l'or^{33,34,66}, les tests de récupération d'or par les échantillons fonctionnalisés par une telle fonction devraient être améliorés par rapport au charbon de base. Les tests ont été effectués ici avec des solutions initiales concentrées à 25 ppm en or.

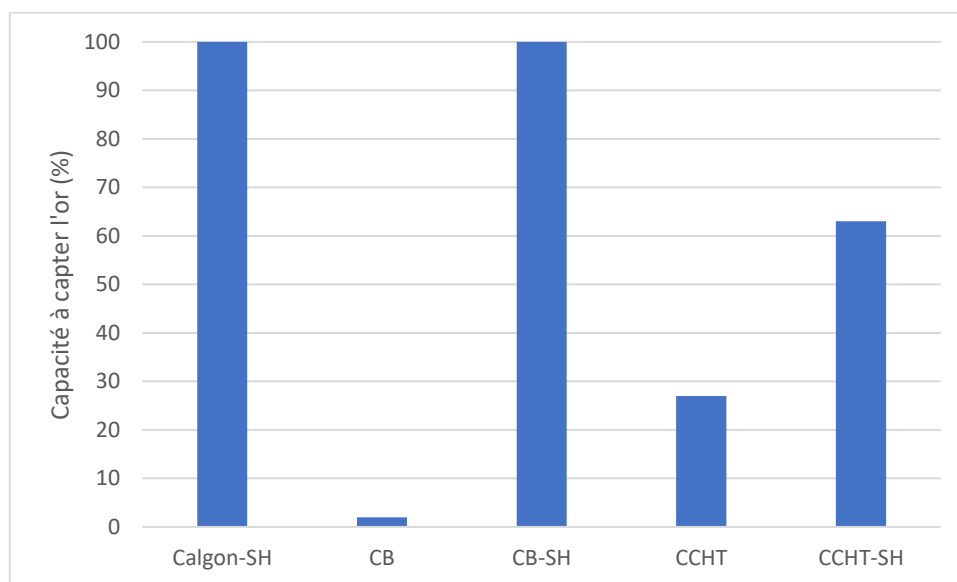


Figure 40. Capacité des échantillons fonctionnalisés par une fonction thiol à récupérer l'or en milieu thiosulfate (25 ppm)

La Figure 40 montre que la fonction thiol augmente la capacité du charbon à capter l'or. Dans le cas du noir de carbone et du Calgon, les charbons fonctionnalisés arrivent à récupérer la totalité de l'or en solution. Le charbon de coco a lui aussi amélioré sa capacité à capter l'or. En voyant que le noir de carbone présente les mêmes résultats que le Calgon, l'hypothèse selon laquelle la surface spécifique joue un rôle dans la récupération de l'or quand des fonctions thiols sont en jeu n'est pas vérifiée, car le Calgon possède une surface spécifique totale de 1060 m²/g et le CB présente une surface de 65 m²/g, comme mentionné dans le Tableau 2.

Le charbon CC, même traité thermiquement, n'a pas atteint la même capacité que les autres charbons, malgré l'amélioration due à la présence des thiols. Il est possible que la surface non homogène de ce dernier soit encore une fois responsable de ces moins bonnes performances.

3.3.4 Conclusion des tests de récupération d'or

En comparant les différents résultats des tests de récupération d'or, certaines conclusions peuvent être tirées :

- A l'exception de la fonctionnalisation par amine quaternaire et le traitement thermique dans le four sous azote, toutes les autres techniques de modifications du CC ont permis une amélioration de sa capacité à capter l'or. Même un simple traitement thermique dans un four sous oxygène permet d'atteindre des capacités de récupération d'or non négligeables dans le cas du CC.
- Les tests ont permis de mettre en lumière l'hétérogénéité de la surface du CC par la dispersité des résultats obtenus avec un même type d'échantillons.
- Les fonctions thiols semblent être la meilleure fonctionnalisation possible pour le charbon afin de récupérer l'or, et il ne semble pas nécessaire qu'il possède une grande surface spécifique (prouvé par le CB-SH).
- Finalement, au vu des différents résultats des tests de récupération d'or, on peut conclure clairement qu'il est plus difficile de fonctionnaliser efficacement le CC que le Calgon, qui reste un charbon compétitif pour cette application. Le CC étant un produit artisanal, il est possible que sa surface soit plus hétérogène que le Calgon qui est un produit commercial. Cela peut expliquer cette difficulté à le fonctionnaliser.

IV. Conclusion et perspectives

4.1 Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser un matériau capable de récupérer les ions aurothiosulfates à partir d'un charbon non activé afin de comparer son efficacité par rapport à un charbon actif fonctionnalisé similairement.

Plusieurs questions ont été posées au début de ce travail :

- 1) Est-il possible de fonctionnaliser efficacement un charbon non activé ?
- 2) Est-il possible d'améliorer sa capacité à capter l'or en milieu thiosulfate par la fonctionnalisation ?
- 3) En comparaison avec le Calgon fonctionnalisé, est-ce que la surface spécifique totale a une influence sur la capacité d'un charbon à capter l'or en milieu thiosulfate ?

Tout d'abord, les matériaux initiaux ont été caractérisés par différentes mesures. L'analyse XPS a permis de différencier le CC et le Calgon par l'intermédiaire d'une différence dans l'environnement atomique de leur surface, le CC ne possédant pas de carbones aromatiques à sa surface alors que le Calgon en est principalement constitué. Les titrages de Boehm ont démontré que tous les charbons initiaux possédaient une faible acidité. Les tests de physisorption ont illustré que le CC était un charbon ayant une faible surface spécifique tandis que la haute surface spécifique et la grande surface spécifique reliée aux micropores du Calgon confirme que ce dernier est un charbon actif.

Ensuite, le charbon a été fonctionnalisé par différentes méthodes : oxydation en solution aqueuse par acide nitrique, oxydation par exposition au plasma, traitement thermique dans un four à atmosphère pauvre en oxygène ou dans un four à atmosphère d'azote, ajout de fonction amines primaires et quaternaires terminales et ajout de fonctions thiols terminales. Les analyses de caractérisation ont permis de constater des fonctionnalisations efficaces pour la grande majorité des échantillons. Les titrages de Boehm ont démontré si l'étape d'oxydation avait été efficace par une hausse de l'acidité totale pouvant être reliée à l'augmentation de la concentration en oxygènes à la surface du charbon. Les spectres infrarouges sont assez difficiles

à interpréter mais les analyses XPS ont révélé chaque fois une hausse de la concentration en hétéroatomes désirés à la surface du charbon et les fonctions visées ont pu être confirmées également grâce à la position des pics sur le spectre. Le traitement thermique a également modifié la surface du charbon en lui retirant la couche de carbones aliphatiques le recouvrant initialement.

Finalement, des tests d'absorption d'or ont été effectués pour vérifier la capacité des charbons fonctionnalisés à capter l'or en milieu thiosulfate. Ces tests ont permis de constater une amélioration pour la quasi-totalité des fonctionnalisations (sauf la fonctionnalisation par amine quaternaire ainsi que le traitement thermique sous atmosphère d'azote qui ont fait diminuer le rendement en or adsorbé). La fonctionnalisation du charbon par une fonction thiol s'est avérée la plus efficace en termes de rendement de récupération d'or (63%). Cependant, les rendements du charbon de coco fonctionnalisé n'ont pas atteint ceux du Calgon fonctionnalisé (63% au maximum contre 100% pour le Calgon fonctionnalisé, que ce soit par une amine ou une fonction thiol).

L'influence de la surface spécifique aurait pu expliquer cette différence. Cependant, les tests avec le noir de carbone fonctionnalisé ont permis d'atteindre l'efficacité du Calgon fonctionnalisé. L'explication des mauvais rendements obtenus avec le CC pourrait venir de la couche de carbones aliphatiques à sa surface, perturbant l'ancrage des fonctions et de l'or sur le charbon. Il se peut qu'il reste encore une bonne partie des atomes de carbone sous cette forme même après un traitement thermique. Les tests sur le CB viennent infirmer l'influence de la surface spécifique totale ou du moins prouver que la quantité de surface a une bien moindre influence que la fonctionnalisation. Notre hypothèse est que les micropores présents dans le charbon actif mais absents dans le CB n'ont aucune utilité dans l'application visée.

4.2 Perspectives

Afin de venir renforcer les conclusions de ce travail, il serait intéressant de fonctionnaliser le HTCC avec une amine primaire et quaternaire pour vérifier si l'échantillon allait se comporter de la même manière que le CC fonctionnalisé similairement. De plus, une analyse XPS d'un échantillon de HTCCN2 serait également envisageable dans le but de

confirmer l'hypothèse d'une influence du traitement thermique au four à oxygène et de la disparition de la couche de carbones aliphatiques dans les rendements de récupération d'or.

Il en va de même pour le CB : en effectuant d'autres fonctionnalisations et en comparant les résultats avec le Calgon, il serait possible de confirmer l'idée que la surface spécifique totale n'influence pas la récupération de l'or en milieu thiosulfate quelle que soit la fonction ajoutée.

Une autre idée serait d'employer d'autres moyens de fonctionnalisation qui n'ont pas été expérimentés dans ce travail, telle qu'une imprégnation à l'urée. L'objectif serait de fixer à la surface du charbon des fonctions amines (primaires et quaternaires) par le biais d'une oxydation par exposition au plasma suivie d'une imprégnation à l'urée dans un solvant alcoolique concentré. Un traitement thermique ultérieur mène à l'incorporation d'azote au sein du réseau carboné aromatique (création de pyridines etc.), à comparer avec les amines primaires et quaternaires.

Il serait aussi concevable d'effectuer des tests d'adsorption d'or en variant le pH. En effet, les extractions d'or en industrie sont réalisées dans une gamme de pH comprise entre 9 et 11 car cela favorise la dissolution de l'or du minerai hôte¹⁰.

Enfin, il faudrait également réaliser des tests d'élution avec différents éluants afin de vérifier comment récupérer l'or à partir du charbon fonctionnalisé et chargé en thiosulfate d'or.

Bibliographie

1. Orobél. <https://www.orobel.biz/information/culture/une-breve-histoire-de-lor>, consulté le 18 juin 2022.
2. Mauro, F. Découvertes Grandes. *Encyclopaedia Universalis (en ligne)* <https://www.universalis.fr/encyclopedie/grandes-decouvertes/>, consulté le 18 juin 2022.
3. Coudert, V. & Raymond Hélène. L'or est-il une valeur refuge pendant les récessions et les crises boursières ? *Revue économique* **63**, 993–1011 (2012).
4. Cours et Cotation de l'Or en bourse le lundi 30 mai 2022. *Gold.fr* <https://www.gold.fr/cours-or-prix-de-l-or/>, consulté le 30 mai 2022.
5. Herizchi, R., Abbasi, E., Milani, M. & Akbarzadeh, A. Current methods for synthesis of gold nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* **44**, 596–602 (2016).
6. Tomar, A. & Garg, G. Short review on application of gold nanoparticles. *Global Journal of Pharmacology* **7**, 34–38 (2013).
7. M.Garcide. Gold production ranked by major countries 2021. <https://www.statista.com/statistics/264628/world-mine-production-of-gold/>, consulté le 30 mai 2022.
8. World Globe Council. Gold mine production. *Goldhub*, <https://www.gold.org/goldhub/data/gold-production-by-country>, consulté le 30 mai 2022.
9. Importers and exporters of gold. <https://oec.world/en/profile/hs/gold>, consulté le 18 juin 2022.
10. Marsden, J. & House Iain. *The Chemistry of Gold Extraction*. (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2016).
11. Lacerda, L. D. & Salomons, W. The Use of Mercury Amalgamation in Gold and Silver Mining. *Environmental Science* 1–13 (1998).

12. Habashi, F. Gold – An Historical Introduction. *Gold Ore Processing* 1–20 (2016).
13. Morgane, F. Le cyanure dans l’histoire et intoxications actuelles. (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux II), (2015).
14. Kondos, P. D., Desch~nes, G. & Morrison, R. M. Process optimization studies in gold cyanidation. *Hydrometallurgy* **39**, 235-250 (1995).
15. Prasad, M. S., Mensah-Biney, R. & Pizarro, R. S. Modern Trends In Gold Processing- Overview. *Minerals Engineering* **4**, 1257-1277 (1991).
16. Verbrugge, B., Lanzano, C. & Libassi, M. The cyanide revolution: Efficiency gains and exclusion in artisanal- and small-scale gold mining. *Geoforum* **126**, 267–276 (2021).
17. Jia, Y. F., Steele, C. J., Hayward, I. P. & Thomas, K. M. Mechanism Of Adsorption Of Gold And Silver Species On Activated Carbons. *Carbon* **36**, 1299-1308 (1998).
18. Staunton, W. P. Carbon-in-pulp. *Developments in Mineral Processing* **15**, 562–587 (2005).
19. Velten, S. *et al.* Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter. *Water Research* **45**, 6347–6354 (2011).
20. Raso, R. A., Zeltner, M. & Stark, W. J. Indoor air purification using activated carbon adsorbers: Regeneration using catalytic combustion of intermediately stored VOC. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **53**, 19304–19312 (2014).
21. Willocq, C., Hermans, S. & Devillers, M. Active carbon functionalized with chelating phosphine groups for the grafting of model Ru and Pd coordination compounds. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 5533–5541 (2008).
22. Xu, Y. J. *et al.* Nanoarchitecturing of activated carbon: Facile strategy for chemical functionalization of the surface of activated carbon. *Advanced Functional Materials* **18**, 3613–3619 (2008).
23. Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*. (Elsevier Science, 2006).
24. Mui, E. L. K., Ko, D. C. K. & McKay, G. Production of active carbons from waste tyres - A review. *Carbon* **42**, 2789–2805 (2004).
25. Donato, D. B. *et al.* A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International* **33**, 974–984 (2007).

26. Gracia, R. & Shepherd, G. Cyanide poisoning and its treatment. *Pharmacotherapy* **24** 1358–1365 (2004).
27. Velásquez-López, P. C., Veiga, M. M., Klein, B., Shandro, J. A. & Hall, K. Cyanidation of mercury-rich tailings in artisanal and small-scale gold mining: Identifying strategies to manage environmental risks in Southern Ecuador. *Journal of Cleaner Production* **19**, 1125–1133 (2011).
28. Hudson, C. The Role of International Environmental Law in the Protection of the Danube River Basin: The Baia Mare Cyanide Spill. *Colorado Journal of International Environment Law and Politics* **12**, 367–394 (2001).
29. Sparrow, G. J. & Woodcock, J. T. Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **14**, 193–247 (1995).
30. Aylmore, M. G. & Muir, D. M. Thiosulfate leaching of gold-A review. *Minerals Engineering* **14**, 135–174 (2001).
31. Gallagher, N. P., Hendrix, J. L., Milosavljevic, E. B., Nelson, J. H. & Solujic, L. *Affinity of activated carbon towards some gold (I) complexes*. *Hydrometallurgy* **25**, 305-316 (1990).
32. Dong, Z. Recovery of Gold from Pregnant Thiosulfate Solutions by the Resin Adsorption Technique. *Metals (Basel)* **7**, 95–111 (2017).
33. Minati, L. *et al.* Characterization of thiol-functionalized carbon nanotubes on gold surfaces. *Surface Science* **604**, 1414–1419 (2010).
34. Nanjundan, A. *et al.* Functionalization Of Multi-Walled Carbon Nanotubes With Cysteamine For The Construction Of Cnt/Gold Nanoparticle Hybrid Nanostructures. *Surface Review and Letters* **16**, 487-492 (2009).
35. Zhang, J. *et al.* Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 3712–3718 (2003).
36. Peng, Y. & Liu, H. Effects of oxidation by hydrogen peroxide on the structures of multiwalled carbon nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45**, 6483–6488 (2006).

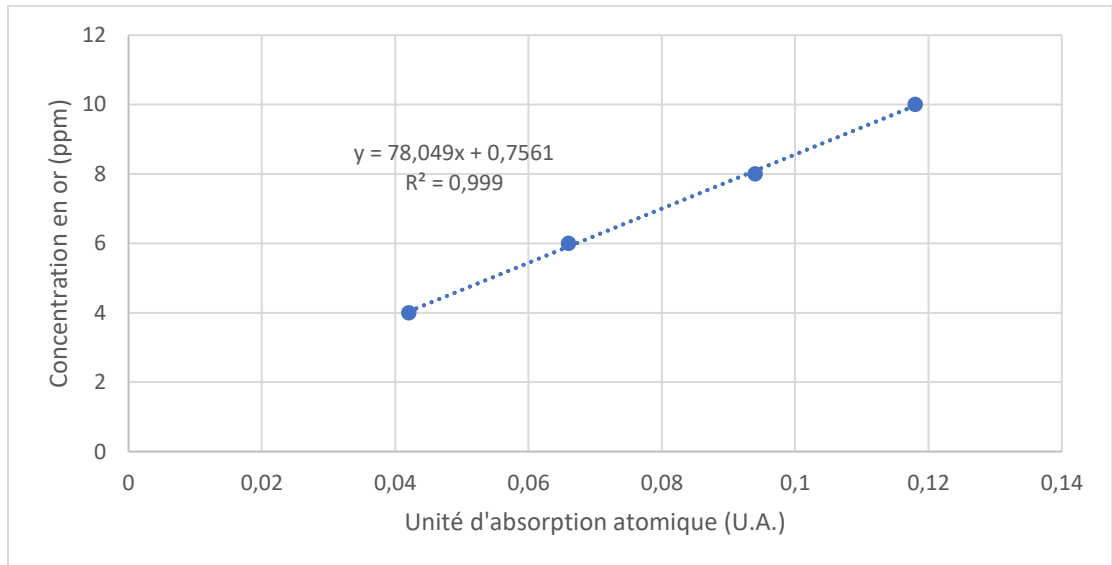
37. Tiya-Djowe, A. *et al.* Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air. *Catalysis Today* **334** 104–112 (2019).
38. Erden, S. *et al.* Continuous atmospheric plasma oxidation of carbon fibres: Influence on the fibre surface and bulk properties and adhesion to polyamide 12. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30**, 471–487 (2010).
39. Vidick, D. *et al.* Comparison of functionalized carbon nanofibers and multi-walled carbon nanotubes as supports for Fe-Co nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 2050–2063 (2013).
40. Zhan, M.-X., Liu, Y.-W., Ye, W.-W., Chen, T. & Jiao, W.-T. Modification of activated carbon using urea to enhance the adsorption of dioxins. *Environmental Research* **204**, 112035 (2022).
41. Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C. & Andreas, H. A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon N Y* **48**, 1252–1261 (2010).
42. Boehm, H. P. *Some Aspects Of The Surface Chemistry Of Carbon Blacks And Other Carbons*. *Carbon* **32**, 759-769 (1994).
43. Czernichowski, A. Plasmas Pour Valorisation Totale Ou Partielle Des Gaz Contenant De L'H₂S. *Revue de l'Institut Français du pétrole* **53**, 163-179 (1998).
44. Czernichowski, A., Chzernichowski, P. Générateur électrique et son application à l'oxydation totale ou partielle de carburants. FR2758317A1 (2006).
45. Rouquerol, J., Llewellyn, P. & Rouquerol, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis* (ed. P.L. Llewellyn, F. R.-R. J. R. and N. S.) **160**, 49–56 (2007).
46. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages. <http://www.xpsfitting.com/2008/12/graphite.html>., consulté le 18 juin 2022.
47. Thermo Scientific XPS. <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/carbon.php>, consulté le 18 juin 2022.

48. Sarki, J., Hassan, S. B., Aigbodion, V. S. & Oghenevweta, J. E. Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 2381–2385 (2011).
49. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. & Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **86**, 1781–1788 (2007).
50. ASTM International. Designation: D 4607-94 Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon 1. <http://osmindustrial.com/wp-content/uploads/2017/10/ASTM-D4607-Standard-Test-Method-for-Determination-of-Iodine-Number-of-Activated-Carbon.pdf>, consulté le 28 juin 2022.
51. Saka, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, Iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **95**, 21–24 (2012).
52. Heidarinejad, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* **18**, 393–415 (2020).
53. Sun, K. *et al.* Microporous activated carbons from coconut shells produced by self-activation using the pyrolysis gases produced from them, that have an excellent electric double layer performance. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* **32**, 451–459 (2017).
54. Fu, J. *et al.* Effects of temperature, oxygen and steam on pore structure characteristics of coconut husk activated carbon powders prepared by one-step rapid pyrolysis activation process. *Bioresource Technology* **310**, 123413 (2020).
55. Vidick, D. *et al.* Comparison of functionalized carbon nanofibers and multi-walled carbon nanotubes as supports for Fe-Co nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 2050–2063 (2013).
56. Ros, T. G., van Dillen, A. J., Geus, J. W. & Koningsberger, D. C. Surface Oxidation of Carbon Nanofibres. *Chemistry Europe* **8**, 1151–1162 (2002).
57. Karousis, N., Tagmatarchis, N. & Tasis, D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chemical Reviews* **110**, 5366–5397 (2010).

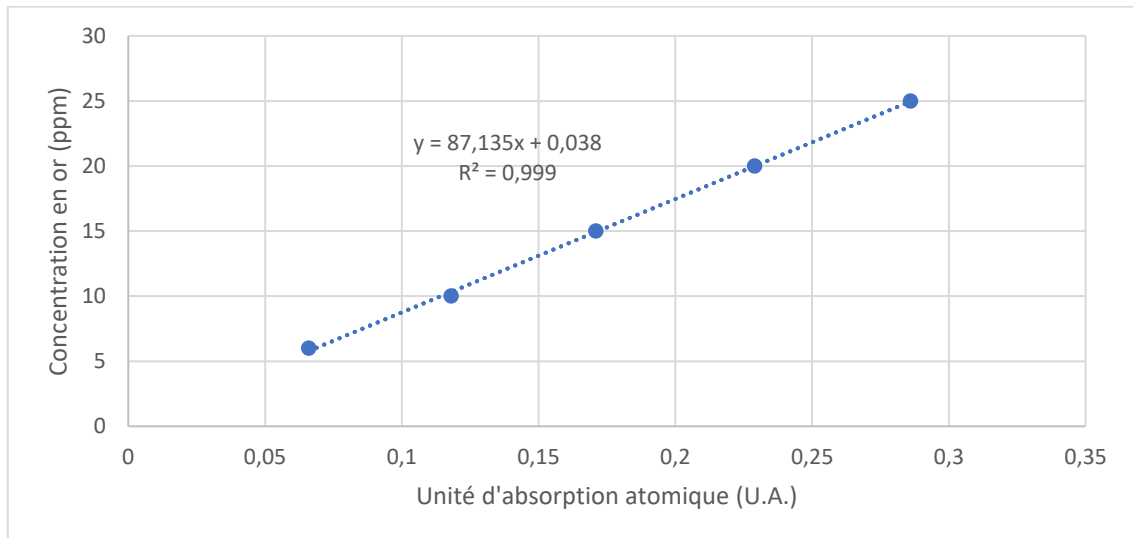
58. Maroto-Valer, M. M., Dranca, I., Lupascu, T. & Nastas, R. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. *Carbon N Y* **42**, 2655–2659 (2004).
59. Figueiredo, L., Pereira, M., Freitas, M. & Orfaó, J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **37**, 1379-1389 (1999).
60. Kuznetsova, A. *et al.* Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies. *J Am Chem Soc* **123**, 10699–10704 (2001).
61. Brisset, J. L. & Hnatiuc, E. Peroxynitrite: A re-examination of the chemical properties of non-thermal discharges burning in air over aqueous solutions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **32**, 655–674 (2012).
62. Stirling, C. J. M. Leaving Groups and Nucleofugality in Elimination and Other Organic Reactions. *Accounts of Chemical Research* **12**, 198–203 (1978).
63. Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A. & Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **89**, 143–151 (2010).
64. Naumkin, A. v., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S. v. & Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps/>, consulté le 4 août 2022
65. Anastassopoulou, J. D. Mass and FT-IR spectra of quaternary ammonium surfactants. in *Topics in Molecular Organization and Engineering* **8**, 1-9 (1991).
66. Choi, H. Y. *et al.* Thiol-functionalized cellulose nanofiber membranes for the effective adsorption of heavy metal ions in water. *Carbohydrate Polymers* **234**, 115881 (2020).
67. Thermo Fischer Scientific. <https://www.thermofisher.com/be/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/sulfur.html>, consulté le 4 août 2022.

A. Annexes

A.1 Courbe de calibration des tests de récupération d'or en milieu thiosulfate (0-10 ppm)



A.2 Courbe de calibration des tests de récupération d'or en milieu thiosulfate (0-25 ppm)



UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des sciences

Place des sciences, 2 bte L6.06.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/sc