



Récupération de métaux nobles sous forme de nanoparticules par traitement plasma à barrière diélectrique

Mémoire

Jean-François Sauvageau

Maîtrise en génie des matériaux et de la métallurgie - avec mémoire
Maître ès sciences (M. Sc.)

Québec, Canada



Récupération de métaux nobles sous forme de nanoparticules par traitement plasma à barrière diélectrique

Mémoire

Jean-François Sauvageau

Maîtrise en génie des matériaux et de la métallurgie
Maître en science (M.Sc.)

Québec, Canada

© Jean-François Sauvageau, 2020

Récupération de métaux nobles sous forme de nanoparticules par traitement plasma à barrière diélectrique

Mémoire

Jean-François Sauvageau

Sous la direction de :

Marc-André Fortin, ing., Ph.D.

Résumé

Les métaux du groupe du platine (MGP) et les métaux nobles sont utilisés dans des secteurs industriels reliés aux catalyseurs automobiles, aux matériaux semi-conducteurs et même en médecine régénératrice. L'extraction de ces métaux à partir de minerais et d'effluents est réalisée par divers procédés hydrométallurgiques, tels que la lixiviation et l'adsorption sur charbon activé. Ces procédés sont associés à plusieurs problématiques : les temps de production sont longs, l'extraction sélective des éléments d'intérêt nécessite des produits toxiques (e.g. cyanures) et l'utilisation de charbon activé est à l'origine de l'émission de gaz à effet de serre (GES). La demande croissante pour ces métaux motive le développement de nouvelles technologies permettant de les récupérer plus rapidement et efficacement, tout en minimisant l'impact environnemental de leur production. Les plasmas atmosphériques produits par décharge à barrière diélectrique (DBD) font partie des technologies novatrices qui permettraient de s'affranchir des désavantages reliés aux procédés de récupération conventionnels. En seulement quelques minutes, le traitement des effluents contenant des ions métalliques par l'application de décharges plasmas permet la récupération des métaux nobles sous forme de nanoparticules (NPs). Ce mémoire présente cette technique de récupération plasma appliquée à des effluents synthétiques, miniers, industriels et hospitaliers. En moins de 15 min d'opération, un réacteur plasma DBD permet de récupérer sélectivement 95% de l'or pour des effluents provenant des industries minières et des semi-conducteurs. Cette technologie présente également un potentiel pour la récupération du palladium, qui atteint 60% et ce pour des conditions pouvant être optimisées davantage. De plus, les réactions électrochimiques induites par les décharges plasma sont en mesure de dégrader des contaminants hautement toxiques tels que les cyanures. Ces résultats prometteurs ont motivé la prise de démarches pour implémenter cette technologie à l'échelle industrielle chez différentes compagnies partenaires du domaine minier et des semi-conducteurs.

Abstract

Platinum group metals (PGMs) and noble metals are used in industrial fields related to automotive catalysts, semiconductor materials and even regenerative medicine. The extraction of these metals from ores and effluents is performed by various hydrometallurgical processes, such as leaching and activated carbon adsorption. These processes are associated with several problems: the production times are long, the selective extraction of the elements of interest requires toxic products (e.g. cyanides) and the use of activated carbon is responsible for the emission of greenhouse gases (GHG). The growing demand for these metals stimulates the development of new technologies to recover them more quickly and efficiently, while minimizing the environmental impact of their production. Atmospheric plasmas produced by dielectric barrier discharge (DBD) are among the innovative technologies that can overcome disadvantages related to the conventional recovery processes. In a matter of minutes, the treatment of effluents containing metal ions by the application of plasma discharges allows the recovery of noble metals in the form of nanoparticles (NPs). This thesis presents this recovery technique applied to synthetic, mining, industrial and hospital effluents. In less than 15 min of operation, a DBD plasma treatment can be used to selectively recover 95% of gold from effluents produced by mining and semiconductor industries. This technology also has potential for the recovery of palladium, which reaches 60% for conditions that could be further optimized. Moreover, the electrochemical reactions induced by the plasma discharges can degrade highly toxic contaminants such as cyanides. These promising results stimulated the first steps for the implementation of this technology to the industrial scale in collaboration with various partner companies from the mining and semi-conductor fields.

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Liste des abréviations.....	xii
Remerciements.....	xv
Avant-propos.....	xvii
Introduction.....	1
Chapitre 1 – Théorie.....	4
1.1 Métaux du groupe du platine.....	4
1.1.1 Provenance.....	4
1.1.2 Applications.....	5
1.1.3 Exploitation primaire.....	8
1.1.4 Enjeux sociaux, économiques et environnementaux liés à l’exploitation et à l’extraction des métaux du groupe du platine.....	9
1.2 Autres métaux nobles (Au et Ag).....	10
1.2.1 Provenance.....	10
1.2.2 Applications.....	11
1.2.3 Exploitation primaire.....	12
1.2.4 Enjeux sociaux, économiques et environnementaux liés à l’exploitation et à l’extraction de l’or.....	14
1.3 Méthodes de raffinage des MGP et des métaux nobles.....	15
1.3.1 Procédés pyrométallurgiques.....	15
1.3.2 Procédés hydrométallurgiques.....	16
1.3.2.1 Lixiviation sélective.....	17
1.3.2.2 Extraction par solvant.....	19
1.3.2.3 Extraction par résines ioniques.....	21
1.3.2.4 Extraction par charbon activé.....	22
1.3.2.5 Biorécupération.....	25
1.4 Comparaison des différentes méthodes de récupération.....	25
1.5 Physique des plasmas.....	27
1.5.1 Notions de base sur les plasmas.....	27
1.5.2 Processus élémentaires des espèces chargées dans les plasmas.....	30
1.5.3 Les processus d’ionisation.....	34
1.5.4 Cinétique des particules excitées dans les plasmas.....	36
1.5.4.1 Degré d’ionisation.....	36
1.5.4.2 Distribution énergétique électronique.....	36
1.5.4.3 Température électronique.....	39
1.5.4.4 Diffusion des particules.....	39

1.5.4.5 Conductivité électrique et thermique	40
1.5.5 Formation des décharges plasmas.....	41
1.5.5.1 Décharges de Townsend.....	41
1.5.5.2 Décharges filamenteuses	45
1.6 Décharges plasmas à barrière diélectrique.....	46
1.7 Electrochimie plasma-liquide et formation de NPs de métaux nobles.....	47
Chapitre 2 – Matériel et méthodes.....	50
2.1 Préparation des solutions de précurseurs.....	50
2.1.1 Précurseurs synthétiques (Pt, Pd, Rh et Au).....	50
2.1.2 Précurseurs miniers (Au).....	51
2.1.3 Précurseurs industriels (Au-Sn et Pd)	52
2.1.4 Précurseurs hospitaliers (Pt).....	53
2.2 Réacteurs plasma.....	53
2.2.1 Premiers réacteurs au plasma conçus au BIM.....	53
2.2.2 Réacteur plasma DBD utilisé pour les travaux de recherche	54
2.2.3 Réacteur plasma DBD adapté à l'échelle industrielle.....	58
2.4 Caractérisation des NPs de métaux nobles synthétisées par voie plasma	59
2.4.1 Microscopie électronique à transmission (MET).....	59
2.4.2 Diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS).....	60
2.4.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis).....	62
2.4.5 Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique (AES)	62
2.4.6 Spectroscopie des photoélectrons-X (XPS).....	64
2.4.7 Sommaire des techniques d'analyse	65
Chapitre 3 – Article 1.....	67
3.1 Résumé	68
3.2 Abstract.....	69
3.3 Introduction.....	70
3.4 Results and Discussion	72
3.4.1 Plasma Synthesis of PGM NPs.....	75
3.4.2 Characteristics of the PGM NPS Solutions.....	75
3.4.3 Elemental Analysis (Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP- AES)) and Optical Analysis (UV-vis)	76
3.4.4 Size Measurements (DLS, TEM).....	81
3.5 Conclusion	87
3.6 Experimental Section.....	88
Chapitre 4 – Article 2.....	91
4.1 Résumé	92
4.2 Abstract.....	93
4.3 Introduction.....	94
4.4 Results and Discussion	96
4.4.1 Metal ion conversion and elemental analysis for mass balance assessment	97

4.4.2 Elemental Analysis (MP-AES).....	98
4.4.3 Physicochemical Analysis of Nanoparticles by XPS.....	101
4.4.4 Size Measurements (TEM, DLS).....	105
4.5 Conclusion	108
4.6 Experimental Section.....	108
4.7 Supporting Information	112
Chapitre 5 – Résultats de récupération des métaux nobles par plasma à partir d’effluents miniers et hospitaliers	113
5.1 Récupération des métaux nobles par plasma à partir d’effluents miniers	113
5.2 Récupération des métaux nobles par plasma à partir d’effluents hospitaliers	119
Chapitre 6 – Discussion et perspectives.....	121
Conclusion.....	127
Bibliographie	129
Annexes.....	136
Annexe 1. Méthodologie de mesure pour les distributions de taille de nanoparticules en MET	136
Annexe 2. Protocole de digestion des nanoparticules de métaux nobles pour analyse élémentaire.....	138

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Comparaison des différentes méthodes de récupération des métaux nobles. Sources : [31, 38, 44, 52].	25
Tableau 2.1. Paramètres d'opération du réacteur plasma DBD.	57
Tableau 2.2. Sommaire des techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des NPs synthétisées par décharges plasma	66
Table 3.1. pH, temperature, and color of the solutions before and after plasma treatment.	74
Table 3.2. Reduction yield of the plasma syntheses.	76
Table 4.1. pH and color of the solutions before and after plasma treatment.	98
Table 4.2. Mass fractions of gold, tin and palladium, calculated from MP-AES results (n = 3 for each duration of plasma treatment).	99
Table 4.3. Chemical composition of the Au and Pd NPs synthesized from the plating solutions, extracted from survey spectra obtained by XPS analyses.	104
Table 4.4. Atomic percentages determined from high-resolution XPS, for the Au and Pd NPs synthesized by plasma treatment.	104
Tableau 5.1. Composition, pH et couleur des solutions préparées au centre de recherche en traitement de minerais partenaire pour les expériences plasmas.	114
Tableau 5.2. Apparence et pH des effluents miniers traités par les décharges plasmas.	115
Tableau 5.3. Pourcentages de récupération en or, en argent et en cuivre pour les solutions traitées par les décharges plasmas, calculés à partir des résultats d'analyse élémentaire (n = 3).	116
Tableau 5.4. Pourcentages de récupération de cisplatine, déterminés par MP-AES.	119

Liste des figures

Figure 1.1. Applications des métaux du groupe du platine répertoriées en 2010 classées par ordre d'importance. Données tirées de : [45].	6
Figure 1.2. Structure sommaire d'un catalyseur automobile.	7
Figure 1.3. Étapes de la production primaire et secondaire des MGP jusqu'à la confection de catalyseurs automobiles.	7
Figure 1.4. Schéma de procédé général pour l'exploitation primaire de MGP en Afrique du Sud. Données tirées de : [31].	8
Figure 1.5. Applications de l'or répertoriées en 2017 classées par ordre d'importance. Données tirées de : [53].	12
Figure 1.6. Schéma de procédé général pour l'extraction de l'or à partir du minerai.	13
Figure 1.7. Schéma de procédé pour la récupération des MGP à partir de catalyseurs automobiles usés en Afrique du Sud. Données tirées de : [31].	16
Figure 1.8. Schéma de procédé d'extraction par solvant pour le procédé Minataur de Mintek. Données tirées de : [52].	20
Figure 1.9. Schéma de procédé d'absorption sur résines ioniques.	22
Figure 1.10. Schéma de circuit du procédé de charbon en pulpe.	24
Figure 1.11. Organigramme des différents types de plasmas à pression atmosphérique.	29
Figure 1.12. Représentation schématique de réactions pouvant survenir entre les espèces réactives qui constituent les plasmas : a) mécanisme d'ionisation d'une particule neutre par la collision avec un électron, b) mécanisme de formation dissociative d'un ion négatif lors de la collision d'un électron avec une molécule et c) mécanisme de formation d'un ion complexe lors de la collision d'un ion négatif avec deux particules neutres.	30
Figure 1.13. Distributions énergétiques de Maxwell-Boltzmann et de Druyvesteyn.	38
Figure 1.14. Courbes de Paschen pour différents gaz.	43
Figure 1.15. Géométrie typique d'une avalanche électronique.	45
Figure 1.16. Exemples de configurations de décharges à barrière diélectrique. [77].	47
Figure 1.17. Réactions chimiques possibles à l'interface plasma-liquide.	49
Figure 2.1. Différentes composantes du réacteur plasma DBD utilisé dans le cadre des travaux de recherche du BIM.	55
Figure 2.2. Vue d'ensemble du système de traitement plasma.	56
Figure 2.3. Circuit électrique de la décharge à barrière diélectrique.	57
Figure 2.4. Distributions de tailles de DLS fictives pour une population de nanoparticules de 10 nm et 100 nm exprimées en nombre, volume et intensité.	61
Figure 2.5. Représentation schématique des fractions obtenues après synthèse plasma et de leur digestion préalable aux analyses MP-AES.	64
Figure 3.1. Résumé graphique de l'article 1.	67

Figure 3.2. Schematic representation of a) precursor preparation, b) plasma treatment, separation, and elemental analysis.....	74
Figure 3.3. In situ UV–vis measurements for palladium suspensions for a) H ₂ plasma, and b) H ₂ plasma with dextran.....	78
Figure 3.4. Ex situ UV–vis measurements for a) platinum chloride, b) palladium chloride, and c) rhodium chloride precursor solution. The different signatures corresponding to the chloride ions are indicated by arrows. After plasma treatment, the solutions were monitored at time points from t = 2 h. d–f) The UV–vis spectra acquired from the argon plasma-treated solutions. g–i) The spectra acquired from hydrogen plasma-treated solutions. For all products, a strong increase of absorbance was noted after plasma treatment, as well as a general decrease in the peaks and shoulders associated with the PGM ions. The efficiency of hydrogen plasma to fully reduce palladium chloride ions is clearly evidenced in panel (h).	80
Figure 3.5. DLS spectra in intensity of Pd NPs suspensions for hydrogen plasma with and without dextran a) immediately after synthesis, and b) 24 h after synthesis. Both these samples showed a polydispersity index inferior to 0.2, which is characteristic of stable colloids.	81
Figure 3.6. TEM results (80 keV, 180 kX) for Pt NPs: a,b) Pt-argon without dextran; c,d) Pt-argon with dextran; e,f) Pt-H ₂ with dextran.	82
Figure 3.7. TEM results (80 keV, 180 kX) for Pd NPs: a,b) Pd-argon with dextran; c,d) Pd-H ₂ without dextran; e,f) Pd-H ₂ with dextran.	83
Figure 3.8. TEM results for Rh NPs: a) Rh-argon without dextran (49 kX); b) Rh-argon with dextran (180 kX); c) Rh-H ₂ without dextran (180 kX); d,e) Rh-H ₂ with dextran (180 kX).	84
Figure 4.1. Résumé graphique de l’article 2.	91
Figure 4.2. a) Overview of the plasma treatment section of the plasma reactor and b) cross-sectional view of the plasma treatment area.	97
Figure 4.3. a) Au-Sn solution plasma-treated for 15 min, b) Au-Sn NPs solution after centrifugation, c) Pd solution plasma-treated for 15 min, d) Pd NPs solution after centrifugation.....	98
Figure 4.4. Calculation method for elemental recovery of gold, tin and palladium.....	99
Figure 4.5. Elemental recovery of a) gold, b) tin and c) palladium for the plasma-treated solutions relative to the mass of ions contained in the precursor solutions, calculated from MP-AES results (n = 3 for each duration of plasma treatment).	100
Figure 4.6. High-resolution XPS spectra: Au NPs: a) C1s, b) O1s and c) Au4f; Pd NPs: d) C1s, e) O1s, f) Pd3d.....	105
Figure 4.7. a) TEM image of Au NPs synthesized by a 5-min plasma-treatment, b) corresponding size distribution (n = 300 particles), and c) TEM image of Pd NPs synthesized by a 5-min plasma-treatment.	106

Figure 4.8. Metal recovery mass-balance assessment: schematic representation for the separation of synthesized nanoparticles from unreacted ions by centrifugation, followed by digestion with aqua regia prior to MP-AES analyses.	110
Figure 4.9. DLS spectra in intensity for a) Au NPs suspensions and b) Pd NPs suspensions. Both spectra are indicative only, as PdI confirm broad particle size distributions, with evidences of agglomerations.	112
Figure 5.1. Photographies des solutions traitées par les décharges plasmas. Les images a) à j) correspondent aux solutions #1 à #10 respectivement.	116
Figure 5.2. Pourcentages de récupération en or, en argent et en cuivre pour les solutions traitées par les décharges plasmas, calculés à partir des résultats d'analyse élémentaire (n = 3).	117
Figure A.1. Représentation schématique de la conversion d'une image de MET en noir et blanc pour l'analyse de distribution de tailles de nanoparticules.	136

Liste des abréviations

Acronymes et unités (selon la langue dans le texte)

°C	Degré Celsius
A	Ampère
AC	Courant alternatif (<i>alternative current</i>)
AES	Spectroscopie par émission atomique (<i>Atomic Emission Spectroscopy</i>)
AEEGMMUL	Association des étudiantes et étudiants gradués en génie des mines et des matériaux de l'Université Laval
BIM	Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale
CBS-QCSC	Chapitre étudiant de la ville de Québec de la Société canadienne des biomatériaux (<i>Canadian Biomaterials Society Québec City Student Chapter</i>)
CCD	Dispositif à transfert de charge (<i>charged coupled device</i>)
CERMA	Centre de recherche sur les matériaux Avancés
CHU	Centre hospitalier universitaire
CIL	Charbon en solution de lixiviation (<i>carbon-in-leach</i>)
CIP	Charbon en pulpe (<i>carbon-in-pulp</i>)
CisPt	Cisplatine
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
d	Diamètre
Da	Dalton
DBD	Décharge à barrière diélectrique (<i>dielectric barrier discharge</i>)
DC	Courant continu (<i>direct current</i>)
DLS	Diffusion de la lumière en mode dynamique (<i>dynamic light scattering</i>)
eV	Électronvolt
FEP	Éthylène propylène fluoré (<i>fluorinated ethylene propylene</i>)
g	Gramme, accélération gravitationnelle
GES	Gaz à effet de serre
GHG	<i>Greenhouse gases</i>
h	Heure
HDPE	Polyéthylène haute densité (<i>high-density polyethylene</i>)
Hz	Hertz
IC	Chromatographie à échange d'ions (<i>ionic chromatography</i>)
ICP-MS	Spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (<i>Inductively-coupled plasma – mass spectroscopy</i>)
K	Kelvin
L	Litre
m	Mètre
M	Molaire
MET	Microscopie électronique à transmission
min	Minute
MGP	Métaux du groupe du platine
MP-AES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-ondes (<i>Microwave plasma - atomic emission spectrometry</i>)

MW	Masse moléculaire (<i>molecula weight</i>)
NP	Nanoparticule (<i>nanoparticle</i>)
PGM	<i>Platinum group metals</i>
PTFE	Polytétrafluoroéthylène ou téflon
RNS	Espèces azote réactives (<i>reactive nitrogen species</i>)
ROS	Espèces oxygène réactives (<i>reactive oxygen species</i>)
RPM	Rotation par minute
s	Seconde
t	Temps, tonne
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
torr	Torr
UV	Ultraviolet
UV-vis	Ultraviolet-visible
V	Volt
W	Watt
Wh	Watt-heure
Z	Numéro atomique
Ω	Ohm

Symboles dans les équations

D	Coefficient de diffusion	T_0	Température des particules neutres
d	Distance, diamètre	t	Temps
E	Champ électrique	V	Tension de claquage
e	Charge d'un électron	v	Vitesse
g_i	Dégénérescence des ions	v_A	Fréquence d'interaction
g_n	Dégénérescence des particules neutres	v_e	Vitesse de dérive des électrons
\hbar	Constante de Planck réduite	v_{en}	Fréquence de collision électron-neutre
I	Énergie d'ionisation	v_i	Fréquence d'ionisation
i	Courant	w	Taux de réaction élémentaire
k	Constante de Boltzmann	x	Distance de la cathode
k_i	Taux d'ionisation directe	Z_v	Nombre d'électrons de valence
M	Masse	α	Constante de Townsend
m	Masse de l'électron	β	Constante d'attachement de Townsend
n_e	Densité d'électrons	γ	Constante d'amortissement
n_n	Densité de particules neutres	ε	Énergie cinétique
n_-	Densité d'anions	ε_0	Permittivité du vide
p	Pression	λ	Libre parcours moyen
P_{ev}	Probabilité de perte d'énergie par excitation vibrationnelle	μ	Mobilité
r	Rayon	σ	Conductivité électrique, section efficace
r_D	Rayon de Debye	ω	Fréquence de vibration
T	Température	ω_E	Fréquence d'un champ électrique
T_e	Température électronique		

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier mon directeur de recherche Marc-André Fortin pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet de maîtrise. Sa rigueur scientifique et ses conseils éclairés m'ont poussé à me dépasser professionnellement tout en développant des compétences multidisciplinaires qui me serviront tout au long de ma carrière. Sous sa supervision, j'ai pu participer à de nombreux projets de recherche enrichissants, au développement d'un cours universitaire adressé aux étudiants gradués, en plus d'apprendre des notions sur les demandes de subvention et la communication de résultats scientifiques.

Je souhaite remercier mes collègues du Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Biomédicale (BIM). Tout d'abord, je souhaite remercier Myriam Laprise-Pelletier pour ses nombreux conseils techniques et philosophiques sur le domaine de la recherche scientifique. Je tiens à remercier Philippe Legros pour son soutien et pour m'avoir apporté son aide grâce à ses connaissances en chimie. Des remerciements sont également de mise pour mon collègue Mahmoud Omar, pour son sens de l'humour même durant les moments difficiles. Je veux aussi souligner l'assistance de Sophie Lemay durant son stage de baccalauréat pour la mise en place du cours de nanomédecine, ainsi que l'appui de Miryam Boulares durant son stage de doctorat pour la réalisation des expériences avec des effluents hospitaliers.

Je suis particulièrement reconnaissant envers les professionnels de recherche qui m'ont apporté de l'aide, depuis mes stages au baccalauréat jusqu'à la fin de ma maîtrise. Tout d'abord, je souhaite remercier Stéphane Turgeon pour ses connaissances inépuisables sur la physique des plasmas et sur les aspects techniques de mes nombreux projets. Ses compétences indispensables et son attitude posée étaient à la base de ce projet qui n'aurait pu être réalisé sans lui. Je souhaite également remercier Pascale Chevallier pour m'avoir formé sur de nombreuses techniques d'analyse et pour ses conseils qui remontent jusqu'à mon premier stage en tant qu'auxiliaire de recherche au baccalauréat.

Cette maîtrise m'a également donné l'opportunité de me familiariser avec l'organisation d'événement scientifiques pour différentes associations. Je souhaite remercier

mes collègues du chapitre étudiant de Québec de la Société Canadienne des Biomatériaux (CBS-QCSC), du Centre de Recherche sur les Matériaux Avancés (CERMA) et de l'Association des étudiantes et étudiants gradués de génie des mines et matériaux de l'Université Laval (AEEGMMUL) pour m'avoir permis de développer mes habiletés de communication, d'organisation d'événements scientifiques et de travail d'équipe.

Je souhaite remercier, du fond du cœur, ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu tout au long de mes études graduées. Leur présence durant les moments difficiles et leur appui moral m'ont permis d'avancer plus loin que je ne l'aurais cru possible au départ. Je souhaite remercier ma confidente et seconde moitié, Marie-Danielle, pour son soutien inconditionnel durant cette épreuve. Je suis maintenant prêt à surmonter de nouveaux défis en ta compagnie.

Pour conclure, je souhaite remercier les institutions et organismes subventionnaires ayant participé au financement de ce projet de maîtrise :

- CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada)
- CHU de Québec – Université Laval

Avant-propos

Ce projet de maîtrise porte sur la récupération de métaux du groupe du platine et de métaux nobles à partir d'effluents miniers, industriels et hospitaliers par traitement plasma décharge à barrière diélectrique. Les activités de ce projet concernent la purification de solutions industrielles contenant des composés toxiques, la synthèse de nanoparticules de métaux du groupe du platine et de métaux nobles à l'aide d'un réacteur plasma ainsi que leur caractérisation physicochimique par différentes techniques d'analyse. Ce projet de maîtrise a été réalisé au Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale sous la supervision du professeur Marc-André Fortin.

L'article intitulé *Colloidal suspensions of platinum group metal nanoparticles (Pt, Pd, Rh) synthesized by dielectric barrier discharge plasma (DBD)*, est présenté au chapitre 3 de ce mémoire. Il a été publié dans le journal *Particle & Particle Systems* en février 2018. Ce dernier est le premier article de la littérature à rapporter la synthèse de nanoparticules du groupe du platine (Pt, Pd et Rh) par voie plasma DBD à partir de solutions aqueuses. Je possède le statut d'auteur principal pour ce manuscrit. Les protocoles employés pour les expériences ont été mis en place par les Dr Stéphane Turgeon et Dr Marc-André Fortin. Mon rôle était de réaliser les expériences, procéder aux analyses physico-chimiques à l'aide de différentes techniques d'analyse, travailler les résultats, les analyser et les organiser pour la rédaction de l'article. Les professionnels de recherche Stéphane Turgeon et Pascale Chevallier ont également contribué à l'interprétation des résultats obtenus. L'article a été rédigé durant le premier quart de ma maîtrise. Cette première publication m'a permis d'acquérir des connaissances pour la synthèse plasma de nanoparticules et la rédaction scientifique.

L'article intitulé *Recovery of Noble Metal Elements from Effluents of the Semiconductor Industry as Nanoparticles, by Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Treatment*, est présenté au chapitre 4 de ce mémoire. Cet article sera soumis dans les semaines suivant la fin de cette maîtrise. Il s'agit de la première publication scientifique rapportant l'utilisation de la technologie plasma DBD pour la récupération rapide, efficace

et sélective de métaux nobles (Au et Pd) à partir d'effluents provenant de l'industrie des semiconducteurs. Je suis l'auteur principal pour cette lettre. Les protocoles employés pour les expériences ont été mis en place par le Dr Marc-André Fortin et moi-même. Mon rôle était de réaliser les expériences, procéder aux analyses physico-chimiques avec l'aide de différentes techniques d'analyse, travailler les résultats, les analyser et de les organiser pour la rédaction de l'article. La lettre a été rédigée durant le dernier quart de ma maîtrise. Cette seconde publication m'a permis d'approfondir mes connaissances pour la rédaction scientifique et sur l'extraction de métaux nobles à partir d'effluents industriels.

Le chapitre 5 de ce mémoire présente les résultats préliminaires obtenus dans le cadre des expériences plasmas pour la récupération de métaux nobles à partir d'effluents miniers et d'effluents hospitaliers. Ces résultats partiels n'ont pas encore été utilisés pour la rédaction d'articles scientifiques. Le Dr Marc-André Fortin et moi-même avons élaboré les protocoles expérimentaux utilisés dans le cadre de ces expériences. Mon rôle était également de réaliser les expériences, travailler les résultats, les analyser et les mettre en forme.

Introduction

Les métaux du groupe du platine (MGP) et les métaux nobles sont utilisés dans différents secteurs d'activités reliés aux catalyseurs automobiles, à l'électronique et même en médecine pour le traitement de cancers. [1] Les techniques conventionnelles de récupération des métaux nobles sont basées sur des procédés hydrométallurgiques et pyrométallurgiques. Ces procédés utilisent les propriétés physicochimiques propres aux différents constituants métalliques des minerais exploités pour leur extraction sélective. Ces techniques de récupération montrent certaines limites : la lenteur des procédés en lien avec la nécessité de réaliser plusieurs étapes de purification; l'utilisation de réactifs nocifs pour la santé et l'environnement (e.g. cyanures); une consommation énergétique considérable; une empreinte environnementale relativement importante. [1, 2] Afin de subvenir à la demande croissante pour les métaux du groupe du platine, le développement de nouvelles méthodes de récupération rapides, efficaces et moins dommageables pour l'environnement est indispensable.

Au cours des dernières années, le développement des technologies plasma a été à l'origine d'un changement de paradigme pour de nombreuses applications industrielles, telles que le traitement de surfaces, la production d'ozone, l'assainissement de l'eau et de l'air, ainsi que la synthèse de nanoparticules métalliques. [3-12] Le plasma, considéré comme quatrième état de la matière, est défini comme un gaz hautement énergétique constitué de cations, d'électrons et de particules chargées. Les plasmas contiennent une quantité importante d'espèces réactives susceptibles d'amorcer la nucléation de nanoparticules métalliques en solution aqueuse. En l'occurrence, la projection de décharges plasma à la surface d'une solution aqueuse provoque la génération d'espèces réactives d'oxygène et d'azote (ROS et RNS). [13-17] Ces espèces métastables ainsi que les électrons induits en solution par les décharges plasmas peuvent agir comme agents réducteurs pour une variété d'ions métalliques. [18]

Les réacteurs plasmas à pression atmosphérique, tels que les réacteurs de décharge à barrière diélectrique (DBD), peuvent traiter de grands volumes de solution contenant des ions métalliques. En effet, les réacteurs DBD sont en mesure de produire des décharges plasmas sur de grandes surfaces et peuvent synthétiser rapidement et efficacement différents types de nanoparticules métalliques. [19-21] La possibilité de synthétiser des nanoparticules métalliques par l'utilisation de l'électrochimie plasma à pression atmosphérique a été étudiée par plusieurs groupes de recherche, en particulier pour les métaux du groupe du platine (Pt, Pd, Rh, Ir) et pour les métaux nobles (Au, Ag). [22-27] La réduction d'ions métalliques en solution aqueuse par décharges plasma est rapide, efficace, ne nécessite pas l'utilisation de composés toxiques et ne produit pas d'émissions polluantes, contrairement aux procédés de récupération hydrométallurgiques conventionnels. [27-30] La technologie plasma DBD présente ainsi un potentiel pour la récupération de métaux sous forme de nanoparticules à partir d'effluents des secteurs miniers, industriels et hospitaliers.

Ce projet de maîtrise a été divisé en 3 objectifs :

1. Évaluer la possibilité d'extraire des ions MGP de solutions aqueuses, par décharges plasmas avec un réacteur DBD, tout en synthétisant des NPs de MGP (Pt, Pd et Rh).
2. Évaluer la possibilité d'extraire des ions de métaux nobles (Pt, Pd et Au) à partir d'effluents miniers (Au), de l'industrie des semi-conducteurs (Au et Pd) et hospitaliers (Pt : cisplatine) par décharges plasmas avec un réacteur DBD, tout en synthétisant des NPs de métaux nobles.
3. Concevoir un nouveau prototype de réacteur plasma DBD adapté au traitement d'effluents à l'échelle industrielle.

Le chapitre 1 de ce mémoire présente les différentes notions théoriques abordées dans ce projet de maîtrise. Les procédés de récupération conventionnels pour les métaux du groupe du platine et les métaux nobles y sont présentés, ainsi que la théorie sur les plasmas, les réacteurs plasmas à pression atmosphérique et la synthèse de nanoparticules métalliques par

électrochimie plasma. Le chapitre 2 présente la section des matériels et méthodes employés pour les différentes expériences réalisées durant cette maîtrise. Les différentes considérations qui ont été prises en compte pour le développement du nouveau prototype de réacteur plasma adapté à l'échelle industrielle y sont également présentées (objectif 3). La préparation des solutions de précurseur, les réacteurs plasmas et les différentes techniques d'analyse utilisés pour ce projet y sont décrits en détail. Le chapitre 3 correspond au premier article publié lors de cette maîtrise. Ce chapitre traite de la synthèse de nanoparticules de métaux du groupe du platine à partir de solutions synthétiques par traitement plasma DBD (objectif 1). Le chapitre 4 correspond à la deuxième publication produite dans le cadre de ce projet de maîtrise. La possibilité de récupérer des ions de métaux nobles à partir d'effluents de l'industrie des semi-conducteurs y est présentée (objectif 2). Le chapitre 5 présente les résultats obtenus pour le traitement d'effluents des domaines minier et hospitalier (objectif 2). Le chapitre 6 présente une discussion sur le potentiel de la technologie plasma DBD pour différents secteurs industriels, tels que l'extraction minière de métaux nobles, les industries de matériaux semi-conducteurs ainsi que les effluents des milieux hospitaliers.

Chapitre 1 – Théorie

Le chapitre 1 présente des notions théoriques sur les sujets au cœur de ce projet de recherche. En premier lieu, des informations sur la provenance, les applications, l'exploitation primaire, ainsi que les enjeux sociaux, économiques et environnementaux reliées aux métaux du groupe du platine sont présentées à la section 1.1. Ces mêmes informations sont ensuite présentées à la section 1.2 pour les autres métaux nobles tel que l'or. La section 1.3 présente les procédés de raffinage de métaux nobles utilisés dans l'industrie minière pour isoler ces éléments d'intérêt. Une comparaison entre ces différentes techniques de raffinage est présentée à la section 1.4, afin de mettre en évidence les avantages et désavantages de chacune d'entre elles par rapport à la technologie plasma étudiée dans le cadre de ce projet de recherche. Avant d'aborder plus en détail la synthèse de nanoparticules de métaux nobles par voie plasma, il est essentiel de présenter certaines notions théoriques sur la physique des plasmas, telles que retrouvées à la section 1.5. Une emphase sur les réacteurs plasmas à pression atmosphérique est également présentée à la section 1.6, puisque les réacteurs plasmas utilisés dans le cadre de ce projet de recherche font partie de cette catégorie. Finalement, les fondements de la synthèse de nanoparticules de métaux nobles par électrochimie plasma sont discutés à la section 1.7.

1.1 Métaux du groupe du platine

1.1.1 Provenance

Les métaux du groupe du platine (MGP) regroupent six éléments rares : le platine, le palladium, le rhodium, l'iridium, le ruthénium et l'osmium. Quatre types de minerais contenant les métaux du groupe du platine sont exploités, soient les dépôts stratiformes, les intrusions de norite, les gisements de Ni-Cu, ainsi que les alluvions de cours d'eau. [31, 32] Le territoire de l'Afrique du Sud détient près de 95 % des réserves mondiales de MGP estimées à 66000 t, alors que des sources secondaires de ces métaux sont répertoriées aux États-Unis, au Canada, en Afrique, ainsi qu'en Russie. [33-35] La production annuelle de ces

métaux atteint près de 400 t. Ces éléments sont généralement localisés à proximité de gisements sulfurés de cuivre et de nickel à un taux de 2 à 6 g/t. [34] Les MGP sont communément dissous dans la pentlandite $[(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8]$ ou présents sous forme de braggite $[(\text{Pt}, \text{Pd})\text{S}]$. [31] En fonction de leur concentration, ils sont récupérés comme sous-produits ou coproduits de l'exploitation du cuivre et du nickel.

Il existe également des sources secondaires de métaux du groupe du platine. Ces dernières sont reliées à leurs applications technologiques et au recyclage des composantes qui contiennent ces éléments d'intérêt. Ces derniers peuvent provenir de catalyseurs automobiles usés, de catalyseurs utilisés pour l'industrie chimique, de composantes électroniques obsolètes, de bains électrolytiques, de résidus miniers, d'effluents hospitaliers et d'autres sources de moindre importance. [36-42] En 2010, la récupération de platine et de palladium à partir de ces différentes sources représentait près de 30 % de la production mondiale totale pour ces métaux respectifs, ce qui est non négligeable. [31]

1.1.2 Applications

Les applications des métaux du groupe du platine sont directement reliées à leurs propriétés remarquables pour les domaines des catalyseurs et de l'électronique, en plus de leur résistance supérieure aux attaques chimiques et aux températures élevées par comparaison à la plupart des métaux. [34, 35]

Les métaux du groupe du platine sont utilisés dans la production des catalyseurs automobiles, pour le raffinement du pétrole, en électronique (disques durs, condensateurs multicouches en céramique, circuits intégrés), dans l'industrie chimique (production d'acide nitrique), pour la fabrication de verres (fibres de verre, cristaux liquides), en joaillerie, en dentisterie, pour les traitements anticancéreux (cisplatine, carboplatine, oxaliplatine), ainsi que pour des applications biomédicales (stents, électrodes de stimulateurs cardiaques). [32-34, 39-44] La **Figure 1.1** présente par ordre d'importance les applications principales des métaux du groupe du platine répertoriées en 2010.

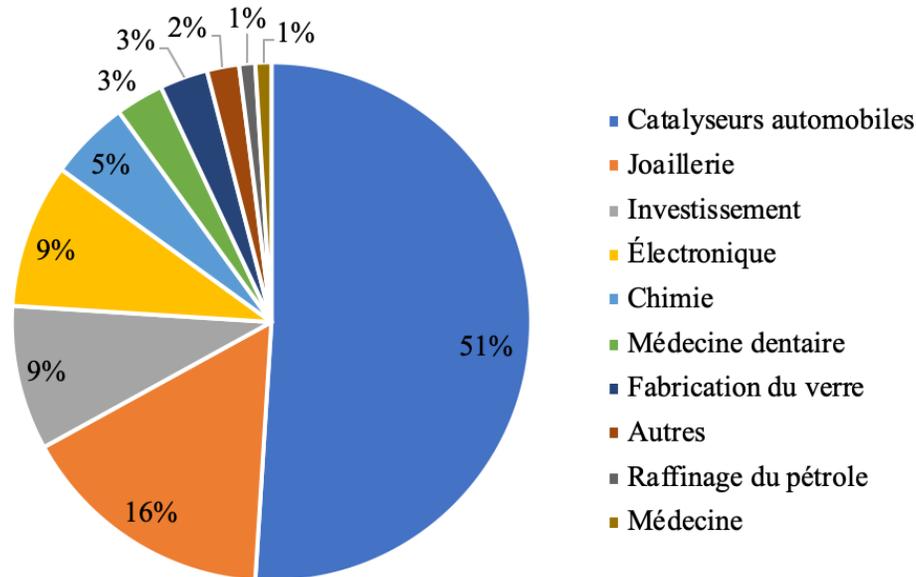


Figure 1.1. Applications des métaux du groupe du platine répertoriées en 2010 classées par ordre d'importance. Données tirées de : [45].

L'application dominante des métaux du groupe du platine demeure la fabrication de catalyseurs automobiles (51 % de la consommation totale). Les premiers modèles ont subi plusieurs améliorations au fil du temps pour respecter les normes environnementales de plus en plus strictes. [45] Les MGP, plus spécifiquement le platine, le palladium et le rhodium, agissent comme catalyseurs pour le système antipollution des véhicules. Leur rôle est de diminuer la température et la pression nécessaires pour transformer les émissions des véhicules en molécules moins dommageables pour l'environnement et pour la santé. [46] En effet, ces catalyseurs sont en mesure de transformer près de 90 % des hydrocarbures (HC), du monoxyde de carbone (CO) et des oxydes d'azote (NO_x) en dioxyde de carbone (CO₂), en azote (N₂) et en vapeur d'eau. [1] L'émission non contrôlée d'hydrocarbures dans l'atmosphère contribue à la formation de smog, l'émission de monoxyde de carbone peut causer des problèmes cardiovasculaires à long terme, alors que l'émission d'oxydes d'azote peut engendrer des problèmes respiratoires, participer à la création de smog et à la formation de pluies acides. [45, 47]

D'autres types de catalyseurs ont déjà été testés dans le passé, mais seuls les MGP possèdent une activité catalytique et une durabilité suffisantes pour une telle application. [45]

Les autres matériaux (acier inoxydable, céramique) présents dans les catalyseurs automobiles agissent comme substrat pour les MGP et assurent l'intégrité physique du système antipollution. La **Figure 1.2** présente sommairement la structure d'un catalyseur automobile standard.

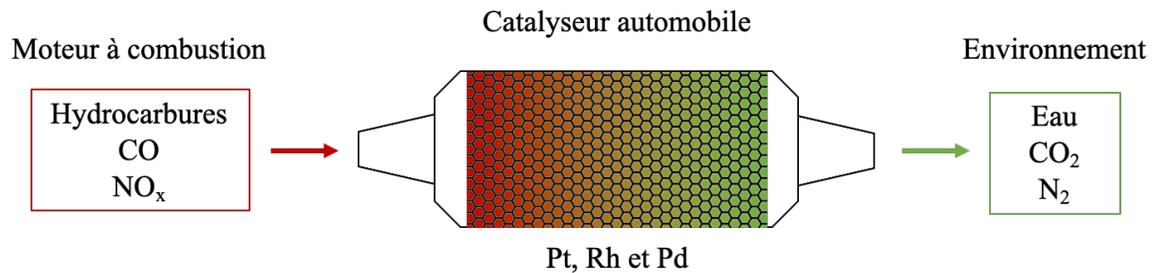


Figure 1.2. Structure sommaire d'un catalyseur automobile.

La **Figure 1.3** présente de manière schématique toutes les étapes de production des MGP à partir du minerai jusqu'à leur utilisation pour la confection de catalyseurs automobiles. [1]

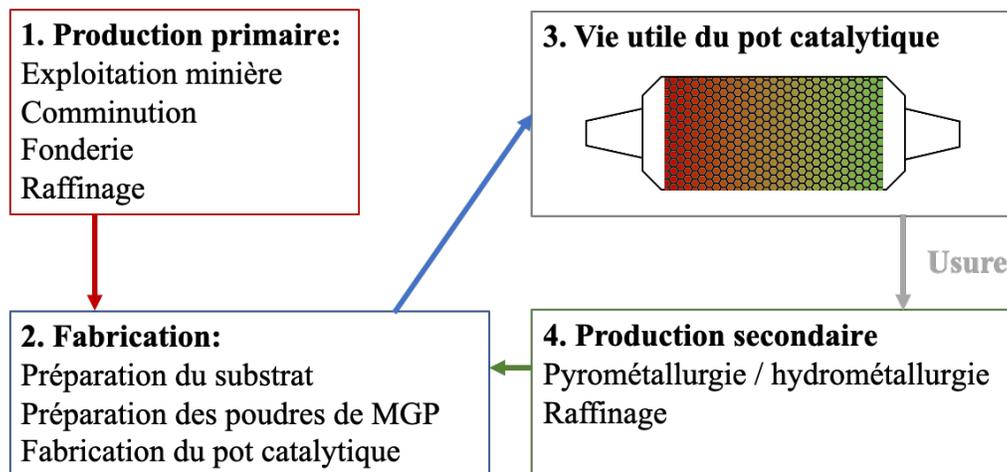


Figure 1.3. Étapes de la production primaire et secondaire des MGP jusqu'à la confection de catalyseurs automobiles.

L'accumulation de métaux du groupe du platine dans l'environnement provient de différentes sources. L'utilisation de médicaments anticancéreux tels que le cisplatine est

accompagnée du relargage de ces éléments dans les biosolides présents dans les effluents hospitaliers. [36-42] L'utilisation de ces métaux comme catalyseurs, en joaillerie, dans l'industrie chimique et dans les activités minières peut également produire des effluents contaminés par les MGP. Cette réalité soulève plusieurs enjeux sociaux, économiques et environnementaux qui sont considérés à la section 1.1.4.

1.1.3 Exploitation primaire

L'exploitation minière des métaux du groupe du platine s'effectue sous terre ou à ciel ouvert. Le procédé d'exploitation général des métaux du groupe du platine en Afrique du Sud est présenté à la **Figure 1.4**. Plusieurs étapes de concassage, de broyage et de séparation par gravité ou par densité sont nécessaires pour obtenir un concentré de nickel et de cuivre. [1] La formation d'une matte suivie d'un raffinage par hydrométallurgie sont ensuite requis pour isoler les métaux du groupe du platine et pour atteindre un haut taux de pureté. [31] Les étapes de raffinage des métaux du groupe du platine seront détaillées à la section 1.3.

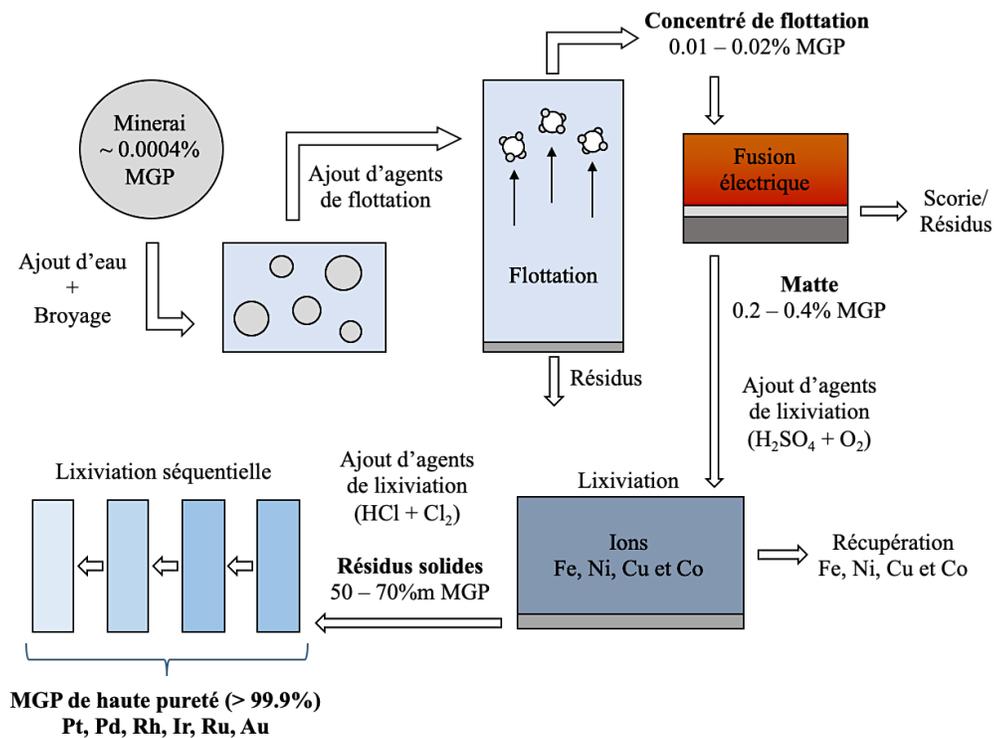


Figure 1.4. Schéma de procédé général pour l'exploitation primaire de MGP en Afrique du Sud. Données tirées de : [31].

1.1.4 Enjeux sociaux, économiques et environnementaux reliés à l'exploitation et à l'extraction des métaux du groupe du platine

Le contexte géopolitique précaire des villages miniers en Afrique du sud, qui est le principal pays exploitant les MGP, est sujet à questionnement. L'exploitation minière à proximité de certains villages a mené à la pollution de l'eau consommée par ses habitants et a contribué à la disparité salariale de la population. [48] Des problèmes de compensation financière pour les habitants de villages miniers ont également été rapportés. Dans certains cas, la relocalisation de villages entiers a été nécessaire afin de poursuivre les opérations d'exploitation minière. [49] De plus, ces régions sont susceptibles aux grèves pouvant affecter les activités de production. [32] Des actes de violences ont même déjà été répertoriés face à des mineurs exerçant leur droit de grève. [48] Dans un contexte canadien et nord-américain, une utilisation croissante de MGP issus de la filière du recyclage semble plus éthique.

La production primaire et le recyclage des MGP sont tous les deux indispensables pour subvenir à la demande annuelle en métaux du groupe du platine. [50] De plus, la valeur élevée des métaux du groupe du platine contribue au développement de technologies pour les recycler plus efficacement et rapidement. En ce qui concerne la présence de métaux du groupe du platine dans les effluents industriels et hospitaliers, une étude a démontré que la valeur en métaux précieux présents dans les biosolides d'une population d'un million d'habitants atteint près de 13 millions de dollars par année, ce qui correspond à 460 \$/t de biosolides. [38] La récupération des MGP à partir d'effluents industriels et hospitaliers représente donc une activité économique prometteuse et jusqu'à présent sous-explorée.

Tel que mentionné précédemment, la production des métaux du groupe du platine est majoritairement réalisée en Afrique du Sud. La production primaire de ces métaux nécessite une grande consommation d'électricité pour faire fonctionner les équipements d'extraction minière, de ventilation et de refroidissement. Étant donné que 90 % de l'énergie électrique produite en Afrique du Sud provient de centrales au charbon, l'augmentation de la production secondaire des MGP par recyclage permettrait de diminuer les émissions atmosphériques

nécessaires pour les obtenir. [1, 51] En fait, la production d'électricité compte pour 72 % des émissions pour la production des MGP, la fonte et le raffinage des concentrés correspondent à 27 % des émissions, alors que le recyclage des MGP ne produit seulement que 1 % des émissions totales pour l'ensemble des MGP produits. [1] Le recyclage des métaux du groupe du platine permet également de prévenir l'accumulation de ces éléments dans l'environnement ainsi que les problèmes de contamination à long terme y étant associés. [36, 38, 44]

Ainsi, les enjeux sociaux, économiques et environnementaux de l'exploitation primaire des métaux du groupe du platine agissent comme force motrice pour le développement de nouvelles technologies rapides et efficaces pour la récupération de ces ressources à partir d'effluents industriels. Ces techniques de récupération sont souvent inspirées des procédés de raffinage pour les métaux nobles qui sont présentées en détail à la section 1.3.

1.2 Autres métaux nobles (Au et Ag)

1.2.1 Provenance

Les métaux nobles regroupent les six éléments du groupe des métaux du groupe du platine, ainsi que l'or et l'argent. Puisque le cas des métaux du groupe du platine a déjà été discuté dans les sections précédentes, les prochains paragraphes seront consacrés aux autres métaux nobles, avec une emphase importante sur l'or.

La concentration moyenne d'or dans la croûte terrestre se situe autour de 0.005 g/t, alors que celle de l'argent est d'environ 0.07 g/t. [52] Les minerais riches en or ainsi que les matériaux obtenus à partir de ces derniers peuvent être séparés en 15 catégories distinctes, en fonction de leur minéralogie et de leurs caractéristiques physicochimiques. Ils peuvent être divisés en deux groupes : les minerais primaires et les matériaux secondaires. [52] Les minerais primaires proviennent de la croûte terrestre. Ce groupe rassemble les placers, les minerais contenant de l'or libre, les minerais oxydés, les minerais riches en argent, les

sulfures de fer, d'arsenic, de cuivre, d'antimoine, les tellurures ainsi que les minerais carbonés. Les matériaux secondaires proviennent de l'exploitation minière de l'or et de sa récupération. Ce groupe rassemble les concentrés obtenus par séparation gravimétrique, les concentrés obtenus par flottation, les résidus miniers, les matériaux de raffinerie et l'or recyclé.

Les minerais riches en or peuvent contenir de l'argent comme impureté principale en raison de leurs propriétés physicochimiques semblables. L'or peut également se présenter sous plusieurs formes dans le minerai. Il peut être libéré du minerai à l'état naturel, peut former des alliages avec différents éléments ou peut même être incorporé en solution solide dans la structure cristalline de sulfures (arsénopyrite, pyrite, tétraédrite et chalcopyrite). [52] Cette variation importante de la minéralogie de l'or est responsable des multiples techniques de récupération qui ont été développées pour l'extraire du minerai.

1.2.2 Applications

Les propriétés physicochimiques particulières de l'or en font un matériau polyvalent, utilisé pour de nombreuses applications. La **Figure 1.5** présente par ordre d'importance les applications de l'or répertoriées en 2017. [53] En 2017, 52 % de l'or produit mondialement a été utilisé pour la confection de bijoux. La production de lingots et de pièces d'or représentait 25 % de la demande industrielle, alors que 5 % de l'or a été acquis par les réseaux bancaires. D'autres secteurs d'activité du domaine de l'électronique ont utilisé 9 % de la production mondiale d'or en 2017. Cela est justifié par les propriétés électroniques particulières de l'or, qui en font un excellent candidat pour la confection de couches métalliques sur des substrats de silicium, tels que des circuits imprimés. [54] Finalement, d'autres secteurs industriels ainsi que certains domaines de la médecine ont représenté une petite part du marché. Par exemple, les nanoparticules d'or radioactives peuvent être utilisées en radiothérapie pour le traitement de divers types de cancers. [55-57]

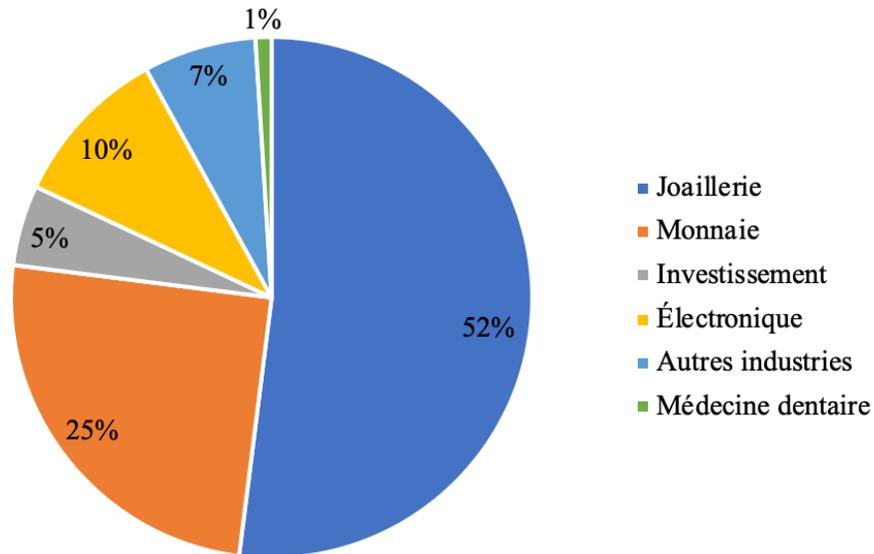


Figure 1.5. Applications de l'or répertoriées en 2017 classées par ordre d'importance. Données tirées de : [53].

1.2.3 Exploitation primaire

En raison de la faible concentration en or dans la croûte terrestre, des procédés d'extraction permettant d'atteindre des concentrations de 3000 à 4000 fois plus élevées sont nécessaires afin d'atteindre un seuil de viabilité économique. [52] Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour choisir la technique d'extraction optimale. [52] Tout d'abord, la teneur en or et sa granulométrie dans le minerai doivent être étudiées, afin de connaître la viabilité économique de l'exploitation. La composition élémentaire et minéralogique du minerai doit également être connue, afin de cibler les méthodes de récupération convenables. Il faut aussi considérer les autres éléments de valeur qui pourraient être récupérés conjointement avec l'or ainsi que les minéraux indésirables pour certaines techniques de récupération. Ces derniers pourraient nécessiter l'utilisation de consommables supplémentaires ou réduire les performances du procédé de récupération de l'or. Finalement, les conditions de libération des différents éléments doivent être considérées. La **Figure 1.6** présente le schéma général de récupération de l'or à partir du minerai. [52]

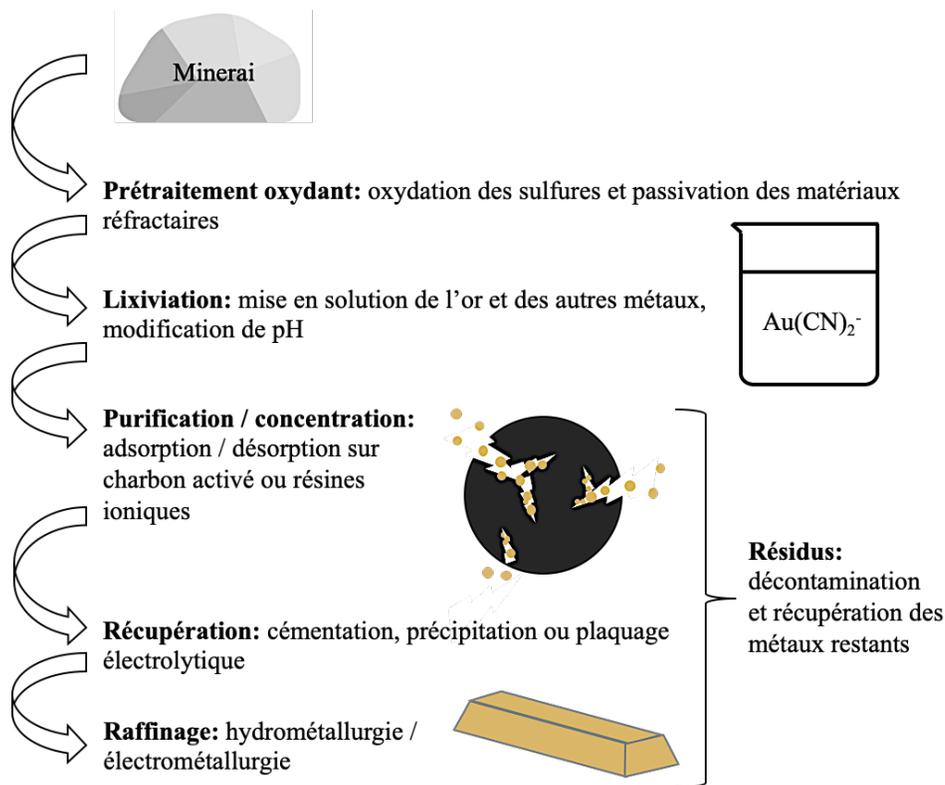


Figure 1.6. Schéma de procédé général pour l'extraction de l'or à partir du minerai.

Plusieurs étapes de concassage et de broyage peuvent être nécessaires pour libérer l'or, en fonction de son degré de libération dans le minerai. Après avoir exposé l'or, des procédés de nature pyrométallurgique ou hydrométallurgique peuvent être employés pour le récupérer de façon préférentielle. Un prétraitement oxydant est d'abord employé pour décomposer les minerais sulfurés ou pour passiver les constituants réfractaires contenus dans le minerai. L'or fait partie des éléments chimiques les plus stables par rapport à l'atmosphère et à plusieurs milieux aqueux. Cependant, il peut tout de même être dissout sélectivement en présence de cyanure, d'halogénures, de thiosulfate, de thiourée et de thiocyanate. [58] Cette étape, la lixiviation, est effectuée en phase aqueuse. L'or et les autres métaux en solution peuvent former des complexes avec les agents de lixiviation utilisés. Ensuite, des étapes de purification et de concentration sont réalisées, généralement par adsorption et désorption sur charbon activé ou avec des résines d'échanges ioniques. La récupération de l'or et des autres métaux est effectuée par cimentation ou par précipitation. L'électroplacage peut également être utilisé pour récupérer les métaux nobles. Les produits obtenus peuvent être raffinés davantage par divers procédés de nature hydrométallurgique ou électrométallurgique. Ces

derniers seront présentés plus en détail à la section 1.3. Les résidus produits par l'exploitation primaire de l'or doivent ensuite être traités pour réduire la toxicité des effluents et pour récupérer les éléments ayant une bonne valeur résiduelle.

1.2.4 Enjeux sociaux, économiques et environnementaux reliés à l'exploitation et à l'extraction de l'or

Les cyanures utilisés pour la lixiviation et la récupération de l'or représentent un risque pour la santé et la sécurité des travailleurs. L'exposition des humains à différentes formes de cyanure (HCN gazeux, CN⁻ libre) peut mener à des arrêts respiratoires et même jusqu'à la mort, malgré la mise en place de mesures de santé et sécurité au travail. [59]

Tout comme les métaux du groupe du platine, l'exploitation primaire de l'or et le recyclage de l'or ont tous les deux leur importance du point de vue économique. Devant les réserves limitées de ressources naturelles, la nécessité de récupérer les métaux précieux à partir de produits transformés devient de plus en plus pressante. Certains secteurs industriels reliés aux applications de l'or (matériaux semiconducteurs, produits électroniques, confection de bijoux) produisent de grandes quantités d'effluents et de déchets électroniques contenant une quantité résiduelle d'or qui n'est pas totalement récupérée. [60-62] Devant ce potentiel économique, de nouvelles méthodes de récupération à partir de ces résidus ont été étudiées. L'efficacité et la rapidité d'extraction de l'or à partir de ces sources secondaires demeurent cependant des facteurs limitants qui doivent être améliorés.

Après la récupération de l'or, de grandes quantités d'effluents doivent être traitées afin de respecter les limites de rejets pour plusieurs substances nocives. En effet, les différentes étapes de lixiviation de l'or et des autres métaux contenus dans les minerais aurifères sont responsables de l'utilisation d'une grande quantité d'eau, devant ultérieurement être soumise à des procédés de décontamination. [59] Certains contaminants tels que les cyanures peuvent être partiellement récupérés sous forme de HCN gazeux par le procédé d'acidification-volatilisation. [63, 64] Des sous-produits tels que les thiocyanates peuvent également être formés durant l'entreposage des effluents. Le cyanure libre et le

thiocyanate qu'ils contiennent peuvent être dégradés par différentes techniques, telles que le traitement bactériologique, la récupération sur résines ioniques ou la dégradation par traitement photochimique. [65-67] L'impact des cyanures sur la santé humaine a été largement étudié par le passé, mais leur présence dans l'environnement représente également un problème pour la contamination des écosystèmes aquatiques. [59, 68] De plus, l'utilisation de charbon activé pour la séquestration de l'or nécessite l'utilisation de fours alimentés au gaz naturel pour l'étape de réactivation du charbon, ce qui représente ainsi environ 10% des émissions de gaz à effet de serre de la filière de la métallurgie extractive de l'or. [58]

Ces différents enjeux sociaux, économiques et environnementaux incitent au développement de nouvelles technologies de raffinage de l'or moins dommageables pour l'environnement tout en minimisant les risques liés à sa récupération. Les techniques de raffinage pour les métaux nobles sont présentées en détails à la section 1.3.

1.3 Méthodes de raffinage des MGP et des métaux nobles

L'extraction primaire des métaux du groupe du platine et de l'or à partir du minerai a été couverte dans les sections précédentes. Les prochains paragraphes sont plutôt consacrés aux procédés de raffinage pour ces métaux. De nombreux procédés de nature pyrométallurgique et hydrométallurgique ont été répertoriés dans la littérature afin d'isoler sélectivement ces métaux d'intérêt. Chaque technique est généralement composée de deux étapes principales, soit la mise en solution des métaux (formation d'une matte ou solution aqueuse) suivie de l'isolement des métaux précieux. Un prétraitement peut être nécessaire afin de retirer certaines impuretés. Le choix de la technique employée dépend principalement de la nature du minerai.

1.3.1 Procédés pyrométallurgiques

Les procédés pyrométallurgiques utilisés pour la récupération des MGP se résument à la formation d'une matte, suivie du raffinage du concentré obtenu afin de récupérer les métaux d'intérêt. [31] Les étapes de raffinage subséquentes peuvent être de nature

pyrométallurgique ou hydrométallurgique. La **Figure 1.7** présente de manière schématique la récupération des MGP à partir de catalyseurs automobiles usés par un procédé pyrométallurgique suivi d'un raffinage de nature hydrométallurgique.

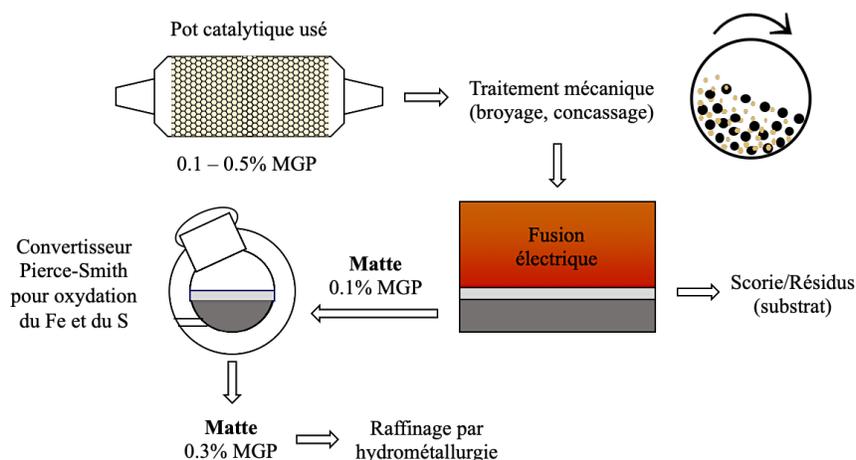


Figure 1.7. Schéma de procédé pour la récupération des MGP à partir de catalyseurs automobiles usés en Afrique du Sud. Données tirées de : [31].

En ce qui concerne la récupération de l'or, la pyrométallurgie occupe seulement une petite place par rapport à l'hydrométallurgie. Les procédés pyrométallurgiques utilisés pour l'extraction de l'or se limitent à l'étape de prétraitement oxydant. Ce prétraitement ou grillage des minerais aurifères sulfurés contenant du fer permet d'exposer l'or pour les étapes de lixiviation ultérieures. [52]

1.3.2 Procédés hydrométallurgiques

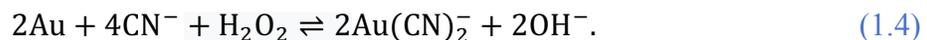
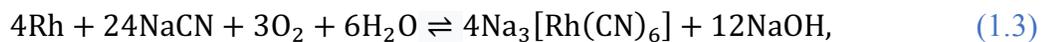
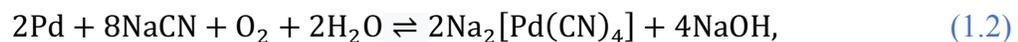
La récupération des métaux du groupe du platine et de l'or par procédés hydrométallurgiques repose généralement sur cinq étapes principales. Tout d'abord, l'homogénéisation et le prétraitement des échantillons sont nécessaires pour retirer une fraction des impuretés. Ensuite, une étape de préconcentration permet d'augmenter la concentration en métaux d'intérêt des résidus à traiter. Puis, la dissolution sélective de certains éléments par lixiviation permet de les isoler séparément. Finalement, des étapes de

raffinage sont nécessaires afin d'obtenir un produit suffisamment pur pour l'utiliser à nouveau à diverses applications.

Les méthodes d'extraction des métaux nobles à partir de minerai et de matériaux secondaires par hydrométallurgie comprennent la précipitation, la lixiviation sélective, l'extraction par solvant, l'extraction par résines ioniques ou par charbon activé, ainsi que la biorécupération.

1.3.2.1 Lixiviation sélective

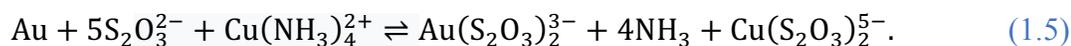
La lixiviation sélective est basée sur la solubilité variable des métaux dans différents solvants. [35, 69-72] Ainsi, en utilisant des solvants spécifiques ou en complexant les éléments d'intérêt avec des agents de lixiviation, il est possible de solubiliser les métaux nobles sans solubiliser les impuretés, ou inversement. Depuis plusieurs années, le cyanure est utilisé afin de former des complexes de métaux du groupe du platine et d'or solubles en milieu alcalin. Le cyanure est l'agent de lixiviation le plus utilisé actuellement, en raison de son faible coût et de sa haute sélectivité pour les métaux nobles par rapport aux autres métaux. Les complexes de platine, palladium, rhodium et d'or sont formés en solution aqueuse en présence de cyanure (e.g. NaCN, KCN, Ca(CN)₂) et d'un agent oxydant (e.g. l'oxygène contenu dans l'air ambiant, H₂O₂) selon les équations chimiques suivantes [35, 52]:



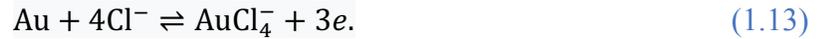
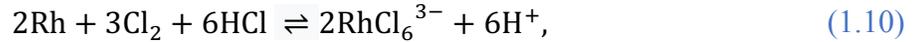
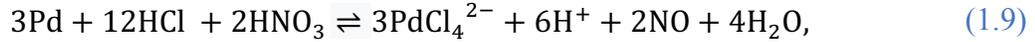
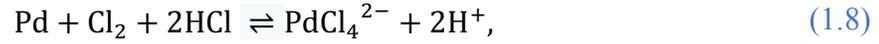
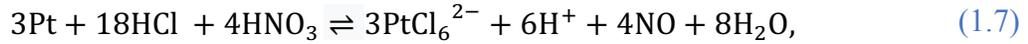
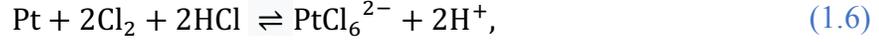
Cette mise en solution requiert plusieurs heures, une agitation soutenue ainsi qu'une haute température afin de dissoudre complètement les métaux nobles. [73] Un ajustement de

ces paramètres (hausse de température et de l'agitation) engendre l'augmentation de l'activité des espèces en solution et la diminution de l'épaisseur de la couche de Nernst à la surface de l'or à lixivier, permettant ainsi une dissolution rapide. La concentration en cyanure et en oxygène sont également importantes pour favoriser la mise en solution. [52] De plus, le ratio solide/liquide possède une influence sur la solubilité des métaux nobles. [70]

Les procédés hydrométallurgiques de récupération des métaux nobles produisent de grandes quantités d'eaux usées à traiter. Ces fluides contiennent du cyanure et des métaux lourds qui sont nocifs pour la santé des travailleurs et l'environnement. Ces raisons ont motivé le développement de nouvelles technologies de récupération produisant des effluents dont la toxicité est réduite considérablement. Le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) est l'un des agents lixivants les plus prometteurs pour remplacer le cyanure. [52] Actuellement, ce lixiviant est surtout utilisé pour les minerais dont le contenu en cuivre est élevé, puisque le cuivre augmente considérablement la consommation en cyanure lors de l'étape de lixiviation. Par le passé, plusieurs facteurs ont limité l'utilisation du thiosulfate pour la lixiviation de l'or, tels que la complexité des systèmes de lixiviation avec thiosulfate et la haute consommation en réactifs. La présence d'un catalyseur tel que le cuivre est indispensable pour atteindre des cinétiques raisonnables pour la formation du complexe d'or. De plus, un agent stabilisateur comme l'ammoniac est nécessaire pour stabiliser le cuivre en milieu aqueux et pour prévenir la passivation de la surface de l'or à lixivier. La lixiviation de l'or avec thiosulfate peut être représentée par l'équation présentée ci-dessous. [52]



La chloration peut également être utilisée pour récupérer les métaux nobles en solution. Généralement, les solvants utilisés sont des acides tels que l'eau régale, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Il est également possible d'utiliser des réactifs oxydants tels que l'oxygène, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène pour améliorer les taux de solubilisation. [52] Plusieurs étapes de solubilisation successives sont nécessaires pour y parvenir. Le platine, le palladium, le rhodium et l'or présents en solution acide peuvent former des chlorures selon différentes réactions [35, 52] :



1.3.2.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant fonctionne sous le principe de transfert de phase entre un milieu aqueux et un milieu organique immiscibles mis en contact. [52] En premier lieu, les métaux d'intérêt sont lixiviés, la plupart du temps avec des solutions acides. Ensuite, les impuretés présentes en phase solide sont séparées de la phase liquide contenant les métaux nobles. La phase aqueuse riche en métaux à récupérer est ensuite mise en contact avec le solvant organique utilisé pour l'extraction. Les éléments d'intérêt peuvent ainsi transférer de la phase aqueuse à la phase organique en raison de leur affinité élevée, alors que les impuretés demeurent en phase aqueuse en raison de leur faible affinité avec la phase organique. Par la suite, une seconde solution aqueuse est utilisée afin de récupérer les éléments d'intérêt sous forme de concentré. La phase organique peut être réutilisée pour de nouveaux cycles de récupération. La **Figure 1.8** présente schématiquement le procédé d'extraction par solvant appliqué pour la récupération de l'or pour le procédé Minataur de Mintek. Des boues électrolytiques possédant une concentration de 50% à 85% en or sont soumises à une

lixiviation au chlore afin d'en augmenter la concentration. Une étape d'extraction par solvant est ensuite utilisée pour extraire l'or de la solution aqueuse. La récupération de l'or à partir du solvant organique suivie d'une précipitation avec du SO_2 permet finalement d'obtenir un produit d'or dont la pureté dépasse 99.99%. [58]

L'extraction par solvant est caractérisée par une bonne sélectivité et une haute pureté des métaux obtenus. La vitesse de récupération des éléments d'intérêt est rapide par comparaison à celle obtenue pour les résines ioniques. Elle peut être employée pour des solutions concentrées en procédé continu et son coût d'utilisation est modéré. Cependant, il faut éviter la présence de solides en solution qui pourraient réduire l'efficacité de l'extraction par solvant. De plus, une fraction des solvants est perdue dans la phase aqueuse, ce qui rend le procédé moins rentable pour des solutions peu concentrées.

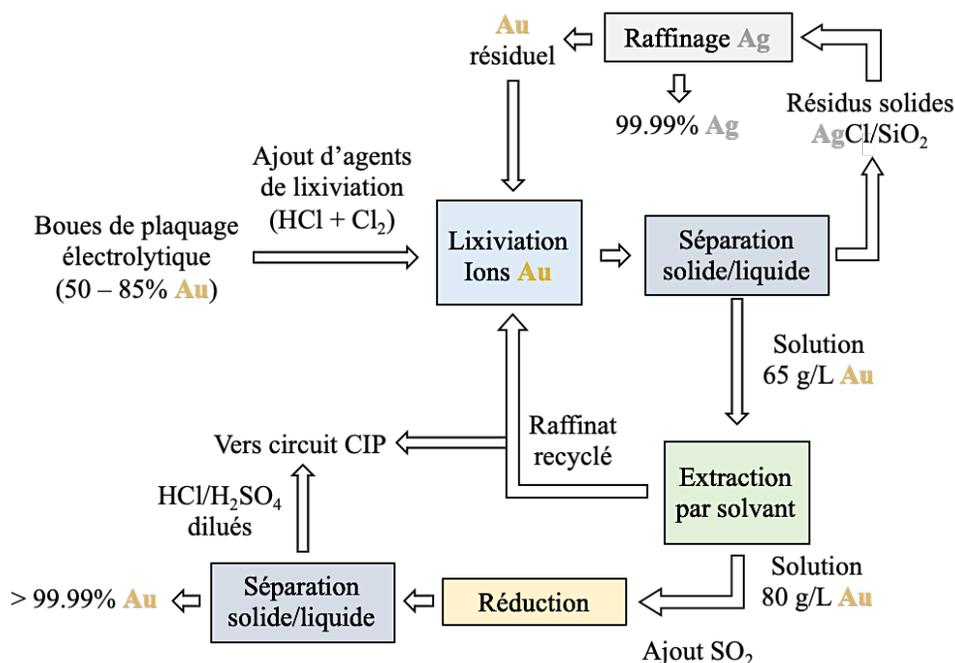


Figure 1.8. Schéma de procédé d'extraction par solvant pour le procédé Minataur de Mintek. Données tirées de : [52].

Pour un tel procédé d'extraction de l'or (Figure 1.8), la technologie plasma pourrait potentiellement remplacer les étapes d'extraction par solvant et de réduction. En effet, la solution concentrée en or (65 g/L Au) obtenue suite à la séparation solide/liquide pourrait

être traitée à l'aide de décharges plasmas, afin de récupérer l'or ionique y étant contenu sous forme de nanoparticules d'or. Le remplacement de l'extraction par solvant permettrait de s'affranchir de l'utilisation de solvants toxiques pour récupérer l'or, des multiples étapes d'élution nécessaires à sa séparation, ainsi que de la grande quantité d'effluents générés par ce procédé de récupération. Ces limitations de l'extraction par solvant correspondent aux critères de performance que l'industrie minière tente d'améliorer, afin de réduire son empreinte environnementale. La technologie plasma pourrait donc posséder une application niche pour les circuits de procédés d'extraction de l'or faisant usage de l'extraction par solvant. Ce procédé alternatif pour la récupération de l'or permettrait de limiter l'utilisation de réactifs toxiques, en plus de diminuer considérablement la quantité d'effluents qui devrait ultimement être traitée par les industries minières.

1.3.2.3 Extraction par résines ioniques

L'utilisation de résines ioniques permet l'absorption de métaux nobles de manière sélective. [37] Les résines ioniques sont constituées d'une matrice inerte de polymère présentant des groupes fonctionnels à leur surface, tels que des groupes amines et esters. [52] Tout d'abord, une solution contenant les éléments à récupérer est mise en contact avec des billes de résines ioniques. Les métaux nobles vont être absorbés par les résines ioniques en raison de leur forte affinité. Les ions résiduels possédant une faible affinité avec les billes de résine vont demeurer en solution. Par la suite, une solution d'élution est mise en contact avec les billes de résine pour assurer la désorption des éléments d'intérêt dans la solution d'élution. Les impuretés résiduelles adsorbées à la surface des billes de résine doivent également être retirées afin de préserver un haut taux d'adsorption des métaux nobles. Au final, une solution concentrée en métaux nobles est obtenue. Cette technique de récupération présente quelques similarités avec l'extraction par solvant, mais l'extraction par résines ioniques nécessite l'utilisation d'une phase stationnaire solide alors que l'extraction par solvant est réalisée uniquement en présence de phases liquides. La **Figure 1.9** présente schématiquement le procédé d'absorption sur résines ioniques. [74] L'absorption sur résines ioniques est caractérisée par une bonne sélectivité et une haute pureté des métaux nobles obtenus. Cependant, la cinétique de désorption peut être problématique pour certains éléments et cette

technique est limitée aux solutions de faible concentration. Le coût d'utilisation des résines ioniques est également élevé par rapport aux consommables utilisés dans les procédés de lixiviation, par exemple. [31]

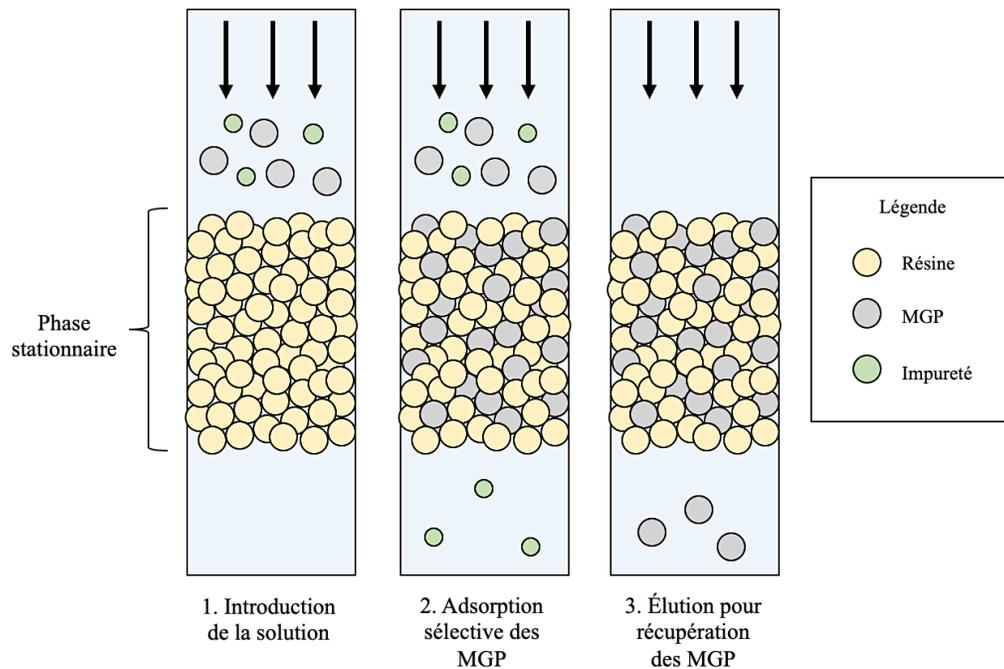


Figure 1.9. Schéma de procédé d'absorption sur résines ioniques.

1.3.2.4 Extraction par charbon activé

L'extraction par charbon activé est principalement utilisée pour l'extraction de l'or contenu dans des solutions de lixiviation. [52] Le charbon activé peut être comparé à du graphite préparé à partir de matière organique. Sa structure particulière est constituée de pores. Sa surface spécifique exposée au milieu aqueux peut excéder $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ de charbon activé. La préparation du charbon activé nécessite deux étapes : la carbonisation et le développement des micropores. Durant l'étape de carbonisation, l'hydrogène est retiré d'un matériau carboné à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence d'agents déshydratants, formant ainsi des micropores. Durant l'étape de développement des micropores, le matériau carboné est exposé à une atmosphère oxydante entre 700 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette étape permet le développement des micropores existants ainsi que de les exposer au milieu extérieur. Ainsi, un matériau à haute

surface spécifique est obtenu, permettant d'adsorber l'or à partir de solutions de lixiviation cyanurées.

Différents paramètres peuvent influencer l'efficacité d'adsorption de l'or par le charbon activé. Ces derniers sont le type de charbon activé utilisé, la taille des particules de charbon activé, les conditions de mélange durant le procédé et le pourcentage solide en solution. [52] D'autres conditions d'opération, telles que la température, la concentration d'or en solution, la concentration en cyanure, le pH, la force ionique, la concentration pour les autres métaux, la concentration en oxygène dissous et l'encrassement des pores du charbon activé peuvent influencer la récupération de l'or. La **Figure 1.10** présente le schéma de circuit pour le procédé de charbon en pulpe (*carbon-in-pulp* – CIP), l'un des procédés les plus utilisés pour la récupération de l'or par charbon activé avec des solutions de lixiviation cyanurées. [52] Le charbon activé disposé dans des bassins sera mis en contact avec la solution de lixiviation riche en or. Le charbon activé sera déplacé en amont d'une série de bassins, alors que la solution de lixiviation sera dirigée en aval, afin de favoriser le déplacement de l'or de la solution vers le charbon activé. Le complexe $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ sera adsorbé à la surface du charbon activé et dans les micropores exposés au milieu aqueux.

L'étape d'adsorption de l'or sur le charbon activé est suivie d'une étape d'élution pour obtenir une solution concentrée en or. Les conditions d'opération mentionnées précédemment doivent être ajustées en conséquence pour favoriser l'élution des métaux d'intérêt. L'ajout de solutions organiques permet également de favoriser la récupération de l'or adsorbé sur charbon activé. L'or contenu dans la solution d'élution peut ensuite être récupéré par voie électrolytique ou par cémentation sur du cuivre.

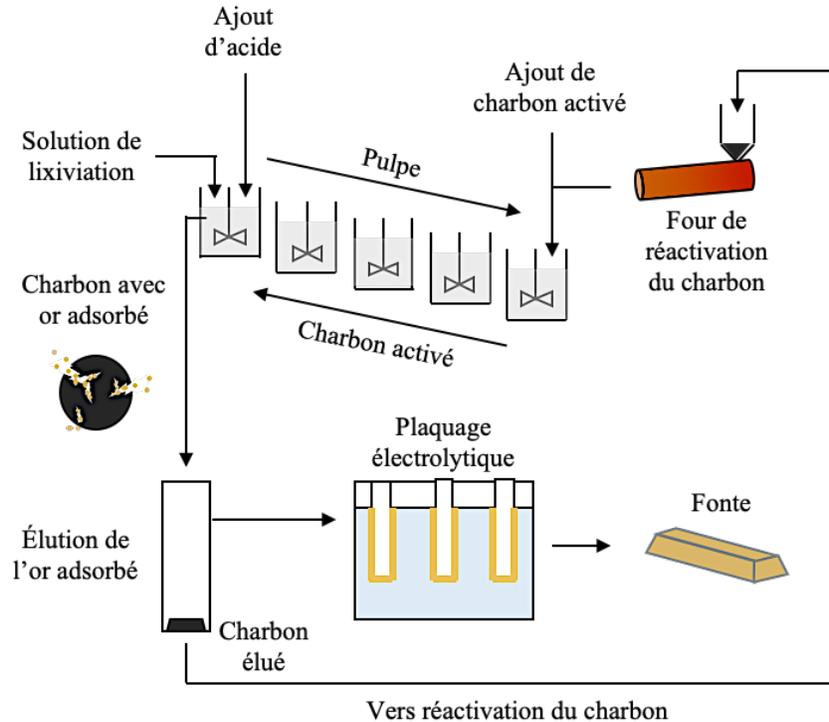


Figure 1.10. Schéma de circuit du procédé de charbon en pulpe.

Le procédé de récupération de l'or au charbon en solution de lixiviation (*carbon-in-leach* – CIL) est similaire au procédé de récupération au charbon en pulpe, à l'exception des étapes de lixiviation et d'adsorption sur charbon activé qui sont combinées dans les mêmes bassins. [52] Dans le cas du charbon en pulpe, l'étape de lixiviation est réalisée préalablement à l'étape d'adsorption sur charbon activé. Pour ces procédés, le charbon activé peut être réutilisé pour de nouveaux cycles d'adsorption. La réactivation est réalisée par des étapes successives de désorption, nettoyage à l'acide et de réactivation thermique à haute température. Cependant, cette dernière étape génère beaucoup de gaz à effets de serre. Aussi, une fraction du charbon activé devra être remplacée après un certain temps en raison de l'attrition des morceaux de charbon activé dans les bassins. Il est à noter que l'adsorption sur charbon activé ne fonctionne pas pour des solutions de lixiviation avec thiosulfate. La récupération des complexes d'or avec thiosulfate doit être réalisée par adsorption sur des résines, tel que présenté précédemment.

1.3.2.5 Biorécupération

La technique de biorécupération nécessite l'utilisation de bactéries pour absorber des métaux contenus dans une solution. [38, 44, 75] Ensuite, les métaux nobles peuvent être récupérés par incinération. La méthode de biorécupération est considérée comme une technologie verte permettant de récupérer des éléments d'intérêt à faible coût. De plus, elle produit peu d'effluents à traiter ultérieurement. Cependant, le contrôle des populations de bactéries et donc du procédé peut s'avérer complexe.

1.4 Comparaison des différentes méthodes de récupération

Le **Tableau 1.1** présente une comparaison des différentes méthodes de récupération des métaux du groupe du platine présentées précédemment.

Tableau 1.1. Comparaison des différentes méthodes de récupération des métaux nobles. Sources : [31, 38, 44, 52].

Procédé	Avantages	Désavantages
Formation d'une matre	<ul style="list-style-type: none">- Simplicité	<ul style="list-style-type: none">- Haute consommation énergétique- Émission de GES- Limité aux MGP- Nécessite des étapes de raffinage supplémentaires
Lixiviation sélective	<ul style="list-style-type: none">- Sélectivité élevée- Haute pureté obtenue- Coût modéré	<ul style="list-style-type: none">- Grande quantité d'effluents avec contaminants à traiter ultérieurement- Utilisation de réactifs toxiques tels que les cyanures- Peut nécessiter des étapes de raffinage supplémentaires
Extraction par solvant	<ul style="list-style-type: none">- Sélectivité élevée- Haute pureté obtenue- Coût modéré	<ul style="list-style-type: none">- Cinétique d'extraction lente- Grande quantité d'effluents à traiter- Applicable surtout pour des solutions diluées

		<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de solvants inflammables - Pertes de solvant organique dans la phase aqueuse
Résines ioniques	<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité élevée - Haute pureté obtenue - Cinétique d'extraction rapide, permettant de réduire la taille des installations - Peu de manipulations de produits dangereux pour les travailleurs 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé en énergie et en consommables perdus par évaporation - Applicable surtout pour des solutions diluées
Charbon activé	<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité élevée - Haute pureté obtenue 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût élevé en énergie pour la réactivation du charbon - Émission de GES
Biorécupération	<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité élevée - Technologie verte 	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle des populations de bactéries complexe - Destruction des bactéries pour récupérer les métaux absorbés

Ainsi, chacune des méthodes de récupération des méthodes nobles a ses désavantages. La plupart des procédés sont lents et ne peuvent être appliqués que pour certaines concentrations à l'alimentation (< 15% m MGP pour l'extraction par solvant, 60–65% m MGP pour résines ioniques). [31] Quelques technologies de récupération sont également coûteuses en réactifs ou en consommation énergétique. D'autres méthodes d'extraction produisent une grande quantité de gaz à effet de serre.

Ce projet de recherche propose une technologie plasma novatrice pour remédier à ces désavantages. Avant de présenter les avantages de la technologie plasma pour la récupération des métaux nobles, il est nécessaire d'aborder les notions de base de la formation de décharges plasmas à pression atmosphérique. Ce n'est qu'en connaissant les procédés de raffinage conventionnels des métaux nobles ainsi que les étapes de la formation de nanoparticules par électrochimie plasma, que tout le potentiel de cette technologie pourra être révélé.

1.5 Physique des plasmas

Les prochaines sections présentent les notions de base de la formation des décharges plasmas. Une emphase est mise sur les plasmas à pression atmosphérique, plus précisément sur les décharges plasmas à barrière diélectrique (DBD) utilisées dans le cadre de ce projet de recherche. Sauf indication contraire, les informations contenues dans les prochains paragraphes sont tirées de l'ouvrage *Plasma Physics and Engineering (2nd Edition)*. [76]

1.5.1 Notions de base sur les plasmas

Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière et le plus énergétique. Les plasmas sont formés naturellement, tels que dans les étoiles, les éclairs et les aurores boréales. Ils peuvent également être produits par la main de l'homme, pour diverses applications industrielles. À haute température, les molécules qui constituent l'état gazeux vont se dissocier en atomes, puis les atomes vont se dissocier à leur tour en particules chargées, en électrons et en ions positifs. La coexistence entre les particules neutres, les particules chargées, les électrons et les ions positifs assure le maintien d'une charge électrique nulle dans le plasma. Cependant, les espèces chargées y étant contenues sont à l'origine de la conductivité électrique remarquable des plasmas.

Les plasmas possèdent des caractéristiques qui sont propres à cet état de la matière. En effet, certains types de plasmas dégagent une quantité importante d'énergie thermique, qui peut excéder l'énergie émise par la plupart des réactions chimiques conventionnelles. De plus, les plasmas sont la source d'espèces réactives aux multiples applications. Parmi ces espèces, on retrouve des électrons, des ions, des radicaux, des atomes hautement réactifs (O, F, etc.), des fragments de molécules réactifs, des photons, ainsi que des atomes excités. [76] Ces propriétés sont à l'origine d'applications industrielles exclusives aux plasmas.

Différents paramètres sont utilisés pour définir les régimes plasmas. L'un d'entre eux est la température électronique (T_e), qui correspond à la température des électrons contenus dans le plasma. Elle s'exprime en électronvolts (eV). Cette unité représente le gain d'énergie

d'un électron en mouvement sous l'action d'une différence de potentiel correspondant à 1 V. À titre de comparaison, 1 eV correspond à environ 11600 K, ou 1.9×10^{-10} J. La température du plasma se distingue de la température des électrons, des particules neutres et des ions (T_v). En effet, la température du plasma tient compte de la température de ses différents constituants. Dans certains cas, la température des électrons peut être beaucoup plus élevée que la température des particules neutres. Les régimes plasmas sont également définis par leur densité électronique, soit la quantité d'électrons par unité de volume, exprimée en cm^{-3} . Les plasmas ne sont pas constitués totalement de particules ionisées, alors il est important de considérer la densité électronique. Pour un plasma à faible densité électronique, il y aura une majorité de particules neutres. Inversement, un plasma à haute densité électronique contiendra davantage d'électrons. La densité électronique dicte quel mode de collisions entre les espèces domine. Une proportion plus importante d'espèces chargées fait intervenir la loi de Coulomb, alors qu'une quantité moins importante d'espèces chargées fait intervenir des modèles de collision spécifiques aux particules neutres présentes. La plupart des plasmas utilisés en industrie possèdent une température électronique variant entre 1 et 20 eV, alors que leur densité électronique se situe généralement entre 10^6 et 10^{18} cm^{-3} .

Les électrons du plasma accumulent l'énergie du champ électrique (E) et les collisions entre les constituants du plasma assurent un transfert d'énergie. La fréquence des collisions entre les particules dépend de la pression (p) du système. Une hausse de pression augmente la fréquence des collisions, tout comme l'inverse diminue la fréquence des collisions. Tel que mentionné précédemment, la température électronique diffère de la température des particules neutres et des ions. Cette différence de température augmente proportionnellement à la racine carrée du ratio entre le champ électrique et la pression :

$$T_e \propto \sqrt{E/p}. \quad (1.14)$$

Ainsi, l'équilibre thermodynamique local est atteint dans le plasma lorsque le ratio E/p possède une faible valeur et que l'équilibre chimique est respecté. Les plasmas où l'atteinte de l'équilibre thermodynamique local et de l'équilibre chimique s'est réalisée sont appelés *plasmas thermiques*. À l'inverse, lorsque la température électronique est supérieure

à la température des particules neutres, les plasmas sont nommés *plasmas non-thermiques* ou *plasmas hors équilibre*. Certains préfèrent utiliser le terme de *plasma froid* pour les plasmas non-thermiques, par comparaison avec les plasmas thermiques qui dégagent une grande quantité d'énergie thermique. Les plasmas thermiques sont généralement plus énergétiques, alors que les plasmas non-thermiques sont plus sélectifs pour les réactions électrochimiques et les modifications physico-chimiques des surfaces, ce qui a pour effet d'orienter leurs applications.

Une décharge survient lors de l'ionisation d'un gaz sous l'action d'un champ électrique. Les caractéristiques physiques et autres particularités des décharges permettent de les classer selon différentes catégories. Entre autres, la pression du système (atmosphérique ou basse pression < 10 Torr), la présence ou l'absence d'électrodes, l'utilisation du courant continu ou alternatif, la capacité des décharges de se maintenir avec ou sans apport externe, ainsi que les décharges thermiques ou non thermiques sont des caractéristiques qui permettent de les distinguer. La **Figure 1.11** présente différents types de décharges à pression atmosphérique.

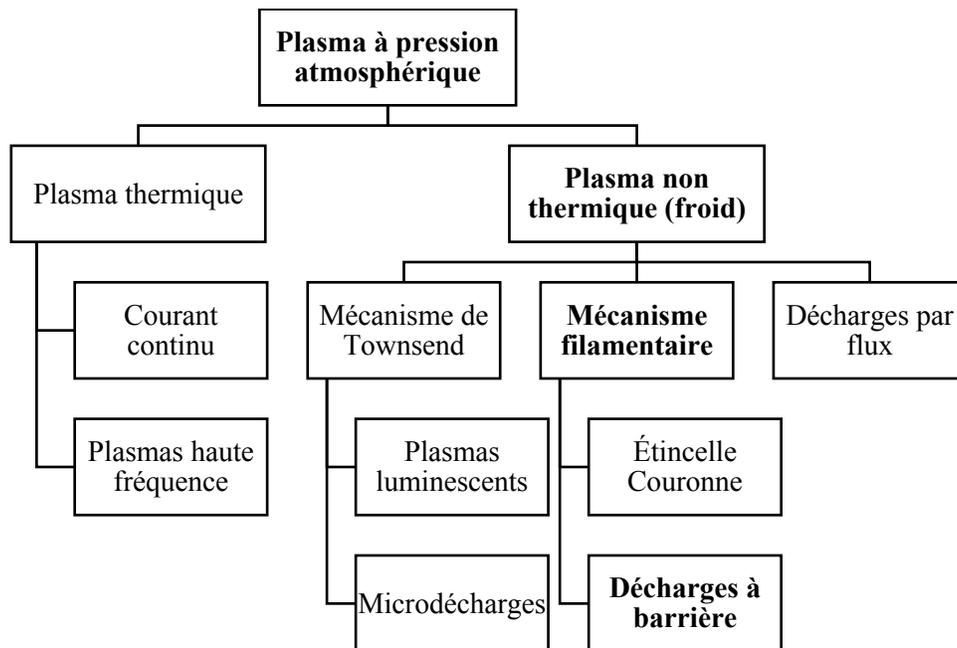


Figure 1.11. Organigramme des différents types de plasmas à pression atmosphérique.

1.5.2 Processus élémentaires des espèces chargées dans les plasmas

L'ionisation est le mécanisme à la base de la formation des plasmas. Les espèces produites par l'ionisation sont les électrons et les ions positifs. Pour les plasmas neutres, la densité en électrons et en ions positifs est similaire. Dans certains cas, des molécules de gaz fortement électronégatives (O_2 , Cl_2 , SF_6 , UF_6 , $TiCl_4$) peuvent attirer des électrons et les retenir lors de collisions, permettant la formation d'ions négatifs. Lorsque la pression est élevée et que la température du plasma est faible, les ions négatifs et positifs peuvent se joindre à des atomes ou des molécules neutres, permettant ainsi la formation de complexes ioniques de plus grande taille. La **Figure 1.12** présente schématiquement les réactions pouvant mener à l'ionisation de particules, à la formation d'ions négatifs, ainsi qu'à la formation d'ions complexes.

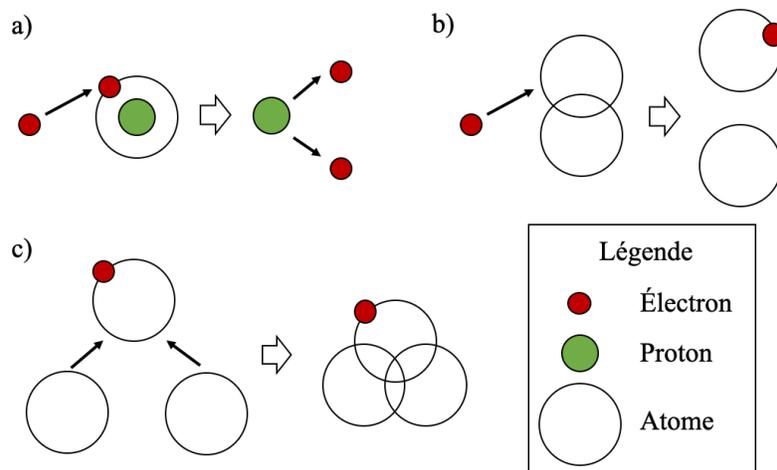


Figure 1.12. Représentation schématique de réactions pouvant survenir entre les espèces réactives qui constituent les plasmas : a) mécanisme d'ionisation d'une particule neutre par la collision avec un électron, b) mécanisme de formation dissociative d'un ion négatif lors de la collision d'un électron avec une molécule et c) mécanisme de formation d'un ion complexe lors de la collision d'un ion négatif avec deux particules neutres.

Puisque la masse des électrons est la plus faible parmi les espèces constituant les plasmas, ils sont également les plus mobiles des espèces en présence. Ainsi, ce sont les électrons qui reçoivent et transmettent majoritairement l'énergie aux autres constituants du plasma. Ce transfert d'énergie mène à l'ionisation des atomes de gaz, à l'excitation des

particules, à la dissociation de molécules, etc. De leur côté, les ions positifs et négatifs possèdent une masse bien plus élevée et participent dans une moindre mesure au transfert d'énergie lors de l'application d'un champ électrique. Pour cette raison, la température ionique (T_i) est généralement proche de la température du gaz neutre (T_0). La capacité des électrons à amorcer les différentes réactions dans le plasma dépend de leur énergie. L'énergie cinétique (ε) des électrons dépend de la masse (m) et de la vitesse (v) des particules :

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}. \quad (1.15)$$

L'énergie des électrons peut être exprimée par la fonction de distribution en énergie des électrons ($f(\varepsilon)$). Cette fonction de distribution dépend du champ électrique et de la composition du gaz. Pour les plasmas non thermiques, la fonction de distribution en énergie des électrons dépend de la température électronique, tel que décrit par la fonction de distribution de quasi équilibre de Maxwell-Boltzmann :

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\varepsilon/\pi(kT_e)^3} \exp(-\varepsilon/kT_e), \quad (1.16)$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1$ si la température électronique est exprimée en eV). Pour une température donnée, certains électrons auront une énergie suffisante pour participer aux processus élémentaires des espèces chargées dans les plasmas, alors que le reste des électrons posséderont une énergie trop faible pour y contribuer. L'énergie moyenne des électrons est proportionnelle à la température électronique et peut être déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2}kT. \quad (1.17)$$

Un paramètre essentiel à la génération des plasmas est l'énergie d'ionisation (I) des atomes de gaz, soit l'énergie nécessaire pour former un ion positif en libérant un électron. L'énergie d'ionisation dépend du gaz utilisé pour la formation du plasma et varie de moins de 1 eV à quelques dizaines d'eV, notamment dans le cas des gaz nobles.

Les particules chargées du plasma vont interagir entre elles de différentes manières. Certaines collisions sont de nature élastique, ce qui signifie que l'énergie cinétique et l'énergie interne des particules est conservée. Cependant, la plupart des interactions entre les espèces du plasma sont plutôt de nature inélastique. Elles sont accompagnées d'une perte d'énergie cinétique convertie sous forme d'énergie interne. Les processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation sont des collisions inélastiques. Dans certains cas, l'énergie interne emmagasinée des particules peut être convertie en énergie cinétique. Les processus élémentaires des particules chargées sont caractérisés selon cinq paramètres de collision : la section efficace (σ), la probabilité de perte d'énergie (P_{ev}), le libre parcours moyen (λ), la fréquence d'interaction ($f(v)$) et le coefficient de taux de réaction (k).

La section efficace (σ) peut être interprétée comme étant la surface d'interaction d'une particule A en mouvement. Cette surface est représentée par un cercle. Lorsque le centre d'une particule B pénètre dans la section efficace de la particule A, une interaction a lieu entre les deux particules. En réalité, cette section efficace dépend de l'énergie des espèces en collision. La section efficace de collision élastique entre les électrons se situe entre 10^{-16} et 10^{-15} cm², ce qui est inférieur aux dimensions géométriques des atomes et des molécules (1 nm à 3 nm). L'aire de la section efficace est même inférieure pour les processus inélastiques. La surface de la section efficace diminue lorsque l'énergie des électrons augmente, en raison de la diminution du temps d'interaction. La probabilité du processus élémentaire est définie comme le ratio de la section efficace pour une collision inélastique sur la section efficace pour une collision élastique.

Le libre parcours moyen (λ) de la collision entre une particule A et une particule B exprime la distance nécessaire pour qu'une particule A entre en collision avec une particule B. Il peut être exprimé par l'équation suivante:

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma}, \quad (1.18)$$

où n_B est la densité numérique de particules B. Pendant la durée du libre parcours moyen, la particule A parcourt un cylindre de volume $\lambda \sigma$. Une réaction aura lieu si ce volume

contient au moins une particule B. La fréquence d'interaction (ν_A) d'une particule A avec une particule B peut être définie par la fréquence d'interaction (ν) multipliée par le parcours libre moyen :

$$\nu_A = \nu/\lambda = n_B \sigma \nu. \quad (1.19)$$

À pression atmosphérique, la fréquence d'interaction entre électrons et des espèces neutres est de 10^{12} s^{-1} . Cette expression peut être modifiée en tenant compte de la fonction de distribution pour la fréquence d'interaction, ainsi que de la dépendance de la section efficace à la vitesse de collision de la seconde particule. L'expression peut être réarrangée ainsi :

$$\nu_A = n_B \int f(\nu) \sigma(\nu) \nu \, d\nu = \langle \sigma \nu \rangle n_B. \quad (1.20)$$

Le taux de réaction élémentaire (w) est défini comme étant le nombre de processus élémentaires qui surviennent par unité de volume et unité de temps. Pour la réaction d'une particule A avec une particule B, ce taux peut être exprimé par le produit entre la fréquence d'interaction de la particule A avec B multipliée par la densité numérique de particules A ($w = \nu_A n_A$). En tenant compte de l'équation (1.20) établie précédemment pour la fréquence d'interaction des particules A avec les particules B, le taux de réaction élémentaire peut être exprimé par l'équation suivante :

$$w = \nu_A n_A = \langle \sigma \nu \rangle n_B n_A. \quad (1.21)$$

Le terme $\langle \sigma \nu \rangle$ est désigné comme le coefficient de taux de réaction (k). Ce terme fournit des informations sur les fonctions de distribution d'énergie et dépend de la température ainsi que de l'énergie moyenne des partenaires de collisions. Pour l'interaction entre des électrons et des particules neutres, la valeur de ce coefficient est de $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Les collisions élastiques ne contribuent pas directement aux processus élémentaires des plasmas, mais possèdent tout de même une importance pour le transfert d'énergie cinétique, en raison de leur grande section efficace (10^{-16} à 10^{-15} cm^2). La fraction d'énergie

cinétique (γ) transférée d'une particule de masse m à une autre particule de masse M est exprimée ainsi :

$$\gamma = \frac{2mM}{(m+M)^2}. \quad (1.22)$$

Pour une masse m grandement inférieure à la masse M , tel que lors de la collision élastique entre un électron et un ion positif, la fraction d'énergie cinétique transférée est de l'ordre de 10^{-4} (e.g. 3×10^{-5} pour la collision d'un électron avec un ion d'argon).

1.5.3 Les processus d'ionisation

Tel que mentionné précédemment, les procédés d'ionisation sont accompagnés de mécanismes de perte d'électrons, de processus de recombinaison ions-ions, ainsi que de réactions entre des ions et des molécules. En revanche, seuls les mécanismes d'ionisation sont présentés dans ce mémoire, en raison de leur importance par rapport aux autres mécanismes dans le cadre de ce projet de recherche.

Le processus d'ionisation responsable de la formation des plasmas peut être causé par plusieurs types d'interactions. Le premier type d'ionisation est causé par la collision d'un électron avec un électron de valence de la particule à ioniser. Ce type d'ionisation prédomine pour les plasmas non thermiques, puisqu'ils possèdent des électrons d'énergie élevée tout en préservant une température de plasma faible. Le second type d'ionisation est l'ionisation par étape lors de la collision d'un électron avec des espèces neutres excitées. Puisque la présence d'espèces neutres excitées est plus importante pour les plasmas thermiques, ce type d'ionisation est plus courante pour ce type de plasmas. Plusieurs collisions d'espèces réactives peuvent contribuer pour une seule instance d'ionisation, permettant ainsi une ionisation de 10^3 à 10^4 fois plus rapide que pour l'ionisation directe. Le troisième type d'ionisation survient lors de la collision entre des particules lourdes. Même si l'énergie cinétique des particules lourdes dépasse l'énergie d'ionisation, la vitesse de ces particules et le transfert d'énergie sont trop lents pour permettre l'ionisation pour chaque instance de collision. Le quatrième type d'ionisation est causé par la collision entre des photons et des

espèces neutres. Le terme photo-ionisation désigne ce phénomène. L'ionisation par les photons est moins fréquente que l'ionisation par les électrons, mais peut tout de même survenir. Pour que les processus d'ionisation surviennent, il est primordial que l'énergie transférée dépasse le potentiel d'ionisation ($\Delta\varepsilon \geq I$). En général, un pourcentage d'ionisation d'au moins 0.01 % est requis pour être en présence d'un plasma. [76] Le coefficient de taux d'ionisation directe (k_i) par la collision d'électrons avec des particules neutres peut être déterminé numériquement avec l'équation suivante :

$$k_i(T_e) = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m}} \sigma_0 \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right) = \sqrt{\frac{8T_e}{\pi m}} \left(\frac{Z_v \pi e^4}{I^2 (4\pi \varepsilon_0)^2}\right) \exp\left(-\frac{I}{T_e}\right). \quad (1.23)$$

Le terme σ_0 correspond à la section efficace pour un atome donné, Z_v est le nombre d'électrons de valence, T_e est la température électronique moyenne, I est l'énergie d'ionisation et m est la masse d'un atome de gaz. Le temps d'interaction entre les électrons et les particules neutres ($10^{-16} - 10^{-15}$ s) est plus court que le temps de vibration moléculaire ($10^{-14} - 10^{-13}$ s), ce qui signifie que l'interaction entre un électron et une particule neutre sera plus rapide que tout mouvement moléculaire, comme si le mouvement moléculaire était à l'arrêt pendant l'interaction. Il s'agit du principe de Franck-Condon. [76]

Lorsqu'un électron d'énergie légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation d'une molécule AB entre en collision avec cette dernière, l'ionisation non dissociative de la molécule AB va se produire tel que présentée par l'équation suivante :



En revanche, lorsque l'énergie de l'électron excède davantage l'énergie d'ionisation de la molécule AB, c'est plutôt une ionisation dissociative qui va survenir :



1.5.4 Cinétique des particules excitées dans les plasmas

De nombreux paramètres dictent la cinétique des particules excitées dans les plasmas. Parmi ceux-ci, on retrouve le degré d'ionisation, la distribution énergétique des électrons, la température électronique, la diffusion, ainsi que la conductivité électrique et thermique.

1.5.4.1 Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation fait partie des plus importants paramètres influençant la cinétique des plasmas. Ce dernier peut être déterminé par l'équation de Saha, dérivée à partir de la fonction de distribution en énergie de Maxwell-Boltzmann (Équation 1.27) :

$$\frac{n_e^2}{n_n} = \frac{2g_i}{g_n} \left(\frac{m_e T_e}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-I}{T_e} \right), \quad (1.26)$$

où g_i et g_n sont les dégénérescences des ions et des particules neutres. Ces dégénérescences correspondent au nombre d'états possibles pour un niveau énergétique donné. Il faut noter que l'équation de Saha ne tient pas compte des mécanismes de recombinaison des électrons. Ainsi, cette équation surestime le degré d'ionisation dans les plasmas. La proportion entre les ions et les particules neutres dans les plasmas influencent les différents mécanismes fondamentaux des plasmas. En effet, un degré d'ionisation faible signifie que les électrons vont interagir davantage avec les particules neutres qu'avec les ions. Inversement, un degré d'ionisation élevé indique que la fréquence des interactions entre les électrons et les ions sera plus importante.

1.5.4.2 Distribution énergétique électronique

La distribution d'énergie cinétique diffère entre les plasmas thermiques et les plasmas non thermiques. Dans le cas des plasmas thermiques, la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann peut être utilisée :

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{T}\right). \quad (1.27)$$

La distribution énergétique de Maxwell-Boltzmann est basée sur une fréquence de collision constante et assume que les collisions élastiques entre les espèces dominant par rapport aux collisions inélastiques. Pour les plasmas non thermiques, l'équation de Maxwell-Boltzmann entraîne des écarts importants par rapport aux valeurs expérimentales. Pour cette raison, c'est plutôt l'équation de Fokker-Planck qui doit être utilisée :

$$f(\varepsilon) = B \exp\left[-\int_0^\varepsilon \frac{3m^2 v_{en}^2}{M e^2 E^2} \left(1 + \frac{M}{2m} \frac{\hbar\omega}{\varepsilon'} P_{ev}(\varepsilon)\right) d\varepsilon'\right]. \quad (1.28)$$

L'équation de Fokker-Planck tient compte du champ électrique externe au plasma. Le terme B est une constante, e est la charge de l'électron, m est la masse de l'électron, v_{en} est la fréquence de collision entre un électron et une particule neutre, M est la masse des atomes, ω est la fréquence causant la perte d'énergie par excitation vibrationnelle pour les molécules et P_{ev} est la probabilité de perte d'énergie par excitation vibrationnelle.

Pour les gaz atomiques, dans le cas où la fréquence de collision entre un électron et une particule neutre est constante (v_{en}), l'équation de Fokker-Planck revient à la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann (Équation 1.27). En revanche, si c'est le libre parcours moyen des électrons (λ) qui est constant, l'équation de Fokker-Planck mène à la distribution énergétique de Margenau :

$$f(\varepsilon) = B \varepsilon^2 \exp\left[\frac{-3m}{M(eE\lambda)^2} (\varepsilon^2 + \varepsilon m \omega_E^2 \lambda^2)\right]. \quad (1.29)$$

Pour un champ électrique continu ($\omega_E = 0$), la distribution énergétique de Margenau peut être normalisée sous la forme de la distribution énergétique de Druyvesteyn :

$$f(\varepsilon) = \frac{4}{\sqrt{\pi}(eE\lambda)^3} \left(\frac{3m}{M}\right)^{3/2} \varepsilon^2 \exp\left(\frac{-3m\varepsilon^2}{M(eE\lambda)^2}\right). \quad (1.30)$$

Pour la distribution énergétique de Druyvesteyn, c'est la section efficace (σ_0) qui est constante. La **Figure 1.13** compare les distributions énergétiques de Maxwell-Boltzmann et de Druyvesteyn. [77] L'axe des ordonnées correspond à la probabilité des fonctions de distribution, alors que l'axe des abscisses correspond à l'énergie moyenne des électrons. La fonction de distribution de Druyvesteyn contient une quantité moindre d'électrons de haute énergie par rapport à la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour cette raison, les plasmas thermiques correspondent mieux à la distribution de Maxwell-Boltzmann, alors que les plasmas non thermiques correspondent mieux à la distribution de Druyvesteyn. Pour les deux types de distribution énergétique, on suppose que les collisions élastiques sont prédominantes.

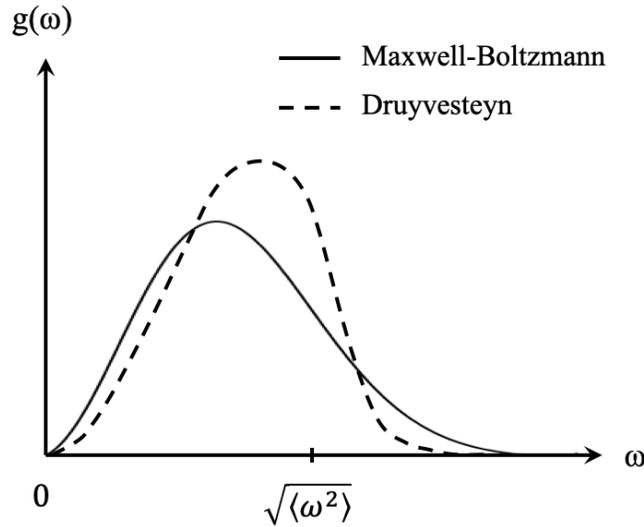


Figure 1.13. Distributions énergétiques de Maxwell-Boltzmann et de Druyvesteyn.

Les distributions d'énergie électronique présentées précédemment s'appliquent aux gaz atomiques. En présence d'un gaz moléculaire, la distribution d'énergie électronique ne peut être représentée par la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann ou de Druyvesteyn. Dans le cas des gaz moléculaires ($P_{ev} \hbar \omega \gg 2m\varepsilon/M$), l'équation de Fokker-Planck permet de trouver la fonction de distribution énergétique suivante :

$$f(\varepsilon) \propto \exp\left(\frac{-6P_{ev}\hbar\omega}{(eE\lambda)^2} \varepsilon\right). \quad (1.31)$$

1.5.4.3 Température électronique

La température électronique effective peut être estimée par l'équation suivante :

$$T_e = \frac{E}{n_0} \frac{e}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{12} \left(\frac{2m}{M} + \langle P_{ev} \rangle \frac{\hbar\omega}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^{-1}}. \quad (1.32)$$

Il faut noter que cette équation permet d'estimer la température électronique effective, autant pour les plasmas thermiques que non thermiques et ce peu importe le type de distribution énergétique électronique. En contrepartie, les valeurs calculées à partir de cette équation doivent être considérées avec précaution. La température électronique calculée donne seulement une indication de son ordre de grandeur. La température électronique d'un système donné devrait toujours être déterminée par l'utilisation de sondes électroniques et de techniques de spectroscopie appropriées. Les plasmas utilisés à l'échelle industrielle peuvent posséder une température électronique variant entre 1 et 20 eV.

1.5.4.4 Diffusion des particules

La diffusion des atomes et des molécules dans les plasmas doit également être considérée pour étudier la cinétique des plasmas. La relation d'Einstein permet de décrire la diffusion des espèces chargées pour les plasmas faiblement ionisés :

$$D = \frac{\mu T}{q} = \frac{T}{m\nu}, \quad (1.33)$$

où D est le coefficient de diffusion des particules chargées, μ est leur mobilité, T est la température du gaz, q est la charge de l'espèce en mouvement, m est la masse de cette espèce et ν est la fréquence de collision par transfert de quantité de mouvement. La mobilité des espèces chargées est une mesure de la vitesse à laquelle ces dernières vont se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Les électrons possèdent une mobilité de l'ordre de 10^4 fois supérieure à celle des ions positifs, en raison de leur différence de masse du même ordre. Contrairement aux particules neutres, les électrons et les ions ne diffusent pas de manière

indépendante. Ces derniers sont soumis au phénomène de diffusion ambipolaire. Même si les électrons possèdent une mobilité plus élevée que celle des ions, leur séparation va causer la formation d'un champ électrique localisé. Ainsi, les ions seront tout de même entraînés par le mouvement des électrons afin de rétablir une charge quasi neutre dans le plasma.

1.5.4.5 Conductivité électrique et thermique

Les derniers paramètres à aborder sont la conductivité électrique et la conductivité thermique. Le degré d'ionisation des plasmas exerce une influence importante sur leur conductivité électrique. Pour les gaz faiblement ionisés, la conductivité électrique dépend principalement de la résistance qui survient lors de la collision entre les électrons et les ions:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m \nu_{en}}. \quad (1.34)$$

Pour les plasmas possédant un taux d'ionisation élevé, la conductivité électrique dépend plutôt des interactions de Coulomb entre les électrons et les ions :

$$\sigma = \frac{9 \varepsilon_0 T_e^2}{m \langle v \rangle e^2} \left[\ln \left(\frac{3}{2 \sqrt{\pi}} \frac{(4 \pi \varepsilon_0 T_e)^{3/2}}{e^3 n_e^{1/3}} \right) \right]^{-1}. \quad (1.35)$$

La conductivité électrique du plasma exerce une influence importante sur le transfert d'énergie qui va survenir entre les particules. En effet, une faible conductivité électrique signifie que les électrons vont résider peu de temps dans les décharges plasmas, ne permettant pas un transfert d'énergie efficace entre les espèces présentes. La température des particules de gaz demeure donc relativement faible. Une faible conductivité électrique est ainsi associée aux plasmas non thermiques ou plasmas froids. À l'inverse, lorsque la conductivité électrique des décharges plasmas est élevée, les électrons demeurent plus longtemps dans les décharges et peuvent transmettre davantage d'énergie aux autres espèces. Ainsi, la température des particules neutres peut se rapprocher de la température électronique. Une conductivité électrique élevée est donc associée aux plasmas thermiques.

1.5.5 Formation des décharges plasmas

1.5.5.1 Décharges de Townsend

La plupart des décharges plasmas sont formées entre deux électrodes séparées d'un gaz. Lors de l'application d'un champ électrique, des électrons primaires vont être émis de la cathode vers l'anode. Dans l'éventualité où les électrons primaires possèdent une énergie excédant le potentiel d'ionisation des atomes du gaz, les mécanismes d'ionisation décrits précédemment pourront survenir. Les électrons produits par ionisation seront accélérés vers l'anode et vont participer à leur tour aux mécanismes d'ionisation. La multiplication du nombre d'électrons responsables de l'ionisation des atomes de gaz est désignée par le terme avalanche électronique. La variation de la densité de courant (i) par rapport à la distance à la cathode (x) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{di}{dx} = \frac{v_i}{v_e} x = \alpha i, \quad (1.36)$$

où v_i est la fréquence d'ionisation et v_e est la vitesse de dérive des électrons. Le terme α correspond à la constante de Townsend. Sa valeur peut être estimée par l'équation suivante, en connaissant les constantes A et B qui dépendent du gaz, de la pression p et du champ électrique E :

$$\alpha = Ap \exp\left(\frac{Bp}{E}\right). \quad (1.37)$$

La solution de l'Équation 1.36 permet de déterminer la densité de courant selon la distance à la cathode :

$$i(x) = i_{cath} \exp(\alpha x). \quad (1.38)$$

Le courant à la cathode (i_{cath}) dépend du courant des électrons primaires (i_0) et du courant des ions qui retournent à la cathode. Tout comme les électrons primaires, les ions en

mouvement vers la cathode peuvent provoquer l'ionisation. Le courant cathodique est déterminé par l'équation suivante :

$$i_{cath} = i_0 + \gamma i_{cath} [\exp(\alpha x) - 1] = \frac{i_0}{1 - \gamma [\exp(\alpha x) - 1]}. \quad (1.39)$$

La valeur de la constante γ (probabilité de production d'électrons secondaires à la cathode, valeur de 0.01 à 0.1) varie en fonction de la nature de la cathode et du gaz. Le courant à l'anode est déterminé lorsque $x = d$:

$$i_{anode} = \frac{i_0 \exp(\alpha x)}{1 - \gamma [\exp(\alpha x) - 1]}. \quad (1.40)$$

Lorsque le dénominateur de l'Équation 1.40 tend vers 0, cela signifie que l'augmentation du courant provoque davantage d'ionisation et que la hausse d'ionisation entraîne une augmentation du courant. La décharge entre ainsi en régime auto-soutenu. Il s'agit de la condition de claquage de Townsend :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(1/\gamma + 1). \quad (1.41)$$

La comparaison des Équations 1.37 et 1.41 pour le calcul de la constante de Townsend permet d'obtenir la tension de claquage pour deux électrodes parallèles:

$$V = \frac{Bpd}{\ln A - \ln[\ln(1/\gamma + 1)] + \ln(pd)}. \quad (1.42)$$

Les courbes de Paschen décrivent la relation entre la tension de claquage et le paramètre pd (**Figure 1.14**). [78]

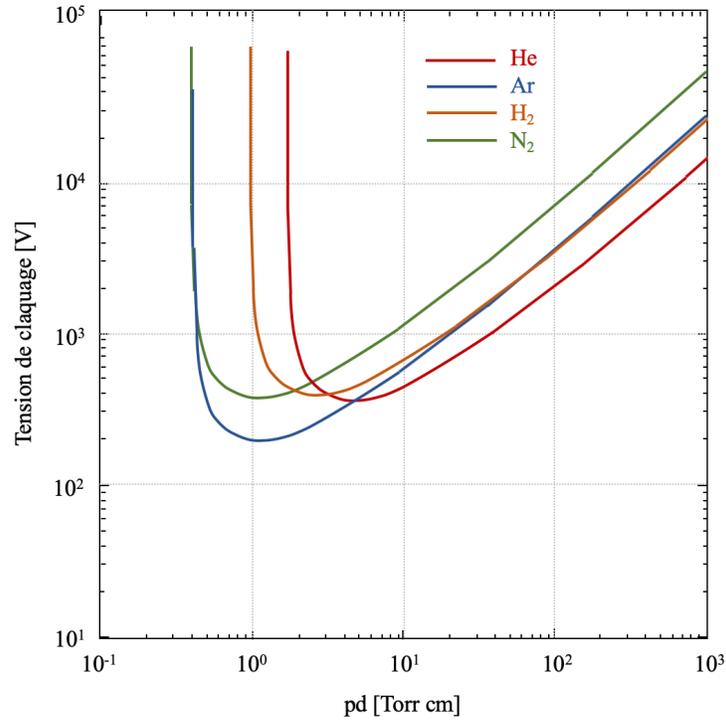


Figure 1.14. Courbes de Paschen pour différents gaz.

Les courbes de Paschen, chacune étant propre à un gaz étudié, montrent un potentiel de claquage minimum pour une valeur de pd donnée. En réalité, une valeur de pd trop élevée ne permet pas aux ions d'atteindre la cathode, alors qu'une valeur de pd trop faible ne permet pas de soutenir les avalanches électroniques. Les valeurs de pd et de tension de claquage minimales peuvent être calculées en utilisant l'équation suivante :

$$V_{min} = B(pd)_{min} = B \left(\frac{e}{A} \ln \left(\frac{1}{\gamma} + 1 \right) \right). \quad (1.43)$$

La tension de claquage minimale correspond à la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que les décharges plasmas apparaissent. Ainsi, le paramètre pd est essentiel pour le design des systèmes plasmas. Par exemple, lors de la mise à l'échelle industrielle d'un système plasma donné, la valeur de pd doit demeurer identique afin de préserver la même tension de claquage.

Les équations précédentes ne tiennent pas compte des pertes d'électrons mentionnées précédemment. Ces dernières peuvent être considérées par l'utilisation du coefficient de Townsend effectif :

$$\alpha_{eff} = \alpha - \beta. \quad (1.44)$$

Le coefficient β tient compte de la densité d'ions négatifs (n_-) formés lors de la collision avec des électrons :

$$\frac{dn_-}{dx} = \beta n_-. \quad (1.45)$$

Dans les avalanches électroniques, les électrons et les ions positifs ne sont pas répartis de la même manière. En effet, leur distribution volumique dépend notamment de leur vitesse vers leur électrode respective ainsi que du coefficient de diffusion. Ainsi, les distributions de densité pour les électrons et pour les ions positifs sont données par les équations suivantes [79]:

$$n_e(x, r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^2} \exp\left(\frac{-(x - \mu_e E_0 t)^2 - r^2}{4Dt} + \alpha \mu_e E_0 t\right), \quad (1.46)$$

$$n_+(x, r, t) = \frac{\alpha}{4\pi Dt} \exp\left(\alpha x - \frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (1.47)$$

Le terme D est le coefficient de diffusion libre, alors que le terme μ_e fait référence à la mobilité électronique. La géométrie typique d'une avalanche électronique est représentée à la **Figure 1.15**. La tête de l'avalanche possède une haute densité en électrons, en raison de leur mobilité élevée dans la décharge et de leur mouvement vers l'anode. La queue de l'avalanche possède une plus haute densité en ions positifs, en raison de leur mobilité plus faible et de leur mouvement vers la cathode. La densité électronique maximale dans la tête de l'avalanche peut être calculée selon l'équation suivante :

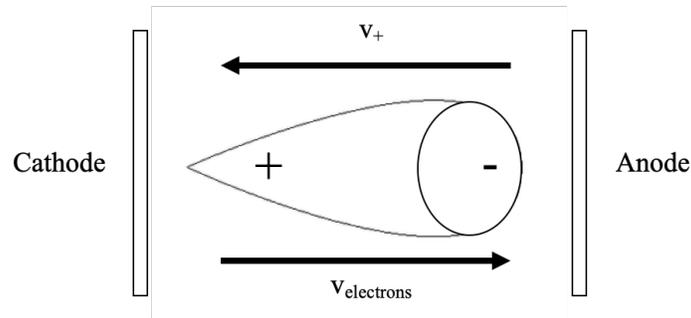


Figure 1.15. Géométrie typique d'une avalanche électronique.

$$n_{e,max} = \frac{\epsilon_0 \alpha E_0}{e}. \quad (1.48)$$

Tel qu'il est possible de le constater en observant la distribution des électrons et des ions positifs dans l'avalanche, il y a formation d'une région positive et d'une région négative, i.e. d'un dipôle. Le champ électrique dans l'avalanche ($E < E_0$) est à son maximum en son centre. Après un certain temps, la tête négative de l'avalanche va pénétrer dans l'anode, laissant derrière elle la queue de charge positive. Tous les objets conducteurs à l'intérieur du plasma vont ensuite être recouverts d'une couche de charge positive, désignée par le terme couche de Debye. Le rayon de Debye dépend de la température électronique, de la densité électronique, ainsi que du champ électrique. Il peut être calculé numériquement selon l'équation suivante :

$$r_D = 742 \sqrt{\frac{T_e E}{n_e, cm^{-3}}} cm. \quad (1.49)$$

1.5.5.2 Décharges filamenteuses

Contrairement à l'avalanche de Townsend, les étincelles ou filaments peuvent être formés avant l'atteinte de la tension de claquage. Les filaments possèdent un diamètre variant entre 0.1 et 1 mm et agissent comme canaux fortement conducteurs (0.1 à 10 mA). Le filament est de charge positive et correspond en fait à la queue laissée par les avalanches électroniques. Les électrons pourront emprunter cette colonne pour atteindre l'anode. Lorsque le courant atteint la cathode, une décharge de retour aura lieu vers l'anode,

permettant aux ions positifs de voyager en sens inverse. L'apparition des filaments est souvent accompagnée de l'émission importante de photons ultraviolets pouvant amorcer les mécanismes d'avalanche électronique. La condition de formation des filaments est définie par le critère de Meek :

$$\alpha d > 20. \quad (1.50)$$

Dans la plupart des applications industrielles, la formation de filaments n'est pas souhaitable. La formation des étincelles peut être limitée en diminuant la pression du système, en diminuant la distance entre les électrodes ou encore en augmentant l'amplitude du champ électrique. Le choix du gaz peut également influencer la propension à la formation de filaments, puisque certains gaz diffusent plus facilement et rendent plus difficile la formation des canaux filamentaires. Certains gaz possèdent également une probabilité de production d'électrons secondaires à la cathode (γ) plus élevée, ce qui limite la formation d'étincelles. Pour ces gaz, le claquage de Townsend est ainsi favorisé.

1.6 Décharges plasmas à barrière diélectrique

Dans la configuration décharge à barrière diélectrique, plusieurs microdécharges indépendantes sont formées entre deux électrodes séparées par un matériau diélectrique. Ce sont les phénomènes d'avalanche électronique qui vont mener à la formation des microdécharges lorsque la tension de claquage est atteinte. Cependant, l'accumulation des charges à la surface du diélectrique va provoquer une baisse locale du champ électrique, menant à l'arrêt des microdécharges localisées après seulement quelques nanosecondes. Ainsi, dans la configuration DBD, les microdécharges sont formées et annihilées périodiquement, ce qui a pour effet entre autres de limiter l'augmentation de température du système.

L'avantage principal des réacteurs DBD est leur simplicité d'utilisation pour des applications à pression atmosphérique hors équilibre. Différentes configurations de DBD sont présentées à la **Figure 1.16**. [80] En somme, le matériau diélectrique peut être de

différentes compositions (verre, quartz, céramique, etc.) et disposé de différentes manières entre les électrodes métalliques. Les propriétés des décharges DBD dépendent principalement de la nature du matériau diélectrique ainsi que de la pression du système. Une hausse de puissance d'un système DBD augmente seulement la fréquence d'apparition des décharges. Ce type de réacteur est généralement opéré pour des fréquences allant de 0.5 kHz à 500 MHz. La distance entre les électrodes peut varier entre 0.1 mm et quelques centimètres. Pour une distance de quelques millimètres, la fréquence d'opération se situe entre 0.5 kHz et 500 kHz, alors que la tension se situe autour de 10 kV.

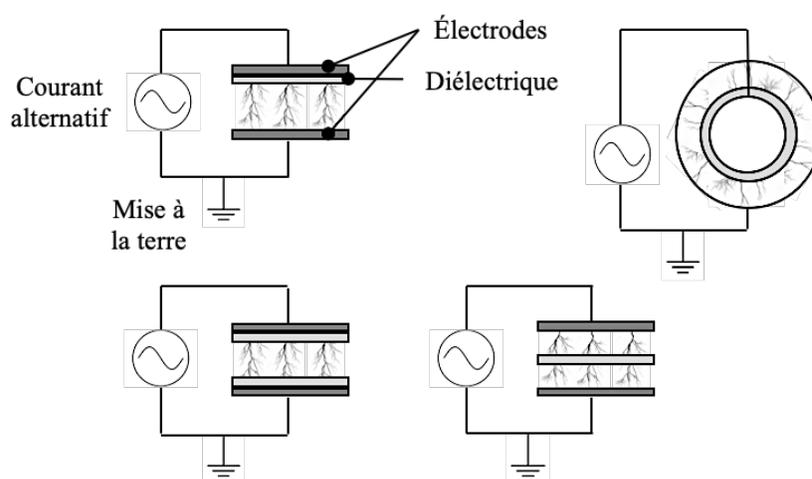


Figure 1.16. Exemples de configurations de décharges à barrière diélectrique. [77]

1.7 Électrochimie plasma-liquide et formation de NPs de métaux nobles

Tel que mentionné précédemment, la configuration du réacteur plasma à barrière diélectrique utilisé dans le cadre de ce projet de recherche permet à la solution traitée d'agir comme anode. Ainsi, les différents constituants du plasma sont projetés vers la solution aqueuse et de nombreuses réactions chimiques peuvent se produire entre les espèces du plasma et celles de la solution traitée. Entre autres, les électrons induits en solution par les décharges peuvent conduire à l'électrolyse de l'eau. Deux réactions sont alors possibles : [81, 82]





En comparant les réactions 1.51 et 1.52, il est possible de constater que la nature des électrons impliqués diffère. Dans le premier cas, l'électrolyse de l'eau est possible grâce aux électrons contenus dans le plasma (e_{gaz}^-). Cela signifie que la réaction 1.51 se produit principalement à l'interface entre les décharges plasmas et la solution traitée. Dans le second cas, l'électrolyse est assurée par les électrons du plasma qui ont pénétré dans la solution (e_{aq}^-). Ces électrons sont également désignés par le terme d'électrons solvatés. L'électrolyse de la solution aqueuse est responsable de la formation d'ions hydroxydes, qui peuvent à leur tour réagir pour former du peroxyde d'hydrogène [82] :



L'électrolyse de l'eau et la formation de peroxyde d'hydrogène ne sont qu'un aperçu des réactions pouvant survenir à l'interface plasma-liquide ainsi que dans la phase aqueuse. Une représentation schématique des réactions possibles ayant lieu dans le liquide lors du traitement par électrochimie plasma-liquide est présentée à la **Figure 1.17**. [83] En somme, du H_2O_2 , de l' O_2 , des ions H^+ , O^- , OH^- , ainsi que des radicaux H^\bullet et O^\bullet peuvent être produits par l'interaction entre les décharges plasmas et un milieu liquide. De plus, la nature du gaz utilisé pour former le plasma exerce une influence sur les espèces formées. Par exemple, un plasma d'air ou d'azote est susceptible de former des espèces azotées telles que des nitrates (NO_3^{2-}) et de l'acide nitrique (HNO_3^-). [84, 85]

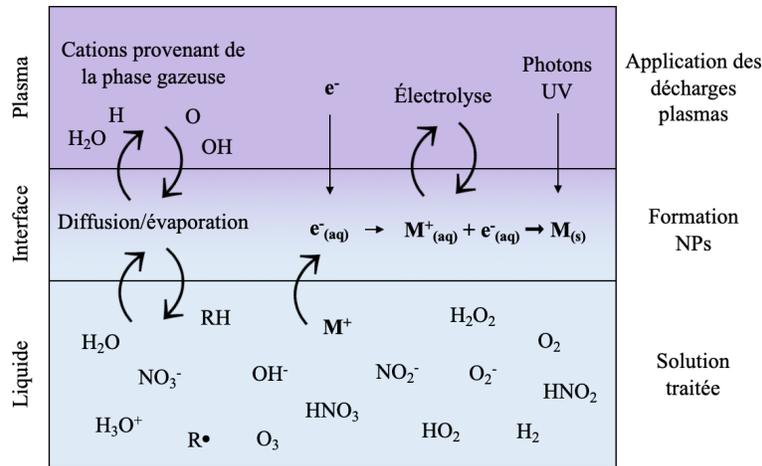


Figure 1.17. Réactions chimiques possibles à l'interface plasma-liquide.

Les réactions électrochimiques impliquées dans la formation de nanoparticules métalliques à partir d'ions dissous en solution aqueuses par traitement plasma sont encore mal comprises, car difficiles à mesurer directement. Certaines théories ont été avancées par des groupes de recherche impliqués dans la synthèse de nanoparticules métalliques par l'application de décharges plasmas. Tel que mentionné précédemment, les électrons peuvent réagir en surface du liquide traité, ou lorsque les électrons projetés vers l'anode (i.e. la solution ionique traitée) deviennent des électrons solvatés. [82, 86] Les cations de métaux en solution seront réduits par les électrons selon une réaction prenant la forme suivante :



Il est à noter que les métaux en solution ne sont pas tous sous forme de cations libres ; ils peuvent également se présenter sous forme de complexes de chlorures, de cyanures, etc. Néanmoins, le principe de réduction électrochimique demeure le même. Suite au processus de réduction, un ensemble d'atomes de métaux vont se joindre sous forme de grappes ou d'agrégats. Ces derniers vont ultimement agir comme sites de nucléation pour les nanoparticules. [87] D'autres espèces réactives induites en solution par les décharges plasmas (e.g. H^{\bullet} , H^{-} , H_2O_2 , ROS et RNS) ont été proposées comme agents réducteurs, bien que leur implication dans la formation de nanoparticules métalliques fait toujours l'objet de recherches poussées. [82]

Chapitre 2 – Matériel et méthodes

La section 2.1 présente les étapes de préparation des solutions de précurseurs utilisées pour les expériences plasmas réalisées dans le cadre de la maîtrise, autant pour les solutions synthétiques que pour les solutions minières, industrielles et hospitalières. La section 2.2 présente sommairement les différents prototypes de réacteurs plasmas qui ont mené au réacteur plasma DBD utilisé pour ces travaux de maîtrise. Cette section décrit brièvement le nouveau prototype de réacteur plasma DBD conçu en fonction des besoins des partenaires industriels acquis durant les travaux de recherche. Finalement, la section 2.4 présente les multiples techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation physicochimique des nanoparticules synthétisées et des solutions traitées par décharges plasmas.

2.1 Préparation des solutions de précurseurs

2.1.1 Précurseurs synthétiques (Pt, Pd, Rh et Au)

Les protocoles de préparation des solutions de précurseurs synthétiques de métaux du groupe du platine (Pt, Pd et Rh) et d' Au sont présentés dans cette section. Ces informations peuvent également être retrouvées dans la section 4.6 de ce mémoire. Cette section correspond à la section matériel et méthodes du premier article rédigé durant ces travaux de recherche.

Pour la solution de précurseur de platine, de l'acide chloroplatinique hydraté ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 38% Pt, Sigma-Aldrich) est dissous dans l'eau nanopure (Barnstead, 18.2 M Ω) à température pièce. La concentration en platine de la solution de précurseur est de 1 mM. La solution obtenue est ensuite agitée au vortex quelques secondes pour assurer la dissolution complète du sel de platine.

Pour la solution de précurseur de palladium, du chlorure de palladium (17.8 mg PdCl_2 , 99% de pureté, Sigma-Aldrich) est ajouté à de l'eau nanopure (100 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). De l'acide chlorhydrique (40 μL , HCl 37%, Fisher Scientific) est ajouté. La solution obtenue

est agitée pendant 48 heures à la température de la pièce pour assurer la dissolution complète du PdCl_2 . La concentration en palladium de la solution de précurseur est de 1 mM.

Pour la solution de précurseur de rhodium, du chlorure de rhodium (12 mg, RhCl_3 , 98% de pureté, Sigma-Aldrich) est ajouté à de l'eau nanopure (80 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). De l'acide chlorhydrique (20 μL , HCl 37%, Fisher Scientific) y est ensuite ajouté. La solution obtenue est portée à ébullition tout en maintenant une agitation soutenue. Après 30 min, la solution de précurseur de rhodium tourne à l'orangé. Une fois la solution de précurseur de retour à température pièce, son volume est ajusté à 100 mL avec de l'eau nanopure. La concentration en rhodium de la solution de précurseur est de 1 mM.

Pour la solution de précurseur d'or, de l'acide chloraurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.995% de pureté, *trace metal basis*, Sigma-Aldrich) est ajouté à de l'eau nanopure (20 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). Du dextrane (MW = 5000, pureté clinique, Carbomer Inc) est ensuite ajouté à la solution de précurseur. La solution obtenue est agitée au vortex quelques secondes pour assurer la dissolution complète du sel d'or et du dextrane. La concentration en or et en dextrane de la solution précurseur est de 1 mM.

2.1.2 Précurseurs miniers (Au)

Durant les travaux de recherche, un partenariat a vu jour entre le Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale et un centre de recherche en traitement du minerai. Ce centre de recherche collabore avec plusieurs compagnies minières exploitant des minerais aurifères.

Le procédé d'extraction de l'or repose généralement sur les principes de lixiviation du minerai avec des cyanures. Les solutions de précurseurs préparées auprès de ce centre de recherche contiennent donc une concentration variable en or et en cyanure ($\text{KAu}(\text{CN})_2$), afin de reproduire la composition des solutions de lixiviation obtenues par les procédés industriels. La concentration en or se situe généralement autour de 100 mg/L, alors que le cyanure est présent en excès (~2000 mg/L). Ces solutions de précurseurs peuvent également

contenir des impuretés sous forme de sulfate de cuivre et d'argent, à des concentrations pouvant excéder 1000 mg/L. D'autres solutions ont également été préparées à partir de thiosulfate plutôt que de cyanure, puisque le thiosulfate est une alternative moins toxique que le cyanure pour la récupération de l'or. Plus de détails sur la composition des solutions de précurseurs testées sont présentés au chapitre 5 de ce mémoire.

2.1.3 Précurseurs industriels (Au-Sn et Pd)

Au cours de cette maîtrise, un partenariat s'est formé entre le Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale et une compagnie du domaine des matériaux semi-conducteurs. Cette compagnie produit des dépôts Au-Sn et Pd sur des substrats de silicium, en utilisant des bains d'électroplacage qui contiennent les ions de ces métaux. Deux types de solutions de précurseurs industriels récoltées à une étape clé du procédé d'électroplacage nous ont été fournis par cette compagnie. Une description détaillée des solutions traitées ainsi qu'une mise en contexte de l'industrie des semi-conducteurs sont présentées dans la seconde publication rédigée dans le cadre de cette maîtrise, qui correspond au chapitre 4 de ce mémoire.

Le premier type de solution de précurseur industriel contient des ions Au (~ 3 g/L) et Sn (~ 3 g Sn^{2+} /L et ~ 2 g Sn^{4+} /L). Les ions d'or proviennent d'un complexe avec ces ions de cyanure ($\text{KAu}(\text{CN})_2$). Le bain d'électroplaquage contient également des impuretés telles que de l'oxalate de potassium ($\text{C}_2\text{K}_2\text{O}_4$, 50 – 100 g/L) et d'autres additifs en plus faible quantité (acide ascorbique, hydroquinone).

Le second type de solution de précurseur industriel contient des ions Pd (~ 1 g/L). Tout comme la solution Au-Sn, la solution de précurseur de Pd contient également des additifs tel que de l'hypophosphite (~ 15 g/L) et de la thiourée.

2.1.4 Précurseurs hospitaliers (Pt)

Tel que mentionné précédemment à la section 1.1, les effluents hospitaliers contiennent une quantité appréciable d'ions de métaux nobles qui ne sont pas récupérés. Pour ce projet, l'intérêt est dirigé vers le platine contenu dans l'agent cisplatine, un médicament anticancéreux présent dans les effluents. Ainsi, des solutions de précurseurs avec une concentration variable en cisplatine (maximum 1.65 g/L, Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$ trace metal basis) en cisplatine ont été préparées en solution d'urine synthétique (Surine negative control, Sigma-Aldrich), afin de répliquer la composition des solutions biologiques excrétées par les patients des cliniques d'oncologie traités avec cet agent anticancéreux. Le cisplatine a été ajouté à l'urine synthétique, puis la solution obtenue a été passée au vortex pour 2 min. Il est à noter que les concentrations testées sont grandement supérieures aux concentrations de cisplatine retrouvées dans les effluents hospitaliers, puisque cette concentration serait trop faible pour pouvoir constater la formation de nanoparticules en laboratoire. [41, 88] Il est donc supposé qu'un procédé de préconcentration serait nécessaire avant de procéder au traitement plasma des effluents hospitaliers.

2.2 Réacteurs plasma

2.2.1 Premiers réacteurs au plasma conçus au BIM

Avant le début de ce projet de maîtrise, plusieurs prototypes de réacteurs plasma ont été utilisés pour synthétiser des NPs de métaux du groupe du platine et de métaux nobles au Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale. Le premier réacteur plasma ayant été conçu était un réacteur à microcathodes creuses qui avait fait l'objet d'une publication ainsi que d'un brevet. [89, 90] Ce premier modèle de réacteur possédait certains désavantages qui limitaient son utilisation pour traiter de grandes quantités d'effluents afin de récupérer des ions de métaux sous forme de nanoparticules. La surface traitée était de quelques mm^2 seulement et le volume de solution traité était de quelques mL. De plus, cette configuration de réacteur était associée à un faible rendement énergétique. Pour ces raisons, un nouveau prototype de réacteur plasma a été conçu afin de se libérer de ces limitations.

Le second réacteur plasma conçu au Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale possédait la configuration décharge à barrière diélectrique (DBD). Cette nouvelle configuration permettait de remédier à plusieurs problèmes du réacteur à microcathodes creuses. La technologie DBD permet de traiter de grandes surfaces liquides par décharges plasma, ce qui est essentiel pour la récupération de métaux en solutions aqueuses à l'échelle industrielle. De plus, une quantité importante d'effluents peut être traitée avec cette configuration avec l'aide d'un système de pompe péristaltique. Malgré ces améliorations, ce prototype présentait toujours des points à améliorer. Ce dernier possédait une faible durée de vie, en raison de l'érosion causée par les solutions de précurseur acides. De plus, la formation de fissures à proximité du matériau diélectrique pouvait survenir. Un nouveau modèle de réacteur devait de nouveau être conçu afin de faciliter le remplacement de pièces indépendantes et pour prolonger sa durée de vie.

Ces deux premiers prototypes de réacteurs plasma n'ont pas été utilisés pour produire des résultats dans le cadre de ce mémoire. Les résultats obtenus durant la maîtrise proviennent de l'utilisation des réacteurs plasma qui sont présentés dans les sections suivantes. Pour cette raison, seuls les réacteurs plasmas utilisés dans le cadre de ce projet seront décrits plus en détail.

2.2.2 Réacteur plasma DBD utilisé pour les travaux de recherche

Le second prototype de réacteur plasma DBD a été conçu à partir de l'automne 2013, durant le stage de baccalauréat d'un étudiant ayant travaillé sur ce projet avant mon arrivée dans le groupe de recherche. Il a été usiné à l'hiver 2014, a mené à plusieurs publications scientifiques et a fait l'objet d'une demande de brevet déposé en 2015. [19, 91, 92] Tout comme son prédécesseur, le nouveau réacteur plasma a été usiné en polyéthylène haute densité (HDPE). Ce choix de matériau était justifié par sa rigidité et ses propriétés d'isolant électrique. Ce réacteur est constitué de trois parties indépendantes : la base, la cassette et le couvercle. La **Figure 2.1** présente les différentes composantes du réacteur plasma.

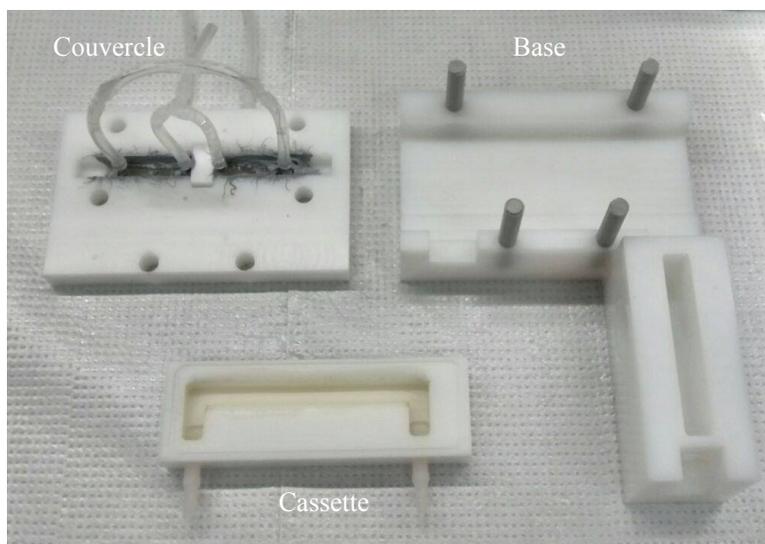


Figure 2.1. Différentes composantes du réacteur plasma DBD utilisé dans le cadre des travaux de recherche du BIM.

La base sert à soutenir les autres composantes, tout en les maintenant au bon niveau. Le liquide contenu dans la cassette doit demeurer à un niveau précis et constant, afin de s'assurer que la distance entre la solution à traiter et le matériau diélectrique soit la même pour toute la surface à traiter.

La cassette est la seule partie du réacteur qui entre en contact avec les solutions à traiter, limitant ainsi la dégradation du réacteur plasma par des solutions acides. Plusieurs cassettes peuvent être usinées afin de les remplacer au besoin. Deux thermocouples résistants à la corrosion (alliage *Omegalloy*, Omega) sont introduits dans la solution précurseur afin d'assurer qu'elle soit mise à la terre et qu'elle assure le rôle d'anode pendant la synthèse.

Le couvercle permet d'isoler le milieu de synthèse des NPs et supporte les cellules de quartz (48-Q-5, Starna Cells) agissant comme matériau diélectrique. De l'eau circule en continu dans ces deux cellules de quartz. Cette eau évacue la chaleur produite par la formation des décharges plasma, ce qui permet de prévenir l'accumulation de contraintes thermiques et ultimement la fissuration des cellules de quartz. L'eau de refroidissement agit également comme électrode liquide lorsqu'une tension électrique y est appliquée. L'eau de refroidissement est acheminée par gravité à partir d'un réservoir situé en hauteur et à

proximité du réacteur plasma. L'eau ayant circulé dans les cellules de quartz est ensuite redirigée dans un second réservoir où elle sera entreposée jusqu'à la fin de la synthèse. Un canal situé sur la face arrière du couvercle permet d'acheminer le gaz à l'intérieur du réacteur pour la formation des décharges plasma. La **Figure 2.2** présente une vue d'ensemble du système de traitement plasma. Le gaz situé juste au-dessus de la solution précurseur est ionisé par la différence de potentiel appliquée, provoquant ainsi l'apparition des décharges plasma lorsque la tension de claquage est atteinte dans l'espace entre la solution à traiter et les cellules de quartz. La surface traitée par les décharges plasma est d'environ 6 cm². La distance entre la solution de précurseur dans la cassette et le matériau diélectrique (paroi inférieure des cellules de quartz) est maintenue à 3 mm.



Figure 2.2. Vue d'ensemble du système de traitement plasma.

Pendant la synthèse de NPs, les solutions de précurseur circulent en continu dans la cassette grâce à un système de tubes de silicone (tube standard Dow Corning, diamètre interne $\frac{1}{4}$ po, diamètre externe $\frac{1}{2}$ po) et une pompe péristaltique (*variable-flow mini-pump*, VWR). Le débit de la pompe est inférieur à 0.5 mL/s afin de limiter les turbulences dans la

cassette et les tubes de silicone y sont reliés par deux connecteurs standards de polyéthylène (diamètre 7 mm, Fisher Scientific).

Les paramètres d’opération pour ce réacteur plasma sont demeurés les mêmes dans le cadre des expériences réalisées pendant la maîtrise. Ces paramètres sont présentés dans le **Tableau 2.1**. Certains d’entre eux, notamment la tension électrique et la fréquence utilisée, ont été déterminés par le professionnel de recherche Stéphane Turgeon et l’étudiant de maîtrise Mathieu Bouchard, afin de maximiser la puissance transmise à la solution traitée. De plus, ces derniers ont utilisé les pourcentages de conversion d’ions d’or sous forme de NPs afin d’optimiser les paramètres plasmas. Le circuit électrique du réacteur plasma DBD est représenté à la **Figure 2.3**.

Tableau 2.1. Paramètres d’opération du réacteur plasma DBD.

Paramètre	Valeur
Dimensions	22 cm x 16 cm x 7 cm
Tension électrique	15 kV pic-à-pic
Fréquence	25 kHz
Volume de solution traitée par synthèse	17 mL
Débit de solution traitée	0.5 mL/s
Débit de gaz utilisé	100 mL/min
Surface de traitement plasma	6 cm ²
Distance interélectrodes	3 mm
Durée du traitement plasma	5 min, 10 min, 15 min ou 30 min

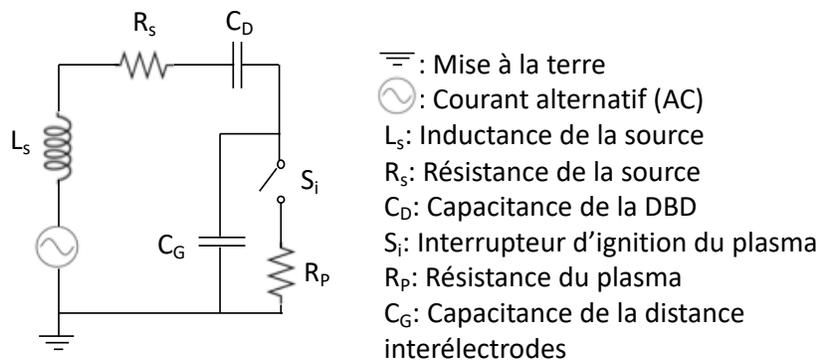


Figure 2.3. Circuit électrique de la décharge à barrière diélectrique.

La cassette utilisée pour la synthèse de NPs doit être nettoyée avec soin entre chaque synthèse, pour éviter de contaminer les prochains échantillons synthétisés. De plus, il est essentiel de récupérer toutes les traces de NPs restantes pour déterminer avec précision le pourcentage de conversion des ions en nanoparticules par bilan de masse. Pour nettoyer la cassette, une solution d'eau régale (20 mL, HCl/HNO₃ = 3 /1) circule dans la cassette pendant plusieurs minutes. Les traces d'eau régale doivent également être retirées de la cassette pour éviter la dissolution des NPs synthétisées. Pour y parvenir, de l'eau nanopure (1 L, Barnstead, 18.2 MΩ) est circulée dans le système jusqu'à pH neutre de la solution de nettoyage devienne neutre. La cassette est finalement séchée à l'aide d'un pistolet à air comprimé.

2.2.3 Réacteur plasma DBD adapté à l'échelle industrielle

Le réacteur plasma DBD ayant été utilisé durant cette maîtrise a été utile pour démontrer la possibilité de récupérer des ions de métaux nobles par traitement plasma. Cependant, le volume de liquide traité pour ce réacteur plasma n'est que de 17 mL, alors que nos partenaires industriels produisent des tonnes de liquide à traiter par année. De plus, la surface traitée pour ce réacteur n'est que de 6 cm². Sa configuration ne permet donc pas le traitement efficace de grandes quantités d'effluents. Pour cette raison, un nouveau prototype de réacteur plasma a été conçu durant le dernier quart de cette maîtrise afin de mieux arrimer nos travaux aux besoins de nos partenaires industriels. Ce nouveau modèle se distingue par sa configuration verticale. En effet, le liquide à traiter circule jusqu'au sommet d'une colonne, où il sera traité par les décharges plasmas DBD. Le liquide traité sera ensuite récolté par un système de gouttières, puis entreposé dans un réservoir de sédimentation, où les particules formées seront récupérées. Ce nouveau réacteur plasma fera l'objet de travaux de recherche au doctorat, pour faire suite aux développements issus de ce projet de maîtrise. Pour cette raison, la description de ce prototype dans ce mémoire reste brève.

2.4 Caractérisation des NPs de métaux nobles synthétisées par voie plasma

Dans le cadre de ce projet de recherche, l'objectif principal était d'extraire les métaux nobles à partir de divers effluents par traitement plasma DBD. En revanche, la caractérisation physicochimique des nanoparticules synthétisées et des solutions traitées par les décharges plasmas est tout de même essentielle à la compréhension des résultats obtenus. Ainsi, les différentes techniques d'analyse employées à cette fin sont décrites en détails dans les prochains paragraphes. Seules les techniques dont les résultats sont présentés dans ce mémoire sont discutées, bien que de nombreuses techniques supplémentaires ont été utiles pour la réalisation de ces travaux de recherche.

2.4.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée dans le cadre de ce projet pour visualiser les NPs métalliques synthétisées par traitement plasma DBD, afin de mesurer la taille des cristaux formés et pour étudier leur morphologie en fonction de la composition des solutions précurseurs qui ont été choisies. [93] Les solutions de NPs obtenues après traitement plasma doivent être diluées, afin de bien distinguer les NPs sur les images acquises en MET et pour éviter la formation d'agrégats. Les solutions diluées peuvent ensuite être déposées sur les grilles de cuivre ou de nickel revêtues de carbone, puis séchées sous hotte. Les grilles avec un dépôt de NPs sont mises en place dans un porte-échantillon qui sera inséré dans la colonne du MET. Un vide poussé (typiquement 10^{-7} torr) est ensuite formé dans l'appareil, pour minimiser l'interaction du faisceau d'électrons avec l'atmosphère et pour préserver l'intégrité du filament utilisé. Un filament thermoïonique de LaB_6 est chauffé à haute température ($\sim 2800\text{K}$) pour extraire un faisceau d'électrons, qui sera ensuite accéléré par une différence de potentiel variable appliquée à l'extrémité supérieure du microscope électronique. Le faisceau d'électrons est ensuite redirigé par une série de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes. Le faisceau d'électrons parviendra finalement jusqu'à l'échantillon, où certains électrons vont interagir avec les NPs alors que les électrons restants vont continuer leur trajet jusqu'à un écran fluorescent ou une caméra à transfert de charge (*charged coupled device* – CCD), où une image sera formée.

Les métaux du groupe du platine et les métaux nobles possèdent un numéro atomique élevé, ce qui va engendrer une forte probabilité d'interactions du faisceau d'électrons avec ces éléments. En champ clair, les NPs apparaîtront en noir sur l'image, puisque le faisceau d'électrons aura interagi avec les NPs à ces endroits précis, causant ainsi un déficit d'électrons sur l'image correspondant à l'emplacement et aux dimensions des NPs. Plusieurs systèmes de MET ont été utilisés dans le cadre de cette maîtrise, avec des énergies de faisceaux variables (typiquement 120 keV à 200 keV). Ces valeurs ainsi que les modèles de microscopes électroniques sont indiqués dans les sections matériels et méthodes des publications insérées aux chapitres 3 et 4. Lorsque le nombre de nanoparticules visualisées était suffisant pour assurer une bonne conformité statistique ($n > 300$ NPs), des distributions de taille ont été construites à partir des images obtenues en microscopie électronique en transmission, selon la procédure décrite à l'Annexe 1 développée au Laboratoire de Biomatériaux pour l'Imagerie Médicale.

2.4.2 Diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS)

La diffusion de la lumière en mode dynamique (*dynamic light scattering* – DLS) est une technique d'analyse permettant de déterminer le diamètre hydrodynamique de NPs en suspension en milieu liquide. [94] Le diamètre hydrodynamique est constitué de la nanoparticule métallique, ainsi que de sa sphère d'hydratation. Différents facteurs, tels que la présence de ligand à la surface des NPs, peuvent influencer la taille de la sphère d'hydratation. La technique de DLS ne nous renseigne donc pas directement sur la taille des cristaux synthétisés, contrairement à la microscopie électronique à transmission. Cependant, la diffusion de la lumière en mode dynamique nous indique rapidement si des agglomérats de NPs se sont formés pendant les synthèses. Les solutions contenant des NPs synthétisées par décharges plasmas sont pipetées (70 μ L) dans des cellules de polystyrène. La cellule contenant la solution de NPs est ensuite disposée dans l'appareil de DLS, où un faisceau laser sera dirigé vers la suspension de NPs. Les NPs en solution vont diffuser la lumière dans le temps, tout en se déplaçant par mouvement brownien. Selon ce principe, les petites particules se déplacent plus rapidement que les grosses particules, ce qui permet de les distinguer en

DLS si leur taille est significativement différente. Le détecteur de l'appareil de DLS est disposé à 173° par rapport au faisceau incident et sera en mesure de détecter une partie des rayons diffusés par les NPs en mouvement. Afin de réaliser des mesures adéquates, le logiciel de DLS (Zetasizer) nécessite des informations sur le solvant utilisé (indice de réfraction, coefficient d'absorption, viscosité et température) ainsi que sur les nanoparticules en suspension (élément chimique). Ces informations sont indiquées dans les chapitres 3 et 4 de ce mémoire dans les sections matériels et méthodes. Finalement, un algorithme du logiciel de DLS est en mesure de déterminer la taille des NPs selon les variations de diffusion de la lumière causée par les NPs dans le temps, en fonction de leur mouvement brownien et donc de leur vitesse. Dans le cadre de ce projet, l'appareil de DLS utilisé était le Zetasizer Nano S de Malvern.

L'appareil de DLS et son logiciel permettent d'obtenir des informations sur le diamètre hydrodynamique des nanoparticules exprimées selon trois méthodes : nombre, volume et intensité. Le modèle de diffusion de Rayleigh nous informe sur la relation entre le diamètre mesuré en DLS selon ces trois modes de distribution. [94] L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au diamètre à la puissance 6 (d^6) alors que le volume est proportionnel au diamètre à la puissance 3 (d^3). Essentiellement, cela signifie que pour une distribution bimodale avec de petites (d faible) et de grosses (d élevé) nanoparticules, la majorité du signal détecté en mode intensité et en mode volume sera attribuée aux grosses nanoparticules, en raison des facteurs d^6 et d^3 . Ce phénomène est représenté schématiquement à la **Figure 2.4**. Les résultats de DLS présentés dans ce mémoire sont exprimés soit en nombre, soit en intensité, afin de bien visualiser la présence des petites nanoparticules et des agglomérats.

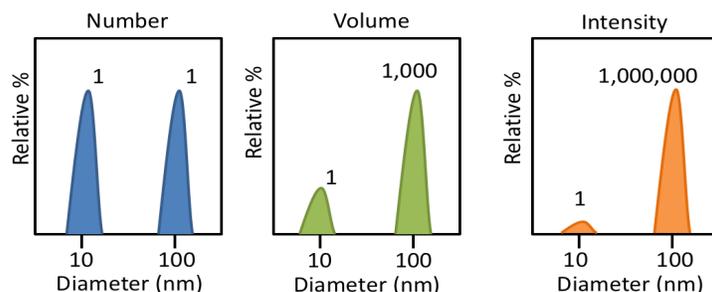


Figure 2.4. Distributions de tailles de DLS fictives pour une population de nanoparticules de 10 nm et 100 nm exprimées en nombre, volume et intensité.

2.4.3 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-visible repose sur les principes de transitions électroniques d'ions, de molécules ou de complexes soumis à un rayonnement dans la gamme de l'ultraviolet (100 nm – 400 nm) ou du visible (400 nm – 750 nm). [94] Ces entités chimiques possèdent des bandes d'absorption du rayonnement UV-visible spécifiques permettant leur identification pour certaines longueurs d'onde données. La concentration des solutions analysées en spectroscopie UV-visible peut également être déterminée avec la loi de Beer-Lambert, qui stipule que l'absorbance mesurée pour une entité chimique est proportionnelle à sa concentration et à la dimension du parcours optique à travers l'échantillon. Dans le cadre de ce projet, la spectroscopie UV-visible a surtout été utilisée pour confirmer la présence résiduelle d'ions métalliques dans les solutions de précurseur et dans les solutions traitées par les décharges plasma. L'analyse des spectres obtenus permet d'identifier les ions présents avant synthèse, de comparer la composition de départ avec celle des solutions de NPs obtenues après traitement plasma, puis de déterminer quels sont les ions ayant réagi pendant la synthèse. Pour les analyses en spectroscopie UV-visible, l'acquisition d'un blanc de 1 mL d'eau nanopure dans une cellule de quartz (longueur du parcours optique = 10 mm) était réalisé. Puis, 1 mL de solution de NPs était pipeté dans une cellule de quartz et introduit dans l'appareil pour les mesures. La soustraction du spectre obtenu pour la solution de NPs et du spectre obtenu pour le blanc d'eau nanopure permet d'isoler précisément la contribution des NPs et des ions dans les spectres UV-visible. L'appareil de spectroscopie UV-visible utilisé pour ce projet est le UV-1601 de Shimadzu. L'acquisition des spectres a été réalisée entre 200 et 800 nm par incréments de 0.2 nm.

2.4.5 Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique (AES)

L'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique regroupe plusieurs techniques, telles que la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et la spectroscopie d'émission atomique à plasma micro-ondes (MP-AES). [94] Pour ce projet, c'est la technique MP-AES qui a principalement été utilisée. Cette technique permet de mesurer la concentration pour différents éléments chimiques présents dans un échantillon.

De cette information, le pourcentage de réduction des ions de métaux sous forme de nanoparticules par traitement plasma peut être calculé. Avant de procéder aux analyses des solutions, l'appareil est calibré avec des solutions-étalon de concentrations connues. Cependant, les entités chimiques contenues dans les échantillons doivent pouvoir être atomisées par la flamme de l'appareil, ce qui implique qu'elles doivent être présentes sous forme ionisée. Les nanoparticules doivent donc être digérées à l'eau régale avant de procéder aux analyses. L'appareil de MP-AES utilisé pour ce projet est le Agilent 4100. Cet instrument produit une flamme d'azote ($T \sim 5000 \text{ K}$) excitée électromagnétiquement par micro-ondes. La solution contenant les ions de métaux est vaporisée dans la flamme d'azote, où les ions seront atomisés. Les atomes libérés seront ensuite excités à des états électroniques plus énergétiques. Le retour à l'état fondamental de ces atomes sera accompagné d'une émission caractéristique qui sera détectée par un spectromètre UV-visible. La longueur d'onde détectée permettra l'identification des éléments chimiques contenus dans l'échantillon. L'intensité des pics d'émission détectés pourra ensuite être comparée aux courbes d'étalonnage, afin de déterminer la concentration de l'échantillon analysé.

Après synthèse plasma, trois fractions d'échantillons doivent être considérées afin de déterminer le pourcentage de réduction des ions de métaux en nanoparticules. La **Figure 2.5** présente les différentes fractions obtenues ainsi que les étapes préliminaires aux analyses MP-AES. En premier lieu, il faut séparer les NPs synthétisées en suspension dans la solution traitée (fraction 1) des ions résiduels qui n'ont pas réagi pendant la synthèse (fraction 2). Pour séparer ces deux fractions, la centrifugation est utilisée. Un dépôt de NPs est obtenu au fond du tube de centrifugation, alors que les ions résiduels demeurent en solution dans le surnageant. Le surnageant peut ensuite être pipeté dans un autre contenant. La fraction restante correspond aux NPs qui sont restées collées sur les parois du réacteur plasma (fraction 3). Ces particules ne peuvent pas être récupérées simplement en faisant circuler de l'eau nanopure dans le système; il est nécessaire d'utiliser de l'eau régale ($\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3/1$) pour dissoudre ce revêtement de NPs. Chacune des fractions obtenues doit être digérée à l'eau régale pendant au moins 3 h à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, afin d'assurer la dissolution complète des NPs avant analyse. L'eau régale est en mesure de dissoudre tous les types de nanoparticules synthétisées

pour ce projet (Pt, Pd, Rh, Au). [94] Le protocole de digestion détaillé est présenté à l'Annexe 2.

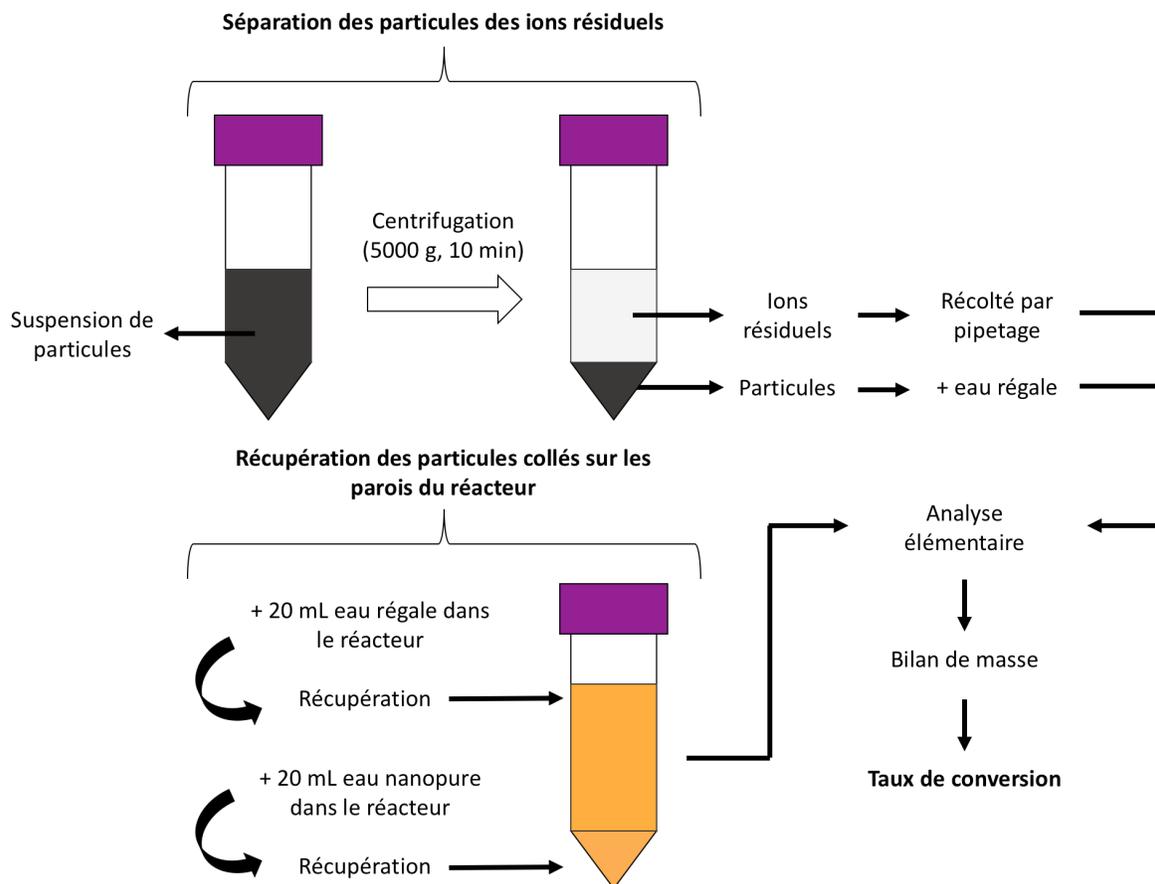


Figure 2.5. Représentation schématique des fractions obtenues après synthèse plasma et de leur digestion préalable aux analyses MP-AES.

2.4.6 Spectroscopie des photoélectrons-X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) nous renseigne sur la composition chimique de surface (~ 5 nm) et sur l'état d'oxydation d'éléments chimiques en surface. [95] Pour ce projet, cette technique a été utile pour confirmer la composition chimique des NPs synthétisées, ainsi que pour déterminer la présence de contaminants provenant des solutions de précurseurs traitées. Pour les analyses XPS, les suspensions de NPs sont déposées sur des substrats nettoyés au préalable, afin de minimiser les sources de contamination chimique. Des gaufres de silicium sont nettoyées selon la procédure standard pour les surfaces de silicium utilisées dans l'industrie des semi-conducteurs. Elles sont en premier lieu nettoyées

avec une solution TL2 (mélange d'eau nanopure, peroxyde d'hydrogène 30% et d'acide chlorhydrique dans un ratio 6:1:1), puis avec une solution TL1 (mélange d'eau nanopure, peroxyde d'hydrogène 30% et d'ammoniaque 25% dans un ratio 5:1:1). Les gaufres nettoyées sont ensuite rincées à l'eau nanopure et à l'éthanol anhydre, puis séchées avec un pistolet à air comprimé. Plusieurs dépôts de NPs sont effectués jusqu'à l'obtention d'un recouvrement suffisant pour assurer la détection des éléments chimiques. Les échantillons préparés sont insérés dans l'appareil XPS, où un haut vide sera formé avant analyse. Un faisceau de rayons-X monochromatique est dirigé vers l'échantillon, permettant ainsi l'émission de photoélectrons-X caractéristiques par effet photoélectrique. L'énergie cinétique des photoélectrons-X (i.e. électrons de coeur) émis est mesurée par un détecteur, permettant ainsi l'identification des éléments chimiques en surface de l'échantillon. Le pourcentage relatif de chaque élément pour un spectre donné peut être obtenu en calculant les ratios d'aire sous la courbe de chaque pic détecté. De plus, le déplacement chimique peut être constaté en haute résolution pour les éléments métalliques, permettant ainsi de confirmer la présence de ligands à la surface des NPs synthétisées. L'appareil d'XPS utilisé pour les résultats obtenus lors de cette maîtrise est le PHI 5600-ci de Physical Electronics. Une source de rayons-X en aluminium (1486.6 eV) a été utilisée pour les analyses, à 200 W pour les spectres de survol et 150 W pour les spectres en haute résolution.

2.4.7 Sommaire des techniques d'analyse

Le **Tableau 2.2** présente sommairement l'information obtenue avec les différentes techniques d'analyse utilisées pour ce projet, ainsi que les types d'échantillons qui ont été analysés pour chacune d'entre elles. Le chapitre 3 présente les résultats de caractérisation physicochimique pour les NPs de MGP (Pt, Pd, Rh) synthétisées à partir de solutions de chlorures. Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats des analyses physicochimiques pour la caractérisation des nanoparticules synthétisées à partir d'effluents miniers, industriels et hospitaliers.

Tableau 2.2. Sommaire des techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des NPs synthétisées par décharges plasma

Technique d'analyse	Information obtenue	Type d'échantillon			
		NPs MGP (chlorures, chapitre 3)	NPs Au (effluents miniers, chapitre 5)	NPs Au et Pd (effluents industriels, chapitre 4)	NPs Pt (effluents hospitaliers, chapitre 5)
Microscopie électronique à transmission (MET)	Distribution de tailles, morphologie	X	X	X	
Diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS)	Distribution de tailles (hydrodynamique)	X	X	X	
Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)	Composition chimique	X			
Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique (AES)	Concentration élémentaire	X	X	X	X
Spectroscopie des photoélectrons-X (XPS)	Composition chimique de surface			X	

Chapitre 3 – Article 1

Colloidal Suspensions of Platinum Group Metal Nanoparticles (Pt, Pd, Rh) Synthesized by Dielectric Barrier Discharge Plasma (DBD)

Jean-François Sauvageau,^{abc} Stéphane Turgeon,^{ac} Pascale Chevallier,^{ac} and Marc-André Fortin^{abc*}

^a Axe médecine régénératrice, Centre hospitalier universitaire (CHU) de Québec, 10 rue de l'Espinay, Québec, G1L 3L5, Canada.

^b Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

^c Centre de recherche sur les matériaux avancés (CERMA), Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

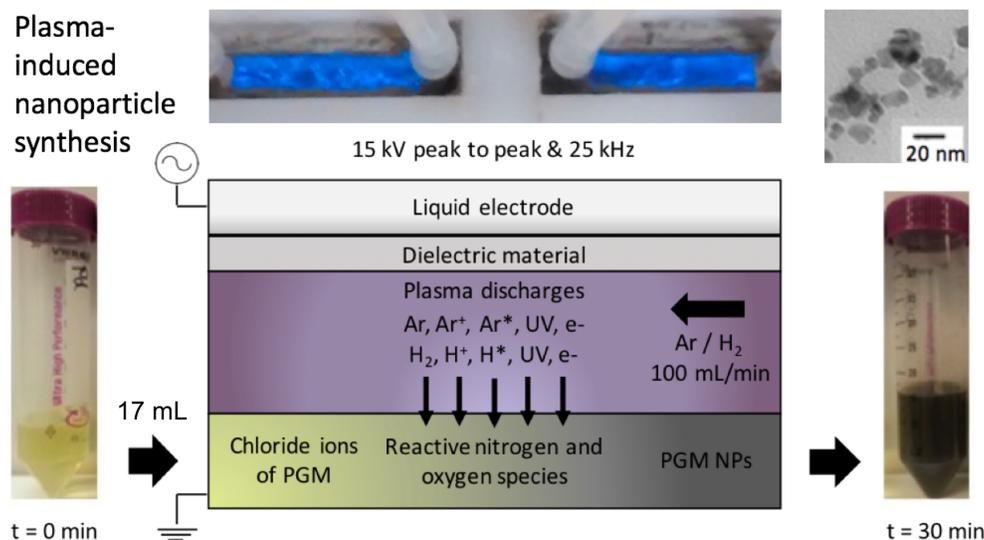


Figure 3.1. Résumé graphique de l'article 1.

Ce manuscrit a été soumis le 4 octobre 2017 et publié le 14 février 2018 dans le journal Particle & Particle Systems Characterization. [92]

3.1 Résumé

Les plasmas à pression atmosphérique produits par décharge à barrière diélectrique peuvent être utilisés pour synthétiser des nanoparticules à partir de solutions aqueuses contenant des ions de métaux du groupe du platine (MGP : Pt, Pd et Rh). Cette technologie pourrait également être appliquée à la récupération de MGP à partir d'effluents industriels. Dans l'électrochimie plasma, les solutions de MGP agissent comme électrode liquide et une contre-électrode est située à proximité de la surface du liquide afin de générer les décharges plasma (hydrogène, argon). Le traitement permet de synthétiser des nanoparticules en quelques minutes. Ces dernières peuvent ensuite être séparées des solutions traitées. Dans cette étude, de faibles concentrations d'ions de MGP (1×10^{-3} M) sont récupérées à partir de solutions aqueuses contenant des ions de chlorure. L'efficacité du procédé est quantifiée par analyse élémentaire et la taille des nanoparticules est mesurée par diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) et par microscopie électronique à transmission (MET). Des taux de récupération obtenus sont élevés pour le palladium (>99%), pour le rhodium (>75%) ainsi que pour le platine (>51%). L'électrochimie plasma est une technique rapide et efficace pour récupérer les ions de MGP à partir de solutions aqueuses (plus rapidement que l'électrodéposition) telles que les effluents industriels et les lixiviats acides. Les nanoparticules de très petite taille et sans surfactant présentent des propriétés prometteuses pour des applications de catalyseurs pour l'industrie chimique et automobile.

3.2 Abstract

Atmospheric-pressure plasmas produced by dielectric barrier discharge can be used to grow nanoparticles from aqueous solutions containing ions from the platinum group metals (PGM: Pt, Pd, and Rh). The technology could also be applied to recover PGM from waste solutions. In plasma electrochemistry, PGM solutions act as a liquid electrode, and a counter electrode located near the surface of the liquid is used to generate the plasma (e.g., hydrogen, argon). The treatment synthesizes nanoparticles within minutes, which can be separated from the treated solutions. In the present study, small concentrations of PGM ions (1×10^{-3} M) are recuperated from aqueous solutions containing chloride ions. The efficiency of the process is quantified by elemental analysis, and the size of the colloids, measured by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). Very high recovery yields are found for palladium (>99%), as well as for rhodium (>75%) and for platinum (>51%). Plasma electrochemistry is a very efficient and rapid process to recuperate PGM ions from water solutions (faster than conventional electrowinning) such as industrial waste, acid leach, and related effluents. The very fine and surfactant-free nanoparticles could find promising applications as industrial and automotive catalysts.

3.3 Introduction

The applications of plasma technology now extend to a large number of industrial domains, including surface treatment of polymers, ozone production for sterilization, water and air treatment, as well as nanoparticles (NPs) synthesis.[3, 8, 12, 89, 96-98] In the past few years, the development of devices and generators enabling sustained plasma discharges at atmospheric pressure conditions has broadened the spectra of potential applications. More precisely, dielectric barrier discharge (DBD) reactors figure as one of the strategies for efficiently expanding the size of plasma, and their coverage on both solid or liquid surfaces.[19-21] Recently, our team reported a new bench-top DBD plasma reactor allowing the synthesis of metal nanoparticles.[19] The possibility to synthesize metal nanoparticles in aqueous solvents by plasma electrochemistry at atmospheric pressure has also been explored by other research groups and in particular for the noble elements Au, Pd, Pt, and Ir.[22-27] One of the major advantages plasma electrochemistry could bring for the synthesis of metal nanoparticles, compared to other more conventional means of nanoparticle synthesis, is the possibility to generate pristine, surfactant-free solutions of nanoparticles. The reduction of metal ions in aqueous solution by plasma microdischarges is fast, efficient, and does not require the use of toxic compounds such as cyanides.[22, 27, 99, 100] In addition to this, the plasma treatment of metal ion solutions could potentially be used to recover metals from industrial waste, by inducing a precipitation of the metals in the form of nanoparticles.

In fact, the projection of plasma at the surface of water generates various kinds of reactive nitrogen and oxygen species (RNS and ROS);[13, 15-17, 82, 101] some of these metastable species can reduce a variety of metal ions in aqueous solutions. The reactivity of ROS and RNS with metal ions in aqueous media, and in particular in the context of plasma electrochemistry, is currently a topic of active research.[82] One aspect of the process that was widely understudied is the quantification of the conversion rate of metal ions into solid metal nanoparticles. In fact, this conversion depends on a variety of factors such as the plasma-liquid coverage, the pH of the solution, the type of plasma, the power of the discharge, the duration of the treatment, and the presence of contaminants potentially interfering with the nucleation and growth.[18, 102-104] Therefore, the parameters of

synthesis promoting the nucleation and growth of the nanoparticles need to be studied in order to apply this technology either to the industrial production of nanoparticles or for water purification. In these three applications, high conversion rates would be required in order to be competitive against current technologies.

To nucleate and grow nanoparticles, it is necessary to obtain an electrochemical reaction between the reactive species of the plasma and the metal ions contained in aqueous solution; however, metal cations could also react with other species from the liquid medium to form oxides, hydroxides, or phosphates. The gas used for the plasma microdischarges or the atmosphere can also interfere with the nucleation and growth of the NPs by modifying the types of ROS and RNS as well as the pH of the solution.[15] The solubility of metal ions in aqueous solution is pH-dependent, as well as the stability of certain metal nanoparticles in mildly acidic pH. Those interactions could influence the reduction rate of metal ions as well as the properties of the NPs. Finally, surfactants are often used to coat nanoparticles to stabilize them better through electrostatic forces or by steric repulsion.[105] They can act either as catalysts, or growth inhibitors; sometimes, they can lead to the aggregation of nanoparticles.

In plasma electrochemistry, evidences were found that surfactants can be used to induce changes to gold nanoparticle size distributions.[19] In particular, surfactants such as saccharides (e.g., dextran, fructose, or glucose) have already been used with success to preserve the colloidal stability of plasma-synthesized nanoparticles.[19, 89] However, the impact of surfactants on the conversion of metal ions into nanoparticles has never been comprehensively investigated with a very diverse range of metal ions such as what is found in the platinum group metals (PGM).

In this study, we report the conversion of aqueous solutions of platinum, palladium, and rhodium chloride ions into metal nanoparticles, using a DBD plasma apparatus. A continuous flow of precursor solution is treated by plasma discharges which ensure the reduction of metal ions and the generation of nanoparticles. The gas (Ar or H₂) used to generate the discharge, as well as the presence of a surfactant (dextran) on the reduction rate

of metal ions, were varied in each procedure. The pH and temperature of the solutions were measured before and shortly after each synthesis. The conversion rate of ions into nanoparticles was measured by elemental analysis. The size of nanoparticles generated was studied in transmission electron microscopy as well as in dynamic light scattering.

3.4 Results and Discussion

In a dielectric barrier discharge plasma reactor, a voltage is applied between an electrode and a solution containing metal ions. Between them, a constant stream of gas flows at atmospheric pressure.[12]

This configuration enables the formation of plasma microdischarges. The DBD method is a useful means to reduce the lifespan of plasma arcs generated between two electrodes.[106] More precisely, an AC voltage of given frequency and amplitude is applied to two separate parallel electrodes isolated from each other. The microdischarges are created by capacitive effect; in the DBD configuration, the charges located at the dielectric barrier separating the two electrodes are able to cancel the electric field otherwise responsible for the formation of arcs. The arcs can thus form and be annihilated periodically, which has a stabilizing and homogenizing effect over the plasma.

A detailed description of the plasma reactor, related geometries, and electrical parameters, can be found in a recent article by our group.[19] A tube system conveys the precursor solutions into a polymer cassette, where it is directed to the plasma-treatment area. The DBD discharge area is about 11.25 cm², and the total fluid volume situated directly under the plasma discharge, is of 9 mL. The constant flow of 40 mL min⁻¹ irrigates the DBD reactor. A single pass treatment can be performed (continuous flow), and the fluid is directly collected in a container. In the present study, we kept a volume of 17 mL under constant recirculation (closed loop) for a duration of 30 min. An external peristaltic pump conveys the liquid in a closed circuit. After the treatment by plasma, the solution flows into a horizontal quartz cell for in situ UV-visible monitoring. A halogen and deuterium lamp with an optic fiber is oriented toward the quartz cell containing the flowing solution loaded with nanoparticles.

The reactor contains two quartz cells (48-Q-5, Spectrosil Quartz, Starna Cells) located 3 mm above the precursor solution. Cooling water flows through these cells, which act as dielectric barrier when the gas is provided at the back of the reactor in the reaction chamber. The water contained in the quartz cells act as a liquid electrode when a sinusoidal tension is applied. This tension is equal to 15 kV peak-to-peak with a frequency of 25 kHz. Since the water flow is continuous through the quartz cells, there is no overheating problem for the electrodes. The lower part of the quartz cells filled with water creates an electric field able to ionize the argon (99.9995%, Linde Canada) or hydrogen atoms (99.999%, Linde Canada) fed perpendicularly into the reactor, producing plasma microdischarges between the precursor solution and the quartz cells.

A process flowchart of the precursor preparation, plasma treatment, separation, and elemental analysis process can be found in **Figure 3.2**. In brief, PGM solutions were prepared by dissolving chloride salts according to different conditions (see the Experimental Section for details). A second series of solutions were prepared containing a surfactant (dextran). All precursor solutions were prepared at 1×10^{-3} M (concentration of PGM ions and dextran).

Each solution was plasma-treated 30 min and kept under constant recirculation. The nucleation of nanoparticles was clearly visible by drastic changes in color (see Figure 3.2 and **Table 3.1**). After synthesis, the nanoparticles were separated from the unreacted ions (and excess dextran) by centrifugation-filtration (30 kDa filter). Both the filtrate and the nanoparticle suspensions were collected for further studies (elemental analysis, particle size analysis, etc.).

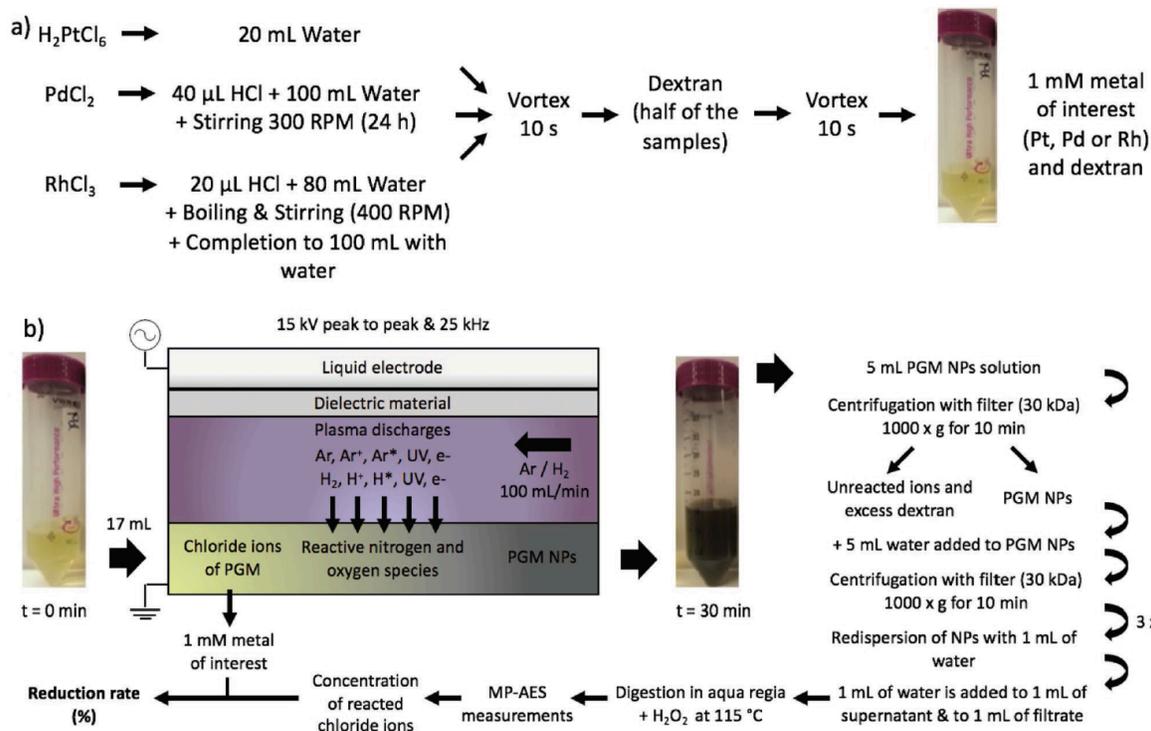


Figure 3.2. Schematic representation of a) precursor preparation, b) plasma treatment, separation, and elemental analysis.

Table 3.1. pH, temperature, and color of the solutions before and after plasma treatment.

Metal	Gas	Dextran	Initial pH	Final pH	Initial temperature [°C]	Final temperature [°C]	Initial color	Final color
Pt	Argon	Without	3.5	2.0	23	28	Yellow	Yellow
	Argon	With	3.5	2.0	23	26	Yellow	Yellow
	Hydrogen	Without	3.5	2.0	23	29	Yellow	Yellow
	Hydrogen	With	3.5	2.0	23	27	Yellow	Yellow
Pd	Argon	Without	2.5	2.0	23	31	Yellow	Yellow
	Argon	With	2.5	1.5	23	30	Yellow	Gray
	Hydrogen	Without	2.5	2.0	23	25	Yellow	Gray
	Hydrogen	With	2.5	1.5	23	26	Yellow	Gray
Rh	Argon	Without	3.5	2.0	23	30	Beige	Beige
	Argon	With	3.5	2.0	23	30	Beige	Beige
	Hydrogen	Without	3.5	2.0	23	27	Beige	Beige
	Hydrogen	With	3.5	2.0	23	27	Beige	Beige

3.4.1 Plasma Synthesis of PGM NPs

Upon treatment of the solutions, obvious visual differences were found between argon and hydrogen plasma. Argon plasma is generally homogeneous along the length of the quartz cells, whereas hydrogen plasma shows filamentary discharges. The microdischarges of hydrogen plasma appeared noisier, with evidences of orange glow (hot spots). This was expected since hydrogen plasmas are much more reactive than argon plasmas. In general, we noted that hot spots appear after 15 and 25 min of treatment for hydrogen and argon plasma, respectively. Overall, the plasmas were very stable, and the differences between plasmas did not affect the capacity of the system to treat the fluid under recirculation.

3.4.2 Characteristics of the PGM NPS Solutions

Table 3.1 shows the characteristics (temperature, pH, and color) of the precursor solutions used for plasma syntheses as well as for the NPs suspensions obtained after plasma treatment.

All precursor solutions were acid, in order to maximize the dissolution of PGM chlorides. Then, upon plasma treatment, the pH of all solutions decreased, which is a general behavior of plasma-treated water exposed to the atmosphere. This acidification process can be largely attributed to the generation of nitrous species in the liquid, due to interactions with N_2 from the atmosphere, leading to the presence of higher amounts of nitric acid in the solutions.[85] The temperature increase of the solutions varies between 2 and 8 °C during plasma treatment. No correlation was found between temperature increase and the type of plasma used (argon or hydrogen).

The synthesis of NPs via plasma treatment is usually confirmed visually by a color change. This was not the case with the platinum or rhodium solutions, in spite of a strong conversion rate found from ions to nanoparticles (see Section 3.4.3). On the other hand, the color of the palladium solutions changed from yellow to gray for all syntheses, except for the dextran-free solution treated by argon plasma. This gives a good indication of a strong

conversion to NPs for these syntheses. Nonetheless, the formation of NPs was still confirmed by elemental analysis, TEM images, and UV–vis measurements for all syntheses, regardless of color changes (see Sections 3.4.3 and 3.4.4).

3.4.3 Elemental Analysis (Microwave-Plasma Atomic Emission Spectrometry (MP-AES)) and Optical Analysis (UV-vis)

The reduction yield of the syntheses was measured by comparing the concentration of metal ions from the precursor solutions with the concentration of residual ions obtained after plasma treatment (collected after centrifugation-filtration of the treated solutions). **Table 3.2** shows the reduction yields of the plasma syntheses calculated from MP-AES results.

Table 3.2. Reduction yield of the plasma syntheses.

Metal	Gas	Dextran	Mean concentration of NPs [$\times 10^{-3}$ M] ($n = 3$)	Mean concentration of residual ions [$\times 10^{-3}$ M] ($n = 3$)	Reduction yield [%]
Pt	Argon	Without	$0.51 \pm 2.2 \times 10^{-4}$	$0.49 \pm 4.6 \times 10^{-3}$	51.44 ± 1.0
	Argon	With	$0.41 \pm 1.6 \times 10^{-4}$	$0.59 \pm 4.5 \times 10^{-3}$	41.48 ± 0.8
	Hydrogen	Without	$0.48 \pm 1.6 \times 10^{-4}$	$0.52 \pm 1.8 \times 10^{-3}$	47.68 ± 0.4
	Hydrogen	With	$0.33 \pm 1.3 \times 10^{-4}$	$0.67 \pm 3.5 \times 10^{-3}$	33.35 ± 0.5
Pd	Argon	Without	$0.63 \pm 2.1 \times 10^{-4}$	$0.37 \pm 4.1 \times 10^{-3}$	62.78 ± 1.1
	Argon	With	$0.79 \pm 7.6 \times 10^{-3}$	$0.21 \pm 3.5 \times 10^{-3}$	78.63 ± 1.6
	Hydrogen	Without	$0.99 \pm 6.8 \times 10^{-3}$	$0.01 \pm 2.0 \times 10^{-4}$	99.20 ± 2.4
	Hydrogen	With	$0.94 \pm 6.1 \times 10^{-4}$	$0.06 \pm 7.0 \times 10^{-4}$	94.34 ± 1.2
Rh	Argon	Without	$0.65 \pm 1.1 \times 10^{-4}$	$0.35 \pm 1.7 \times 10^{-3}$	65.31 ± 0.5
	Argon	With	$0.62 \pm 1.1 \times 10^{-4}$	$0.38 \pm 4.7 \times 10^{-3}$	61.83 ± 1.2
	Hydrogen	Without	$0.62 \pm 1.2 \times 10^{-4}$	$0.38 \pm 3.4 \times 10^{-3}$	62.27 ± 0.9
	Hydrogen	With	$0.75 \pm 1.1 \times 10^{-4}$	$0.25 \pm 2.3 \times 10^{-3}$	75.05 ± 0.9

Here, the concentration in the residual ion fraction is reported from MP-AES, and multiplied by a volume dilution factor taking into account the washing steps (see the Experimental Section). The concentration in the NP solution was multiplied by the dilution factor corresponding to the sequential addition of nanopure water to collect the nanoparticles from the filter (see the Experimental Section). Overall, a very good reconciliation was found between the metal fraction found in the nanoparticles and the ionic fraction (close to 100%

for all experiments). The reduction rate of the metal ions was calculated by dividing the mean concentration of the NP solution by the precursor concentration (1×10^{-3} M).

For platinum NPs, the highest reduction yields were obtained for both solutions that did not contain dextran. Their values are close, with a reduction rate of 51.44% for the solution without dextran treated with Ar plasma and 47.68% for the solution without dextran treated with H₂ plasma. Conversely, solutions with dextran have the lowest reduction yields, with 41.48% for the solution with dextran treated with Ar plasma and 33.35% for the solution with dextran treated with H₂ plasma. Thus, for the same gas, the addition of dextran substantially limits the nucleation rate of Pt NPs.

For palladium NPs, the two syntheses with hydrogen plasma are associated with the highest reduction yields. The solution without dextran treated with H₂ plasma has the highest reduction yield, with 99.20% reduction of palladium ions. The solution with dextran treated with H₂ plasma has a reduction yield of 94.34%, which is slightly lower than for the solution without dextran treated with H₂ plasma. The two syntheses with Ar plasma made it possible to observe a significantly lower reduction yield of palladium ions, with 62.78 and 78.63% reduction for solutions with and without dextran, respectively. The gas used for the plasma played an important role in the nucleation of Pd NPs. The reactive species of the H₂ plasma would therefore be more effective in reducing palladium ions in aqueous solution, compared with Ar plasma. For syntheses with palladium, the addition of dextran decreases the reduction yield for hydrogen plasma; however, it has a positive effect in the case of argon plasma. Although hydrogen plasma proves to be more efficient than argon plasma for Pd NPs, argon is still cheaper, safer, and creates more homogeneous discharges than hydrogen. Therefore, hydrogen plasmas present more limitations than argon plasmas for a potential industrial use of this recovery technique for PGM.

Finally, for rhodium NPs and for H₂ plasma, the addition of dextran increases the yield of reduction of rhodium ions from 62.27 to 75.05%. For Ar plasma, the addition of dextran slightly reduces the reduction yield of the rhodium ions from 65.31 to 61.83%. Overall, the effect of dextran appears to vary between metals and types of plasma.

It is also worth noting that the highest reduction yields obtained by MP-AES correspond to the syntheses of NPs whose absorbance increased the most according to the absorbance curves measured in in situ UV–visible spectroscopy. For instance, the very strong nucleation of Pd nanoparticles was further evidenced by real-time UV–visible spectroscopy performed in situ (**Figure 3.3**) and recorded over time in the course of a typical experiment.

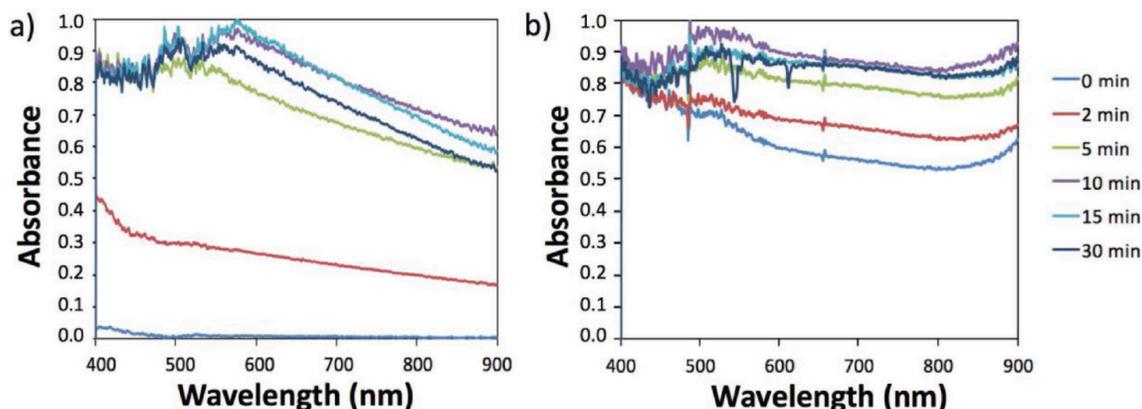


Figure 3.3. In situ UV–vis measurements for palladium suspensions for a) H_2 plasma, and b) H_2 plasma with dextran.

The UV–vis spectra performed on Pd solutions reveal that untreated solutions do not attenuate UV–vis light in the 400–900 nm range, which confirms the strong dissolution of ionic species in the precursor solution (Figure 3.3a). A stronger absorbance is found for precursor solutions supplemented with dextran, in accordance with the presence of an organic molecule in the aqueous solution (Figure 3.3b). The nucleation and growth of nanoparticles was monitored over time, up to 30 min. In both cases (with and without surfactant), a very strong increase in absorbance was noted from the first minutes of the synthesis. The absorbance increase slowed down after 5 min; after 10 min, the gain in absorbance plateaued, suggesting that a 15 min treatment could be sufficient to reach a state of complete reaction. Finally, it is also worth mentioning that Pt and Rh solutions, although not studied as thoroughly as Pd solutions, also revealed very strong absorbance increase in the first minutes of plasma treatment (results not shown). The UV–vis spectra appeared too noisy to distinguish the fine and sometimes subtle signatures in the form of peaks and shoulders that could have allowed identifying the presence of each one of the expected ionic species. Turbulence in the fluid (e.g., presence of microbubbles) is also expected to affect the quality

of UV–vis results. Therefore, in situ UV–vis measurements are taken only as an indication of particle nucleation and growth leading to a general thickening of the solution.

Ex situ UV–vis measurements were also performed before and after plasma synthesis, on the three types of PGM solutions treated in this study. As shown in **Figure 3.4**, the typical signatures of platinum, palladium, and rhodium chloride ions were found in the UV–vis spectra of precursor solutions prior to their plasma treatment (Figure 3.4a–c). Each one of the peaks and shoulders were ascribed based on references from the literature on the spectroscopy of PGM ions.[107-114] The peaks generated by Pt and Rh chloride species in aqueous solutions appear to be quite weak; however, very clear signatures are visible for palladium chlorides solutions, in particular the shoulder at ≈ 305 nm, and the peak at ≈ 405 nm. These peaks and shoulders can be used to monitor the relative decrease in each of the respective ion species, after plasma synthesis and ripening of the nanoparticle solutions.

First, it is clear from the absorbance data that nucleation and growth of nanoparticles is very strong 2 h after synthesis of the solutions (compared with the solutions before synthesis: $t = 0$), in particular for palladium and rhodium solutions treated with both argon and hydrogen plasma. This is in good agreement with the results of reduction yields displayed in Table 3.2. Platinum species seem to be reduced at a lesser extent than the two other PGMs (Pd, Rh), as indicated by the moderate relative decrease of the peaks at ≈ 365 and ≈ 450 nm.

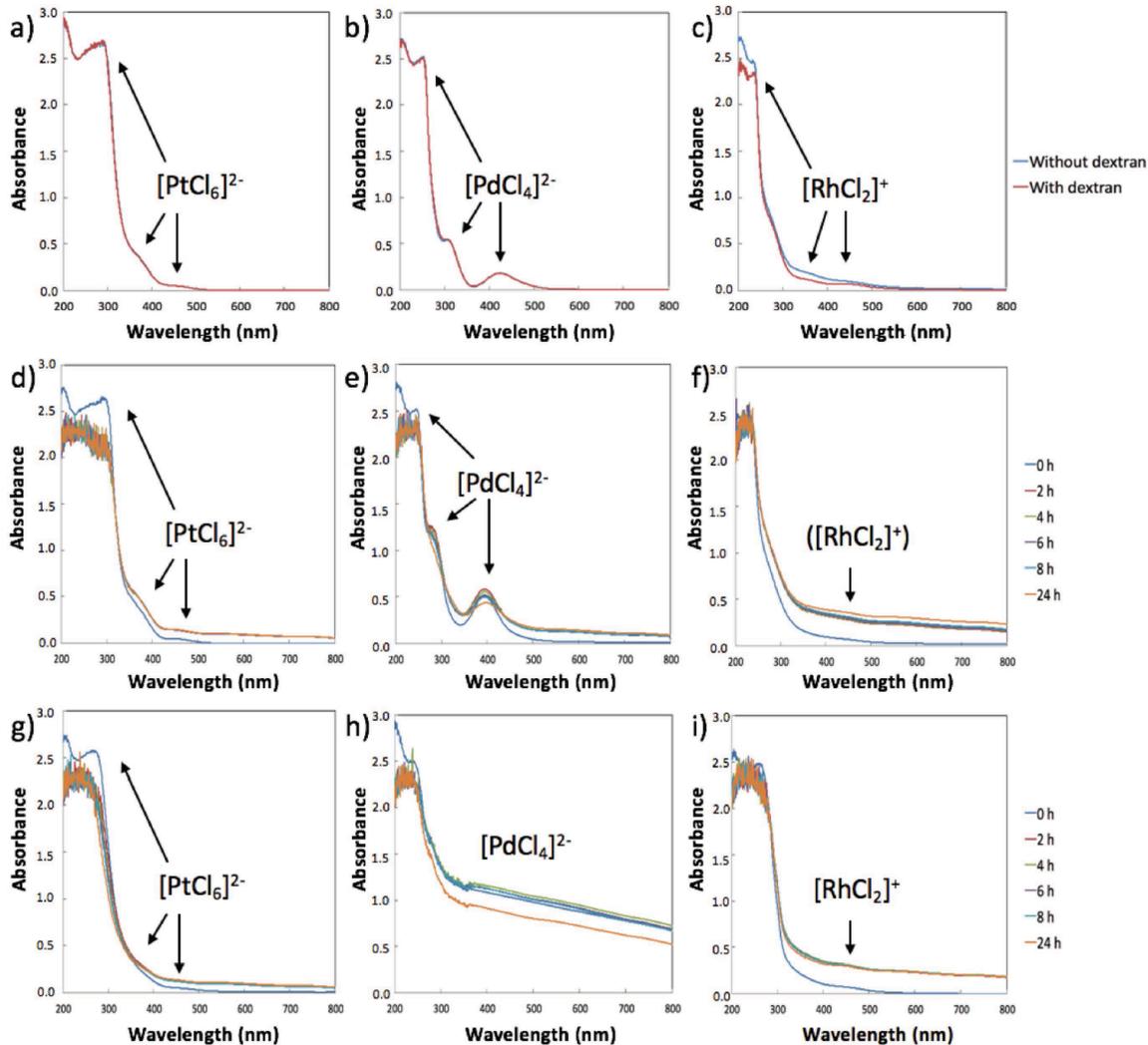


Figure 3.4. Ex situ UV-vis measurements for a) platinum chloride, b) palladium chloride, and c) rhodium chloride precursor solution. The different signatures corresponding to the chloride ions are indicated by arrows. After plasma treatment, the solutions were monitored at time points from $t = 2$ h. d-f) The UV-vis spectra acquired from the argon plasma-treated solutions. g-i) The spectra acquired from hydrogen plasma-treated solutions. For all products, a strong increase of absorbance was noted after plasma treatment, as well as a general decrease in the peaks and shoulders associated with the PGM ions. The efficiency of hydrogen plasma to fully reduce palladium chloride ions is clearly evidenced in panel (h).

3.4.4 Size Measurements (DLS, TEM)

After 30 min of synthesis, the treated solutions were sampled and the hydrodynamic diameter of the nanoparticles was measured in DLS. Many samples did not reach a polydispersity index less than 0.2 ($PDI < 0.2$), which is often considered as a criterion for colloidal stability. Palladium nanoparticles synthesized by hydrogen plasma, for instance, showed a very strong colloidal stability, with and without dextran as a surfactant (**Figure 3.5**). However, dextran-Pd colloids appeared much coarser. Both systems were still very stable 24 h after synthesis (Figure 3.5b), with the presence of peaks at 100 and 70 nm for Pd NPs with and without dextran, respectively.

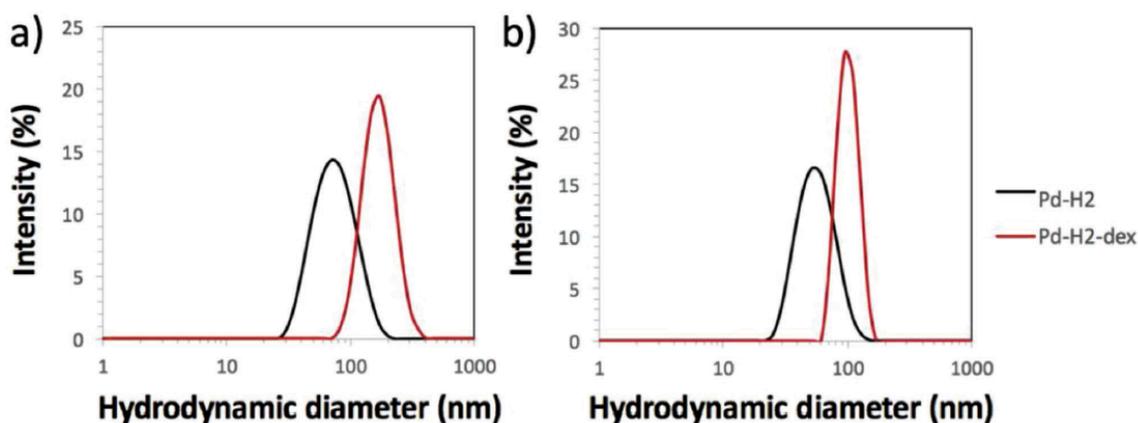


Figure 3.5. DLS spectra in intensity of Pd NPs suspensions for hydrogen plasma with and without dextran a) immediately after synthesis, and b) 24 h after synthesis. Both these samples showed a polydispersity index inferior to 0.2, which is characteristic of stable colloids.

In all the other samples, the presence of large aggregates either generated by dextran or by the interaction of plasma with the polymers from the reactor's wall did not allow valid DLS measurements. Therefore, a comprehensive evaluation of the particle size distribution on all the samples was performed by transmission electron microscopy.

The plasma-treated platinum ion solutions showed a very clear dispersion of very fine Pt-containing particles (**Figure 3.6**). The mean size of the nanoparticles was included in the range 2.7–3.9 nm. Although the distributions obtained are unimodal, the maximum peak is

deviated toward the smallest sizes of NPs. Platinum nanoparticles synthesized with a hydrogen plasma, but without dextran, showed results similar to Figure 3.6a,b.

Palladium nanoparticles were also generated by the plasma treatment, as shown in **Figure 3.7**. A very dense packing of Pd nanoparticles were found in all samples, with dextran-containing solutions showing the smallest size of nanoparticles (3.8 and 4.3 nm diameter nanoparticles for argon and hydrogen plasma-treated solutions, respectively).

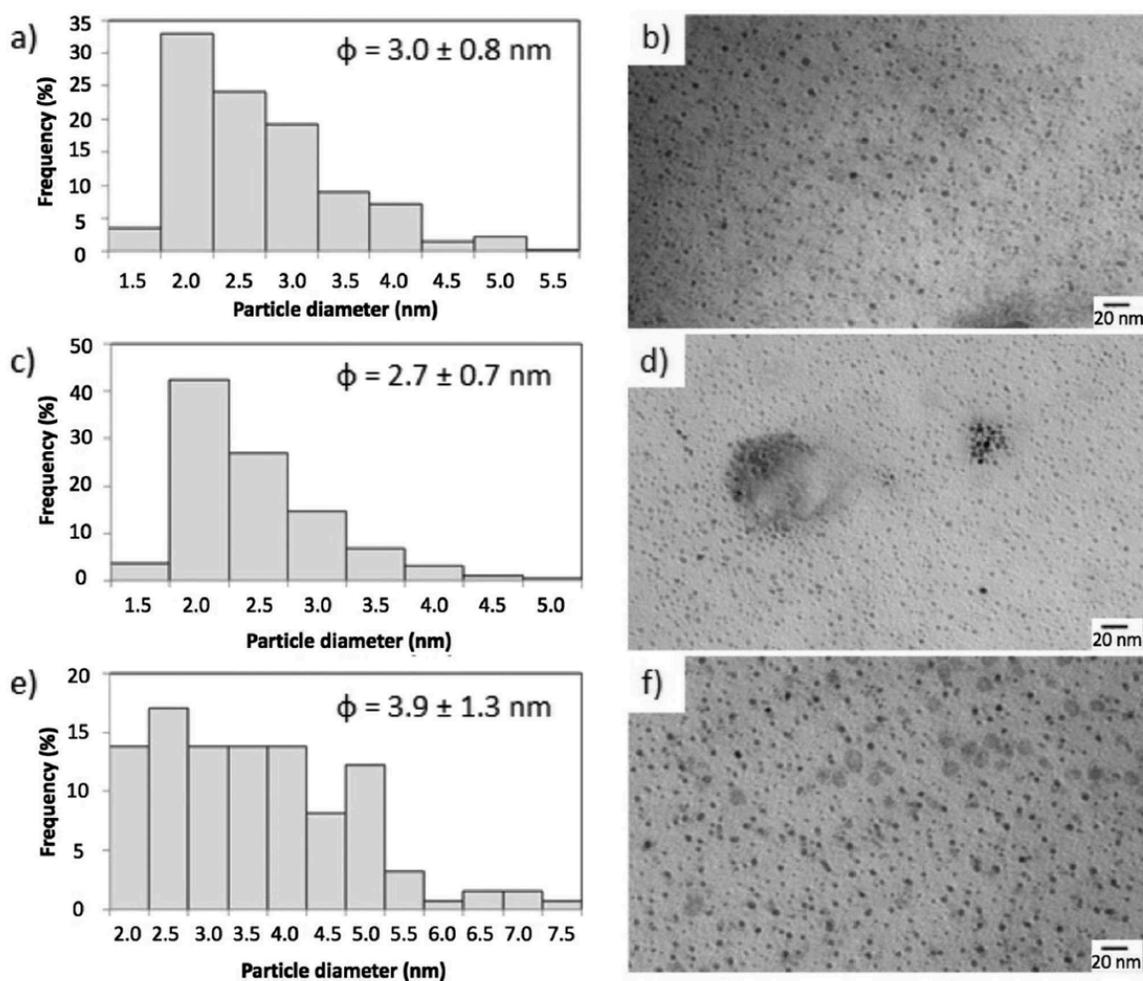


Figure 3.6. TEM results (80 keV, 180 kX) for Pt NPs: a,b) Pt-argon without dextran; c,d) Pt-argon with dextran; e,f) Pt-H₂ with dextran.

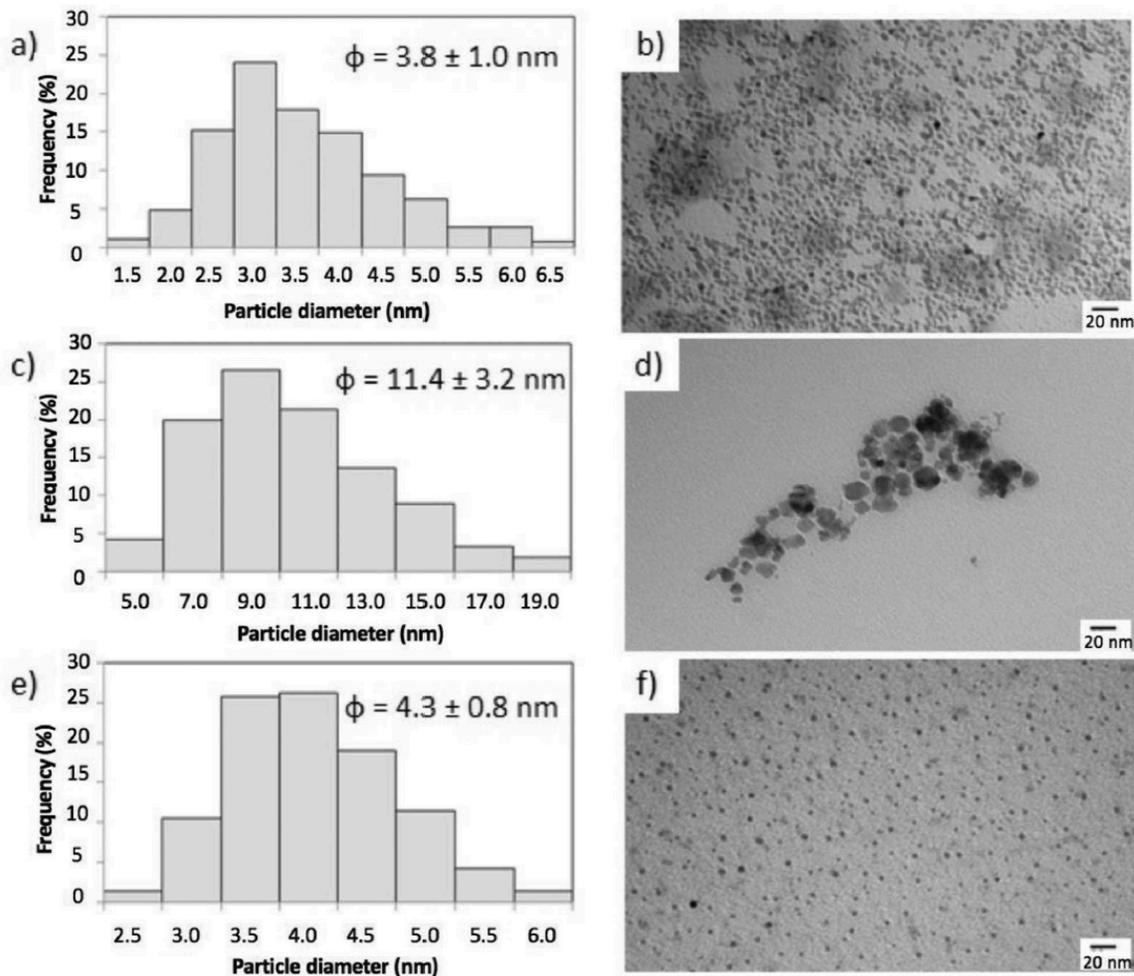


Figure 3.7. TEM results (80 keV, 180 kX) for Pd NPs: a,b) Pd-argon with dextran; c,d) Pd-H₂ without dextran; e,f) Pd-H₂ with dextran.

The hydrogen plasma-treated palladium ion solutions (Figure 3.7d) showed the presence of larger nanoparticles, including clusters of Pd NPs. Without the presence of dextran, Pd nanoparticles are subject to coarsening and coalescence. Palladium nanoparticles synthesized with an argon plasma, but without dextran, showed results similar to Figure 3.7a,b. In all cases, the palladium NPs observed in TEM do not appear clustered. This seems to indicate that the presence of large-sized particles showed in the DLS results could be attributed to the presence of contamination fragments produced by the interaction of plasma with the reactor walls, and not because of the presence of coarse Pd-containing microsized particles.

For plasma-treated rhodium solutions, the majority of conditions resulted in the presence of rather coarse nano and microparticles (**Figure 3.8a**). The Rh-Ar without dextran sample showed dendrite-like groupings of NPs of several hundreds of nm (Figure 3.8a). Only the Rh-H₂ sample with dextran resulted in a very fine particle size distribution (4.7 ± 1.0 nm). Hence for rhodium, the presence of a surfactant such as dextran seems essential for the synthesis of stable colloids.

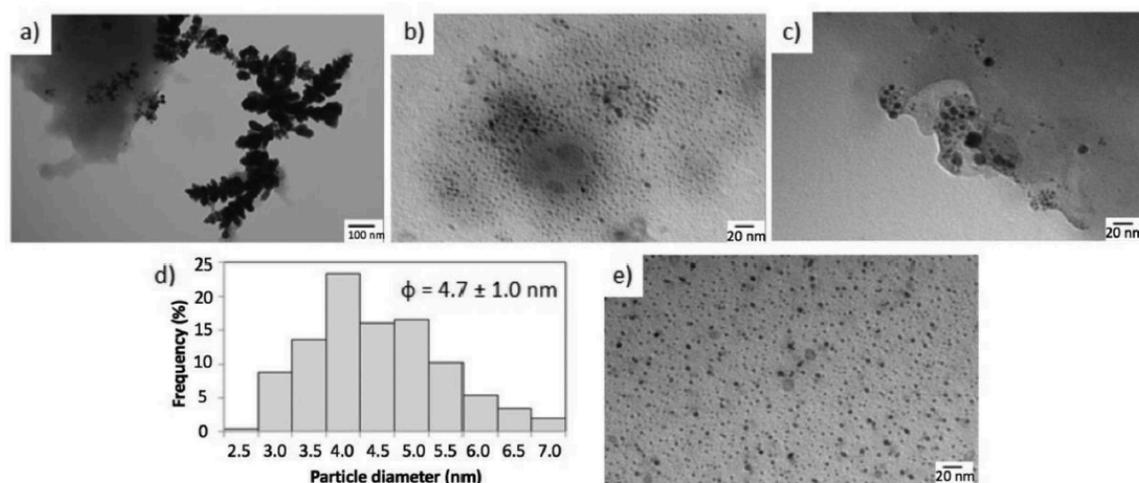


Figure 3.8. TEM results for Rh NPs: a) Rh-argon without dextran (49 kX); b) Rh-argon with dextran (180 kX); c) Rh-H₂ without dextran (180 kX); d,e) Rh-H₂ with dextran (180 kX).

Finally, the colloidal stability of the samples was measured after 24 h of synthesis. Pt and Pd-containing samples synthesized with argon, as well as all Rh-synthesized samples (both plasmas), appeared to have precipitated after 24 h at room temperature. Overall, the suspensions synthesized from Pd ions with the hydrogen plasma produced fine nanoparticles with stable DLS results after 24 h of aging and with a polydispersity index inferior to 0.2. The presence of dextran appears to slightly increase the hydrodynamic diameter of palladium NPs synthesized by H₂ plasma (30 nm without dextran compared to 100 nm with dextran for number measurements of DLS results). The presence of dextran does not seem to significantly influence the hydrodynamic size of the Pd NPs, compared to nanoparticles synthesized from Pt and Rh. All rhodium-synthesized colloidal suspensions were unstable after 24 h of aging, which is possibly related to the presence of large agglomerates (e.g., Figure 3.8a). Overall, the results of this study point to strong differences in the kinetics of

nanoparticle nucleation and growth occurring during plasma electrochemistry, between the different PGM ions solubilized in water before plasma treatment.

Different mechanisms are responsible for the nucleation of metal NPs during plasma treatment of aqueous solutions. A comprehensive description of the complex physicochemical reactions occurring at the surface of plasma-treated water, as well as in the volume of the fluid, can be found in several articles and reviews.[83, 115, 116] The electrical discharges in water produce chemically active species, such as hydrogen, hydrogen peroxide, ozone, oxygen, hydroxyl/hydrogen/oxygen radicals, and photons as UV radiation, which dissociate molecules at a high efficiency.[83, 115-117] Recent studies have pointed that the hydrogen radicals in particular, could act as efficient metal ion reduction agents.[100, 118, 119] Hydrogen radicals are generated either by the plasma from water vapor or in solution by the reduction of H^+ or UV photolysis.

In addition to this, plasma in contact with liquid water invariably leads to the interaction of electrons directly with liquid water. Upon entry into water, the electron rapidly thermalizes via elastic and inelastic collisional processes and is ultimately “solvated.”[115, 120-123] Solvation is a process by which an electron is captured in a potential well formed by clusters of water molecules. The electron resides essentially in a “cage” formed by hydrogen-bonded water molecules. At the surface of the water, binding is incomplete and thus the potential well depth is shallower. The solvation process, which occurs on a ps time scale, in part, prevents the development of an avalanche in liquid water. The injected electron quickly thermalizes and forms a solvation complex that leads to the decomposition of water molecules. Although the physics of solvated electrons is still not well understood, it can be assumed that these species and the number of reactive products generated by the decomposition of water, have an important influence in the nanoparticle nucleation process.

Overall, the formation of PGM NPs during plasma treatment of aqueous solutions is attributed to a cascade of reactions involving electrons and a variety of chemical species created by plasma–liquid interactions. Investigation of these interactions by several means such as optical spectroscopy will be performed as a pursuant of this work.

It would be rather difficult at this step to perform a precise comparative cost analysis between electrowinning, one of the most widely used technique in platinum group metal recovery, and the plasma technology described in this work. A scale up of the plasma reactor would be necessary, in order to perform a precise assessment of energy and gas consumption normalized per kg of PGM recovered. Nonetheless, it is possible to perform an estimation based on the extrapolation of conventional parameters for electrowinning on the one side, and on the parameters used with the plasma reactor described in the present study on the other side. First of all, electrowinning cells used for gold and PGM recovery typically operate at 1.8 V and 150–200 A.[58] In dilute Au solutions (e.g., 5 mg L⁻¹ Au), the electrical energy consumption of such cells has been estimated at 112 kWh kg⁻¹ Au, for treatment times of several hours.[124] In the present study, the energy consumption to recover 1 × 10⁻³ M of platinum group metals (3.32 mg Pt) contained in a recirculated volume of 17 mL, using a 30 min treatment, was 20 Wh (40 W/0.5 h). Therefore, based on these data and at these nonoptimized conditions (in terms of low PGM concentration, rather long treatment time, and several recirculation cycles), one can assume that the plasma treatment would necessitate an energy consumption of about 12 000 kWh kg⁻¹ Pt. These figures appear much higher than the typical energy consumption of electrowinning. However, one of the significant advantages of the plasma treatment is rapidity: minutes only in the case of plasma; several hours for electrowinning. This significant advantage should be taken into account for considering where, in the complex PGM recovery and refining process, plasma technology could find its most promising niche. Electrowinning requires large volumes of acids and other toxic chemicals, which must be treated and disposed at significant costs. Overall, the comparisons are not straightforward.

However, plasma technology could make a breakthrough in PGM recovery, provided the following general conditions are reached: (1) a preconcentration step should be performed in the feed solutions, in order to reach PGM concentrations in the order of 10 × 10⁻³ M (e.g., 33 mg/17 mL) - this would increase the efficiency of plasma recovery; (2) the number of circulation cycles should be optimized in order to treat a larger volume of fluid per minute; and (3) shorter treatment times should be performed (e.g., 10 min (1/3 treatment time), as suggested by our in situ UV–vis measurements) without compromising nanoparticle

nucleation. Should these conditions be reached, the electrical energy consumption could be drastically decreased down to figures close to 400 kWh kg⁻¹ (12 000 kWh kg⁻¹ / (10 × 1/3) = 400 kWh kg⁻¹). This number is much closer to that reported for conventional electrowinning. Both electrowinning and plasma extraction make use of different consumables, they are associated with distinct equipment in terms of size and costs, and they operate in very different time regimes (minutes for plasma treatment; hours for electrowinning). A comparative assessment of costs must be performed on a process case basis, and for the variety of variables specific to each industrial producer and process. These comparative assessments will have to be performed and taken into account in the economic predictions for an optimal transfer of plasma technologies to the PGM industry.

3.5 Conclusion

Nanoparticles of platinum, palladium, and rhodium can be efficiently synthesized by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Very few synthesis and purification steps are necessary to retrieve more than half of the PGM ions contained in 1 × 10⁻³ M waste solutions, and up to 99.2% in the case of palladium treated with hydrogen plasma. Indications of nanoparticle nucleation can be revealed in situ by UV–visible spectroscopy, and the decrease of UV–vis peaks related to PGM ions can be tracked to monitor the consumption of such ions upon nucleation of nanoparticles. Overall, the reduction yield of metal ions was very high for palladium (99.20%), high for rhodium (75.05%), and moderate for platinum (51.44%). The DBD-based recovery method for PGM proves to be a quick and efficient way to extract PGM ions from aqueous solution without the use of surfactant. Addition of dextran to the precursor solution has a stabilizing effect on nanoparticle growth; however, no general correlation was found between the presence of dextran and the ion reduction efficiency. The rapidity and efficiency of this PGM recovery technique from water effluents open new possibilities for the development of new ways to extract and to recycle PGM ions from wastewater. Finally, the very fine surfactant-free nanoparticles generated by this technique could be of interest for the automotive catalyst industry, as Pd, Pt, and Rh are the three most widely used metals for this specific application.

3.6 Experimental Section

Chemicals and Precursor Solutions: Chloroplatinic acid (H_2PtCl_6 , Sigma-Aldrich, 38% Pt basis) was dissolved in nanopure water (20 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). The solution was then vortexed for 10 s. The final concentration of platinum was 1×10^{-3} M.

Palladium (II) chloride (PdCl_2 , Sigma-Aldrich, 99% purity) was used for the synthesis of Pd NPs. HCl (40 μL , Ward's Science, 12 M, 37%) were used to dissolve the PdCl_2 salt. The solution was then vortexed for 10 s and diluted in nanopure water (100 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). The precursor solution was stirred at room temperature (300 RPM) for 24 h. The final concentration of palladium was 1×10^{-3} M.

Rhodium (III) chloride (RhCl_3 , Sigma-Aldrich, 98% purity) was used for the synthesis of Rh NPs. HCl (20 μL , Ward's Science, 12 M, 37%) was used to dissolve the RhCl_3 salt. The solution was then vortexed for 10 s, and diluted in nanopure water (80 mL, Barnstead, 18.2 M Ω). The precursor solution was boiled on a heating and stirring plate while maintaining 400 RPM stirring until complete dissolution of the solid. The solution was then completed to 100 mL with nanopure water (Barnstead, 18.2 M Ω) and vortexed for 10 s. The final concentration of rhodium was 1×10^{-3} M.

For experiments with dextran as a surfactant, dextran (Carbomer Inc., M.W. = 5000, clinical purity, USA) was added to each precursor solution (20 mL) to obtain a final concentration of 1×10^{-3} M. The solutions were kept in 50 mL centrifuge tubes at room temperature and were prepared shortly before use. They were vortexed 10 s before plasma treatment.

Plasma Synthesis of PGM NPs: 17 mL of the solutions were plasma-treated for 30 min, using a recirculating loop. Argon and hydrogen plasmas were tested for each metal. The voltage and frequency used for the experiments were 15 kV peak-to-peak and 25 kHz, respectively. The power of the resulting plasma discharges was 40 W. The gas flow rate used for the syntheses was 100 mL min^{-1} , for both argon and hydrogen. The flow rate of the

external pump was minimal (0.5 mL s^{-1}) during the tests. A description of the bench-top plasma system used for this experiment can be found in ref. [19].

In Situ Optical Spectrometric Characterization of Liquid during Plasma Treatment: A UV–vis spectrometer (HR4000CG-UV-NIR, Ocean Optics) acquired the absorbance of NPs solutions during the plasma syntheses. The light source used an optical fiber (AvaLight-DH-S-BAL., deuterium and halogen lamp) and allowed a stable acquisition between 400 and 900 nm. The solutions circulated in a closed circuit and their absorbance was measured as they flowed through a quartz cell (Spectrosil Quartz, Starna Cells) located at the outlet of the plasma reactor. An absorbance spectrum was acquired every 5 s for the duration of the 30 min syntheses. The SpectraSuite software was used for the acquisition of absorbance spectra.

Before and immediately after plasma syntheses, precursor and PGM NPs solutions (1 mL) were put in a quartz cell (10 mm path length) for UV–vis absorbance spectrum measurements (200–800 nm, 0.2 nm resolution, UV-1601, Shimadzu). The nanoparticle nucleation and ripening of the suspensions was monitored 2, 4, 6, 8, and 24 h after the syntheses, in order to follow the increase of colloidal concentration.

Separation of NPs from Unreacted Ions and Surfactants: Immediately after plasma synthesis, part of the PGM suspensions (5 mL) was centrifuged through filters (30 kDa pores, Amicon Ultra-15, Merck Millipore Ltd.) at 1000 g for 10 min to purify the NPs from the unreacted residual PGM ions in solution and excess dextran. Nanopure water (5 mL, Barnstead, 18.2 M Ω) was added to the filtrate, and a second centrifugation through filters was conducted at 1000 g for 10 min. Three times, nanopure water (1 mL, Barnstead, 18.2 M Ω) was added to the filter in order to resuspend the nanoparticles by pipetting. 1 mL of the supernatant and 1 mL of the filtrate were pipetted into 5 mL plastic tubes prior to their digestion for elemental analysis.

Elemental Analysis: The efficiency of PGM NPs synthesis was assessed by elementary analysis based on atomic emission spectroscopy. For this, the fraction of unreacted ions (flowing through the centrifuge-filter), as well as the NP solution (remaining

in the filter) were both digested with aqua regia and hydrogen peroxide (30%, Sigma-Aldrich) at 115 °C. The digested samples were analyzed by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES 4100, improved flame and interface at 4200 configuration).

Size Measurements (DLS, TEM): PGM NPs solution (40 µL) were pipetted into polystyrene microcuvettes to measure the hydrodynamic diameters of the NPs immediately after the synthesis, then after 2, 4, 6, 8, and 24 h of aging (Malvern Zetasizer Nano series, 173°, 25 °C). The refractive indices for platinum, palladium, and rhodium were set to 4.500, 1.800, and 2.140, respectively. Only results with a PdI inferior to 0.2 were considered valid for DLS. For TEM, PGM NPs solutions (10 µL, obtained from the separation of the NPs from the ions/surfactants present in solution) were diluted in nanopure water (90 µL) immediately after the syntheses. 5 µL of diluted solution were deposited on a carbon-coated copper TEM grid (300 mesh, Electron Microscopy Sciences), and imaged by TEM (120.0 kV, FEI Tecnai G2 Spirit BioTwin, LaB₆ thermo-ionic filament). The grids were dried under a hood at room temperature. The ImageJ software was used to analyze the average diameter of the nanoparticles. Size distributions were obtained from the numerical measurement of at least 300 NPs per sample located on three different quadrants of the grids.

Chapitre 4 – Article 2

Recovery of Noble Metal Elements from Effluents of the Semiconductor Industry as Nanoparticles, by Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Treatment

Jean-François Sauvageau,^{abc} and Marc-André Fortin^{abc*}

^a Axe médecine régénératrice, Centre hospitalier universitaire (CHU) de Québec, 10 rue de l'Espinau, Québec, G1L 3L5, Canada.

^b Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

^c Centre de recherche sur les matériaux avancés (CERMA), Université Laval, Québec, G1V 0A6, Canada.

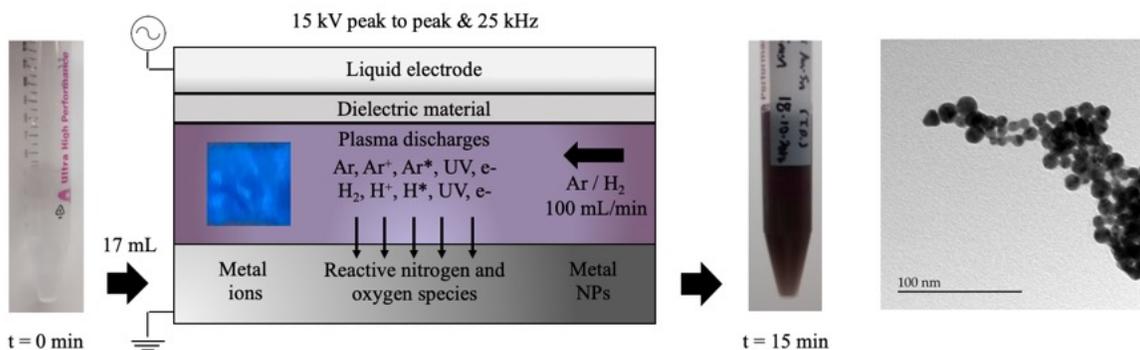


Figure 4.1. Résumé graphique de l'article 2.

Ce manuscrit a été soumis le 20 mars 2020.

4.1 Résumé

La fabrication de produits semi-conducteurs par l'industrie microélectronique nécessite le dépôt de couches minces de métaux nobles (e.g. Au-Sn et Pd) au moyen de procédés impliquant des solutions électrolytiques contenant des ions métalliques (e.g. électrodéposition et placage autocatalytique). Après plusieurs cycles, les solutions de placage diminuent de concentration et doivent être remplacées, ce qui génère de grands volumes de solutions contenant des métaux précieux. Les métaux (Au et Pd) sont généralement récupérés par électrodéposition, un procédé lent et discontinu, ou par l'utilisation de molécules toxiques (e.g. cyanures). Cette étude démontre la possibilité d'utiliser une technologie plasma atmosphérique pour récupérer l'Au et le Pd contenu dans ces solutions, ce qui permet une extraction plus rapide et moins dommageable pour l'environnement. Des décharges plasmas sont générées à la surface des solutions, provoquant la précipitation des ions sous forme de nanoparticules. Le traitement (quelques minutes seulement) permet de récupérer > 95% d'or et > 60% de palladium. Le procédé sépare l'Au (NPs) des ions Sn (restent en solution), tel que confirmé par l'analyse élémentaire et en XPS. Les distributions de taille des nanoparticules récupérées grâce au processus suggèrent que les nanoparticules telles que synthétisées pourraient représenter des produits à valeur ajoutée (e.g. industrie des catalyseurs). Globalement, l'utilisation de la technologie plasma pourrait amener plusieurs possibilités pour le recyclage des métaux contenus dans les solutions rejetées par l'industrie des semi-conducteurs.

4.2 Abstract

The fabrication of semiconductor products for the microelectronic industry requires the deposition of thin noble metal layers (e.g. Au-Sn and Pd) by means of processes involving fluid baths that contain metal ions (e.g. electrowinning and electroless plating). After several cycles, the plating solutions are used up and must be replaced, generating large volumes of discarded solutions containing precious metals. The metals (Au and Pd) are recovered either by electrowinning, a slow batch process, or by the use of toxic molecules (e.g. cyanides). This study demonstrates the possibility of using an atmospheric plasma technology to recover Au and Pd from these solutions, which provides a faster and greener process. Plasma discharges are generated at the surface of the solutions, causing ions to precipitate as nanoparticles. The treatment (few minutes only) allows the recovery of >95% gold, and >60% palladium. The process separates Au (NPs) from Sn ions (remaining in solution), as confirmed by elemental analysis and XPS. Particle size distributions of the nanoparticles recovered through the process suggests that as-synthesized nanoparticles could integrate value-added products (e.g. catalyst industry). Overall, the use of plasma technology could open several possibilities for the recycling of metals contained in solutions discarded from the semiconductor industry.

4.3 Introduction

The fabrication of several semiconductor products in the electronic industry requires the deposition of a variety of metal layers on flat semiconductor surfaces.[125] This is usually achieved by means of precisely tuned electrochemical-based processes. Among the most frequent metal thin films deposited onto semiconductor surfaces, figure Au, Au-Sn alloys, as well as Pd.[54, 125] As several of the plated metals are noble and costly, the electrodeposition (or electroless) processes must be efficient, with yields allowing the consumption of a large fraction of the noble elements dissolved in electrolyte solutions. Both electroplating and electroless plating require electrolyte baths containing metal ions and other additives.[53, 126] Metal ions are reduced onto the surface of a substrate either by the application of an electric current (electroplating) or, for electroless plating, by the use of reducing agents contained in the electrolyte baths (e.g. hydrazine, hypophosphite, benzyl alcohol).[125-127] Electroless plating does not require electric current to reduce the metal ions; therefore, electroless plating allows the fabrication of isolated metal patterns on insulating substrates.[125, 128] On the other hand, electroless plating is associated with a more complex control over the composition of the electrolyte baths and with higher operation costs compared to electroplating.[128, 129]

In both processes, the electrolyte solutions must be frequently refreshed. First, the concentration in noble metal ions must remain above a certain threshold during the process. Then, the presence of parasite, poisoning or competitive chemical species in the electrochemical baths can affect the plating process.[128] In fact, large volumes of liquids containing noble metals and toxic chemical species such as cyanides, must be periodically discarded by the semiconductor industry.[125, 128, 130] Disposing of these large volumes of contaminated chemicals represents a real challenge for the industry. To recover the precious metal contents from the discarded solutions, the semiconductor industries mainly use electrowinning cells, which is a relatively slow batch process technology that is not very efficient at metal ion concentrations below 10 mM.[131] The foils or plates of recovered metals are usually contaminated by different metals in the baths, which requires further manipulations and separation processes. In addition to this, the electrolyte solutions must be

treated appropriately in order to attenuate their toxicity (e.g. elimination of cyanides). Thus high costs are associated to the disposal of electrolyte waste, and recycling the precious metals from these effluents is not straightforward.

This article describes a new process based on atmospheric plasma technology, allowing for the rapid extraction of precious metal ions from effluents discarded by the semiconductor industry. The process does not use toxic chemicals such as cyanides, and it is much more rapid than electrowinning (a few minutes only even with solutions containing less than 1 mM metal ions).[19, 92] In recent years, plasma technology has entered various application fields, such as water purification, surface treatments and nanoparticles synthesis (NPs).[7, 11, 12, 97, 100, 115, 132-135] Atmospheric-pressure plasma systems such as dielectric barrier discharge (DBD) reactors can treat relatively large surfaces of solids and liquids (up to tens of cm²).[19-21] Recent works including from our team have reported the use of plasmas to synthesize Au, Pd, Pt and Rh NPs from metal ion containing aqueous solutions, and more specifically with DBD plasma reactors.[19, 23-27, 29, 92] By comparison to the conventional techniques for noble metals extraction (e.g. cyanidation, electrowinning), plasma electrochemistry could enable the rapid recovery of metals without the need to use additives, surfactants or other potentially toxic compounds.[24, 29, 92]

In this study, electrolyte solutions typical of the electroless plating process in the semiconductor industry for Au-Sn and Pd platings, were processed with a DBD plasma reactor (argon and hydrogen plasma). The discarded solutions, typical of those discarded from the electroless plating batch processes for Au + Sn and Pd coatings, were collected when the concentration of noble metal ions was too low to pursue the electroless plating efficiently (9.4 – 12.7 mM). After plasma treatment, the electrolyte solutions contain NPs which are separated from the residual electrolyte by centrifugation. A mass balance assessment using elemental analysis is performed to measure the ion-to-NPs conversion yield. A physicochemical analysis study is performed with XPS to demonstrate the high metal contents of Au and Pd NPs generated by the process, as well as to identify the molecules and ions covering the surface of NPs. Finally, a particle size analysis completes the results of the study.

4.4 Results and Discussion

Electroless plating is a surface finish deposition process widely used in semiconductor packaging. It allows for the fabrication of isolated metal patterns on insulating substrates with precise control over the thickness and quality of the deposits.[128] A reducing agent in the electrolyte bath (e.g. sodium hypophosphite, hydrazine, etc.) enables the chemical reduction of metal ions on the substrates without the use of electrical energy.[125, 128, 136]

Two electrolytic solutions representative of the used-up fluids discarded after several cycles of the electroless plating process, were provided by an industrial partner. The first precursor solution (Au-Sn) had a gold concentration of 2.5 g L^{-1} (12.7 mM Au ; $\text{KAu}(\text{CN})_2$). It also contained tin (Sn ; 42.1 mM ; 5 g L^{-1}), potassium oxalate ($50 - 100 \text{ g L}^{-1}$), as well as ascorbic acid and hydroquinone as additives in minor concentration. The second precursor solution contained Pd (1 g L^{-1} ; 9.4 mM , in the form of palladium acetate; $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$), hypophosphite (a reducing agent; 15 g L^{-1}), thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, a stabilizer), and iodine (to accelerate the metal deposition). These solutions feature components and concentrations typically found in the plating processes used in the semiconductor industry.[125]

The plasma reactor used in this study features a dielectric barrier discharge (DBD).[19, 92] An AC voltage is applied between two quartz cells (48-Q-5, Spectrosil Quartz, Starna Cells) acting as cathodes and a solution containing metal ions acting as a liquid anode. The quartz cells contain cooling water, on which a sinusoidal voltage is applied. The cooling water acts as a liquid cathode and prevents overheating of the quartz cells. The cathodes and the anode are parallel, separated by a 3-mm gap and isolated from each other. A constant gas flow is introduced perpendicularly between the two electrodes. An electric field forms under the quartz cells, inducing the ionization of argon and hydrogen atoms. Thus, after the accumulation of charges at the underside of the quartz cells acting as the dielectric material, plasma microdischarges form by capacitive effect and are continuously annihilated.

The solution is first introduced in the reactor using a peristaltic pump and a silicone tubing system. All experiments in this study were performed in a closed circuit; the solutions were thus recirculated under the plasma discharges (11.25 cm²) about 2 times min⁻¹. The process flowchart of the plasma reactor can be found in **Figure 4.2**. Both electrolyte solutions were plasma-treated for 5, 10 and 15 min. NP nucleation and growth was rapidly revealed through a strong color change occurring in the silicone tubing. After plasma treatment, the solutions were recovered by pipetting and centrifuged to separate the synthesized NPs from the unreacted ions. A fraction of the NPs formed a coating on the walls of the plasma reactor, which was recovered with a cleaning solution of aqua regia for elemental analysis. The NPs pellet, the supernatant and the cleaning solution were collected to perform materials characterization (NPs size measurements, elemental analysis, etc.). This methodology is described in the Experimental section.

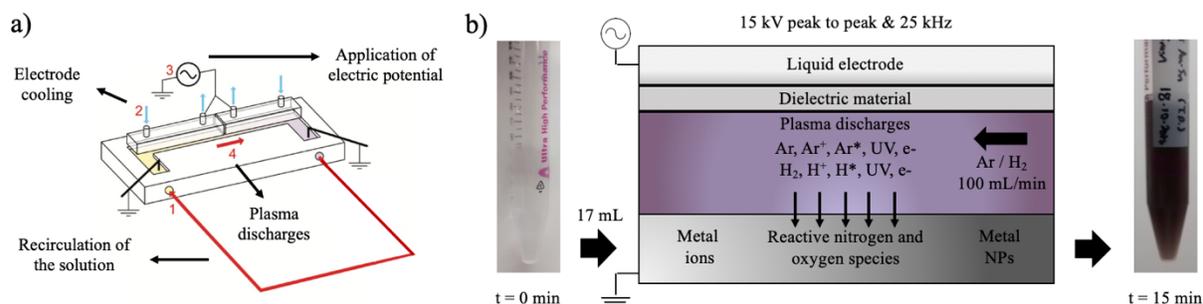


Figure 4.2. a) Overview of the plasma treatment section of the plasma reactor and b) cross-sectional view of the plasma treatment area.

4.4.1 Metal ion conversion and elemental analysis for mass balance assessment

The characteristics of the precursor solutions and the plasma-treated solutions, such as pH and color, can be found in **Table 4.1**. In all cases, the pH was stable at all times, regardless of the duration of the plasma treatment. This is in agreement with the nature of the buffer solutions (e.g. potassium oxalate in the Au + Sn solution). As depicted in **Figure 4.3**, a strong color change was observed for all plasma-treated solutions, from transparent to brown for the Au-Sn solutions, and from transparent to black for the Pd solutions. The quick color change of the solutions during plasma treatment was a good indication of a strong

conversion of Au and Pd from ions into NPs. No obvious difference was noted in opacity and color from $t = 5$ min to $t = 15$ min. Temperature increase in the fluids was inferior to $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in all experiments. The synthesized gold and palladium particles sedimented quickly after their synthesis, as confirmed by DLS measurements (Supporting information). This is expected for as-synthesized surfactant-free metal nanoparticles.

Table 4.1. pH and color of the solutions before and after plasma treatment.

Solution	Duration of plasma treatment [min]	Initial pH	Final pH	Initial color	Final color
Au-Sn	5	3.5	3.5	Transparent	Brown
	10	3.5	3.5	Transparent	Brown
	15	3.5	3.5	Transparent	Brown
Pd	5	8.0	8.0	Transparent	Black
	10	8.0	8.0	Transparent	Black
	15	8.0	8.0	Transparent	Black

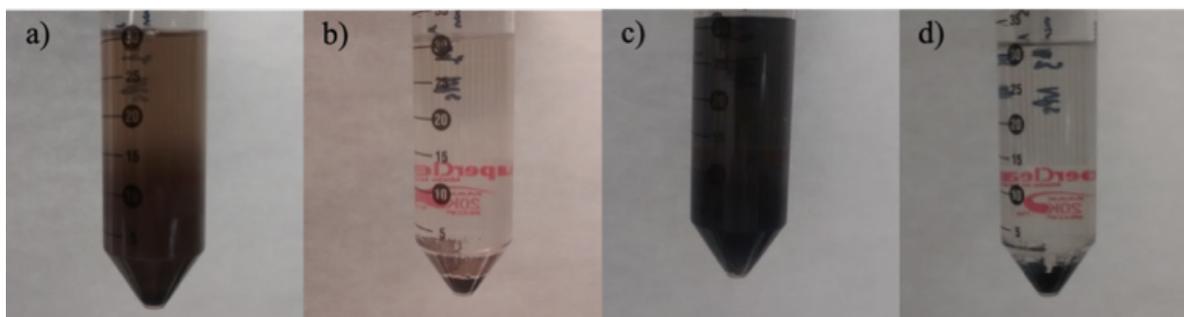


Figure 4.3. a) Au-Sn solution plasma-treated for 15 min, b) Au-Sn NPs solution after centrifugation, c) Pd solution plasma-treated for 15 min, d) Pd NPs solution after centrifugation.

4.4.2 Elemental Analysis (MP-AES)

A mass balance assessment for the elemental recovery of gold, tin and palladium ions in the form of NPs, was calculated from the MP-AES results. The mass of metal ions initially present in the precursor solutions was compared with the mass of NPs recovered in the NPs pellet obtained after centrifugation. The small fraction of NPs remaining on the walls of the plasma reactor was recuperated by aqua regia in the cleaning solution. The method used to

calculate the elemental recovery for gold, tin and palladium is summarized in **Figure 4.4**, whereas **Table 4.2** presents the results of the calculations performed from MP-AES data. Elemental recoveries for gold, tin and palladium can also be found in **Figure 4.5**. Gold was recovered in a percentage ranging between 95% and 100%, without significant differences between plasma treatment times (5, 10, 15 min). In fact, after only 5 min, more than 95% of the ionic gold in solution was already converted into NPs. The only difference between the three durations of plasma treatment was the decrease of the standard deviation, from 8.90% at 5 min, to 4.31% at 10 min, and to 2.35% at 15 min. No indication of a ripening process, or further conversion of Au ions into NPs after the end of plasma treatment, was found in the supernatant. Overall, these results demonstrate that plasma recovery is much more rapid than electrowinning for the recovery of Au from ionic solutions in the range 9 – 12 mM.

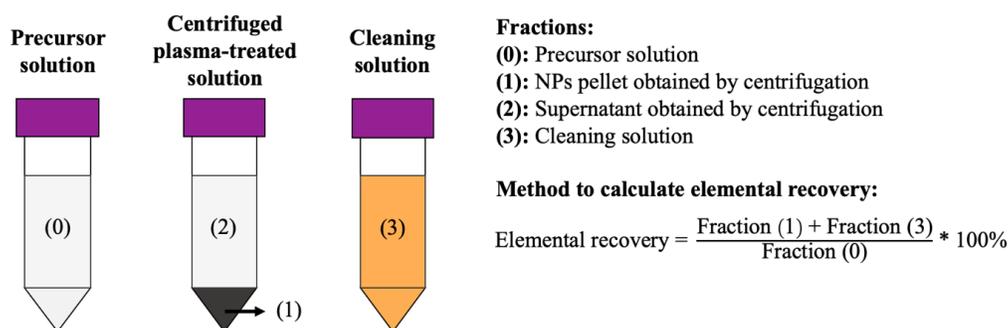


Figure 4.4. Calculation method for elemental recovery of gold, tin and palladium.

Table 4.2. Mass fractions of gold, tin and palladium, calculated from MP-AES results (n = 3 for each duration of plasma treatment).

Element	Duration of plasma treatment [min]	Mass of ions in precursor solution [mg]	Mean recovered mass in NPs pellet [mg]	Mean recovered mass in cleaning solution [mg]	Mean mass of residual ions in supernatant [mg]	Mean elemental recovery [%]		
Au	5	47.82	45.18	0.54	3.00	95.62	±	8.90
	10	47.82	47.87	0.97	1.36	102.12	±	4.31
	15	47.82	44.41	1.58	4.36	96.17	±	2.35
Sn	5	98.45	0.71	0.50	98.34	1.22	±	0.21
	10	98.45	0.90	0.61	98.32	1.54	±	0.13
	15	98.45	0.66	1.02	90.52	1.70	±	0.35
Pd	5	15.81	5.76	0.33	6.56	38.54	±	15.38
	10	15.81	3.84	0.97	4.90	31.00	±	11.37
	15	15.81	5.32	1.61	3.87	43.77	±	14.35

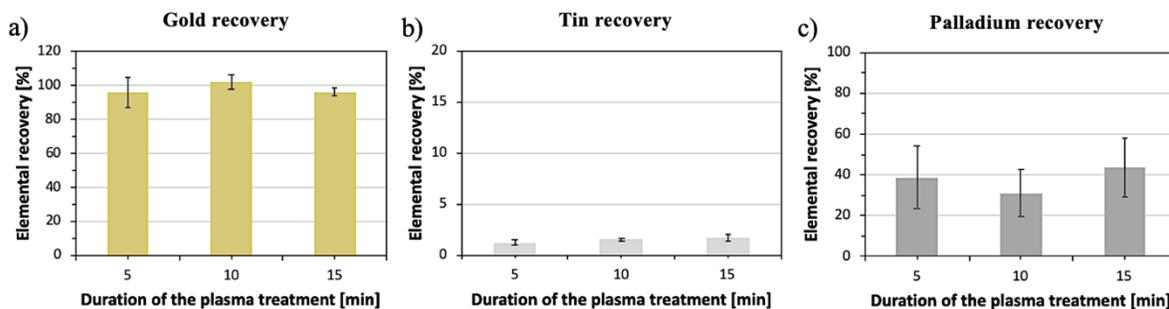


Figure 4.5. Elemental recovery of a) gold, b) tin and c) palladium for the plasma-treated solutions relative to the mass of ions contained in the precursor solutions, calculated from MP-AES results ($n = 3$ for each duration of plasma treatment).

Very small amounts of tin were recovered in the NP pellets ($< 2\%$) regardless of the duration of plasma treatment. Thus, ionic gold (Au) is reduced preferentially to tin (Sn) and this suggests the possibility of using plasma treatment as an alternative to cyanidation to selectively extract Au from ionic solutions containing both Au and Sn. Although the exact chemical mechanisms controlling the reduction of metal ions into NPs must be studied case by case (electrolyte dependent), it is assumed that the electrochemical potential of the metal ions plays a major role in the mechanism.[18, 27] The respective standard electrode potentials for the conversion of Sn^{2+} into Sn(s) , and for the conversion of Au(CN)_2^- into Au(s) are as follows [137]:



Although other chemical reactions are necessarily involved in the plasma process, and in particular through reactive oxygen and nitrogen species [15-18, 21, 101], the large difference between the standard electrode potentials for the two species must play a role in the very limited amount of Sn recuperated in the form of NPs. Overall, these results demonstrate for the first time that plasma electrochemistry can be used to selectively recuperate one metal ion from solutions containing many metal ion species. The fact that gold can be pre-concentrated by plasma electrochemistry could open possibilities for the

replacement by plasma processes of certain metal extraction procedures involving the use of highly toxic chemicals (e.g. cyanides).

For palladium, elemental recovery yields varied from 30% to 45%, with a relatively high standard deviation (10% - 15%). No significant difference of palladium recovery was found between the durations of plasma treatment. Nonetheless, palladium recovery reached 38% after 5 min of plasma treatment and can reach up to 60% for 15 min of plasma treatment. No further evidence of NP conversion was found after 15 minutes of plasma treatment, suggesting that a dynamic process takes place between Pd NPs synthesis and dissolution. This calls for further dedicated studies in order to achieve higher Pd conversion yields. For both gold and palladium, evidences point to a massive reduction of Au and Pd metal ions into NPs by a few minutes of plasma treatment only.

A good reconciliation of masses of metals contained in the NPs pellet, the supernatant, the cleaning solution and the precursor solutions was found for gold (< 10% variation) and tin (< 5% variation). However, data reconciliation for palladium proved to be more difficult (~ 30% variation). The standard deviation for elemental recovery of palladium (10% - 15%) is also much higher than for the elemental recovery of gold (2% - 10%) and tin (< 0.5%).

4.4.3 Physicochemical Analysis of Nanoparticles by XPS

For the Au NPs synthesized from Au+Sn solutions, XPS results reveal the presence of carbon (47.7 %), nitrogen (21.6 %), oxygen (9.1 %) and gold (21.5 %), and the absence of Sn and K (**Table 4.3**). The latter two were present in the precursor solution in the form of tin ions and potassium oxalate, and their absence confirms the selectivity of the plasma recovery process to certain types of metal ions, such as gold. **Table 4.4** presents the atomic percentages of each bands that were identified in high-resolution XPS for the synthesized NPs.[95] The corresponding high-resolution spectra are presented in **Figure 4.6** for both samples. In high resolution spectra (Table 4.4 and Figure 4.6), the main band of the Au_{4f7/2} peak is located at 84.37 eV (Au; 19.14 %) and a secondary band is located at 86.63 eV (Au

+ Sn; 2.36 %).[95] The secondary band could be attributed to the presence of an intermetallic between Au and Sn, despite the fact that Sn could not be detected in the survey spectra.[95] This small contribution is in agreement with the presence of 1.22 to 1.70 % of the initial amount of Sn in the precursor fluid, detected in MP-AES sediments for the Au NPs (Table 4.3).

The C1s peak evidenced for the Au NPs is divided into two bands, located at 284.76 eV (C-C, C-H; 44.12 %) and 287.14 eV (C-N, C-O-H; 3.61 %). The C-N bond could be attributed to a certain fraction of cyanide, a residue from the electroless plating solution. For oxygen, a single band constitutes the O1s peak at 532.07 eV (C-O, 9.13 %). The excess carbon (C-C bond) and oxygen (C-O bond) could be related to atmospheric contamination of the Au NPs, or to remaining additives originating from the plating solution (ascorbic acid: $C_6H_8O_6$, hydroquinone: $C_6H_8O_2$).

Although a fraction of the very significant nitrogen contribution could be related to the cyanide (CN^-) present in the precursor solutions, this peak cannot be attributed to aurocyanide complexes (e.g. $KAu(CN)_2$), since shifts on the $Au4f_{7/2}$ peak corresponding to the $Au(CN)_2^-$ ion would correspond to 84.9 – 85.2.[138] In addition to this, the nitrogen contribution can only be partly attributed to CN^- , as the total %C attributed to C-N and C-O-H bonds is not more than 3.61% in total. Because of the relatively small contribution of O (9.13% in total), nitrogen does not seem to be attributed either to nitrite (NO_2^-) and nitrate ions (NO_3^-) that could be generated as a result of degradation of the CN^- ions by the UV photons. The high levels of nitrogen apparently not associated to either C nor O, are most probably associated with the presence of ammonium ions commonly used for pH adjustment in gold-containing plating bath solutions (e.g. with ammonium hydroxide, NH_4OH).[125]

For the Pd NPs synthesized from Pd acetate solutions, the XPS results reveal the presence of carbon (40.4 %), nitrogen (7.5 %), oxygen (16.6 %), phosphorus (6.6 %), iodine (6.0 %), silicon (2.9 %) and palladium (20.1 %). Phosphorus comes from the reducing agent hypophosphite, nitrogen from thiourea (stabilizer). Iodine is an additive to the precursor solution to accelerate metal deposition, whereas silicon is for the bare substrate on which the Pd NPs are deposited. The absence of sodium from the XPS spectrum could indicate that

sodium hypophosphite (NaPO_2H_2), an additive used during the electroless plating process of Pd, was successfully discarded from the plasma-treated solution after centrifugation. However, the presence of phosphorus suggests that the sodium hypophosphite was degraded during plasma treatment, in the form of phosphate or phosphonate.

In high-resolution spectra (Table 4.4, Figure 4.6), the C1s peak is divided into two bands, located at 284.91 eV (C-C, C-H; 31.32 %) and 286.78 eV (C-N, C-O-H; 9.03 %; from atmospheric contamination and from acetate). Thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) could be responsible for the C-N contribution. For oxygen, three bands could be extracted from the O1s peak. They can be found at 531.80 eV (C-O, 9.48 %; mainly from atmospheric contamination and from acetate), 533.07 eV (N-O, 5.54 %; possibly from NO_2^- or NO_3^- ions generated during the plasma process) and 534.61 eV (SiO_2 , 1.55 %; from the base substrate). Finally, the single contribution for Pd corresponds to the synthesized Pd NPs, and no evidence of oxidation was found.

Overall, the results suggest that the purification procedure successfully removed some of the impurities originating from the electroless plating effluents, such as tin, potassium and sodium. However, further steps would be necessary in order to completely remove the remaining contaminants (e.g. cyanide, hypophosphite degradation product, iodine, etc.), although the absence of ligand at the surface of the synthesized NPs could make them useful for applications in the catalyst industry.[139, 140]

Table 4.3. Chemical composition of the Au and Pd NPs synthesized from the plating solutions, extracted from survey spectra obtained by XPS analyses.

Element	Atomic percentage [%]	
	Au NPs (n = 3)	Pd NPs (n = 1)
C	47.7 ± 4.0	40.4
N	21.6 ± 4.4	7.5
O	9.1 ± 1.0	16.6
Au	21.5 ± 0.8	0.0
Sn	0.0 ± 0.0	0.0
Pd	0.0 ± 0.0	20.1
K	0.0 ± 0.0	0.0
Si	0.0 ± 0.0	2.9
P	0.0 ± 0.0	6.6
I	0.0 ± 0.0	6.0

Table 4.4. Atomic percentages determined from high-resolution XPS, for the Au and Pd NPs synthesized by plasma treatment.

Sample	Peak	Binding energy [eV]	Bond	Area [%]	Atomic percentage [%]
Au NPs (n = 3)	C1s	284.76	C-C, C-H	92.32 ± 2.37	44.12 ± 4.75
		287.14	C-N, C-O-H	7.68 ± 2.37	3.61 ± 0.91
	O1s	532.07	C-O	100.00 ± 0.00	9.13 ± 1.02
	Au4f7/2	84.37	Au	95.55 ± 1.68	20.54 ± 0.72
		86.63	Au + Sn	4.45 ± 1.68	0.96 ± 0.03
	Pd NPs (n = 1)	C1s	284.91	C-C, C-H	77.62
286.78			C-N, C-O-H	22.38	9.03
O1s		531.80	C-O	57.19	9.48
		533.07	N-O	33.45	5.54
		534.61	SiO ₂	9.36	1.55
Pd3d5/2		335.63	Pd	100.00	20.10

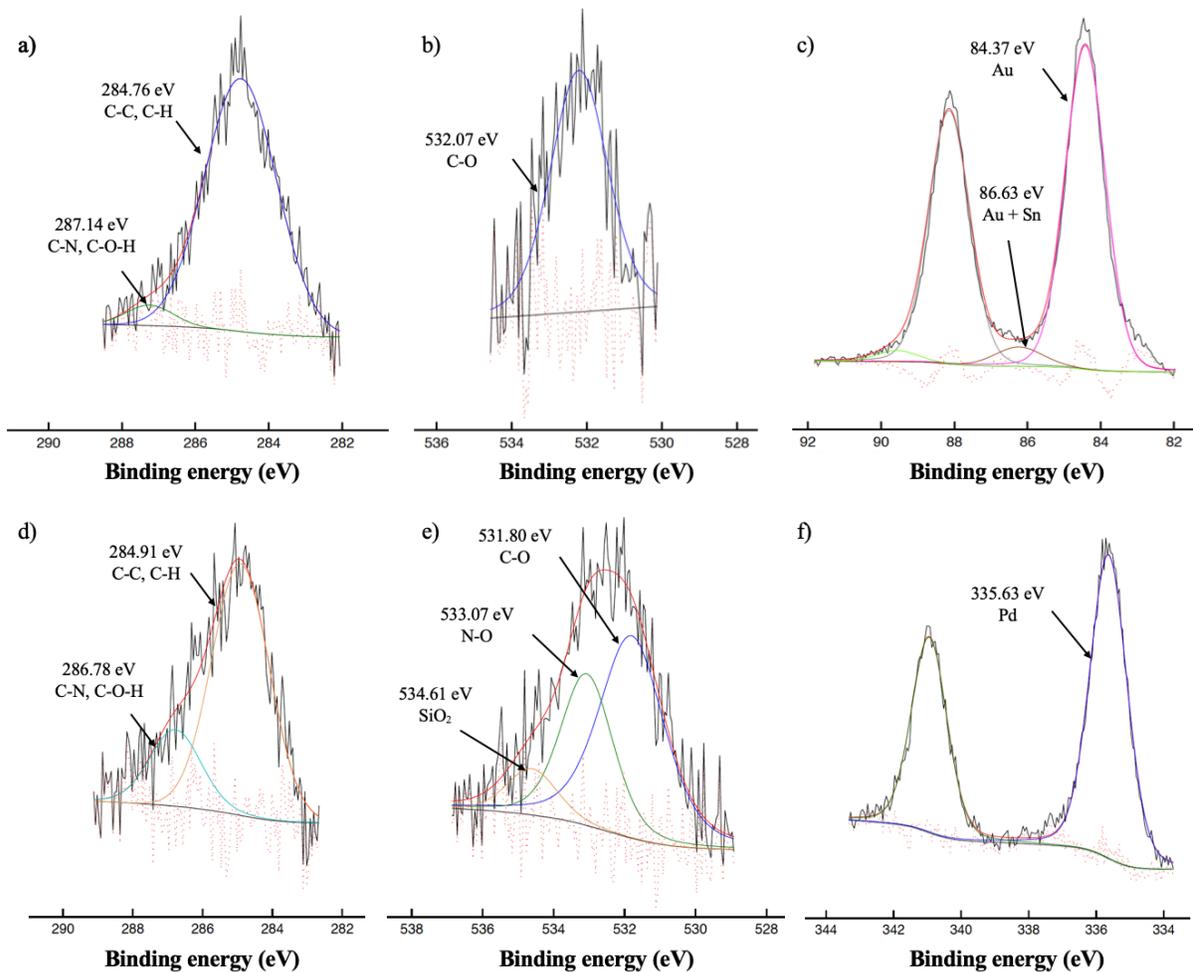


Figure 4.6. High-resolution XPS spectra: Au NPs: a) C1s, b) O1s and c) Au4f; Pd NPs: d) C1s, e) O1s, f) Pd3d.

4.4.4 Size Measurements (TEM, DLS)

Both types of NPs were analyzed by transmission electron microscopy (**Figure 4.7**). The TEM images (Figure 4.7 a, c) revealed a similar aspect for both types of NPs, spherical with some evidences of triangular forms. Nanoparticles were present in the form of large agglomerates, as expected for Pd and Au NPs in the absence of molecular surfactants. Isolated NPs were still observed for Au NPs, which could be due to strong electrostatic repulsion induced by the ammonium ions present at their surfaces. The mean diameter of the synthesized Au NPs was $14.8 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$. Unfortunately, strong agglomerations were found

on the Pd NPs TEM grids and therefore no size distribution could be performed with this product.

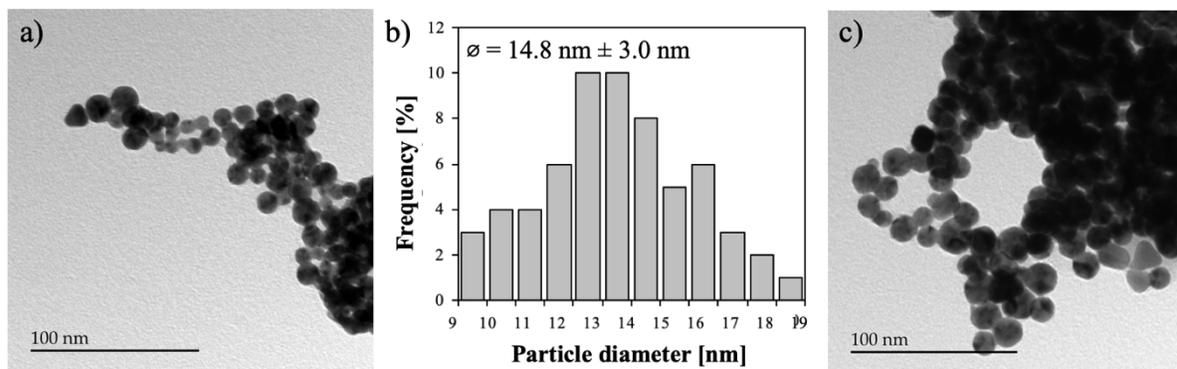


Figure 4.7. a) TEM image of Au NPs synthesized by a 5-min plasma-treatment, b) corresponding size distribution ($n = 300$ particles), and c) TEM image of Pd NPs synthesized by a 5-min plasma-treatment.

DLS measurements were performed on all solutions (see Supporting information), which further confirmed the strong agglomeration state of the NPs. All the samples showed a polydispersity index greater than 0.2 ($\text{PDI} > 0.2$), which indicates that the plasma-treated solutions are not colloidally stable. This is in good agreement with the quick sedimentation of the particles that was observed after recovering the solutions from the plasma reactor. In just a few minutes, most of the synthesized particles were already accumulated at the bottom of their container. Rapid agglomeration and efficient sedimentation would be an advantage for the rapid recovery of the synthesized particles through e.g. centrifugation.

During the plasma process, the nucleation and growth of metal ions to nanoparticles depends on numerous parameters, such as the area of the treated solution, the type of plasma used in the DBD, the power of the discharge, the duration of the treatment, the pH of the solution, the presence of impurities, and the nature of the reactive species induced in solution by application of the plasma discharges.[18, 102-104] Recent studies have reported that the metastable reactive oxygen and nitrogen species (ROS and RNS) produced by the interaction of plasma discharges with the treated aqueous solutions could also be involved in the reduction of metal ions to nanoparticles.[15-18, 21, 101] For instance, the generation of

reducing agents such as hydrogen peroxide (H_2O_2), hydrogen radicals and hydroxyl radicals has been associated with the nucleation of metal nanoparticles during plasma treatment of aqueous solutions.[100]

In 2016, the finished semiconductor products market was estimated at 327 billion US\$, and about 6% of this market involved the production of at least one electroless plating part.[53, 141, 142] On a yearly basis, this industry generates large volumes of discarded fluids that must be treated either by toxic cyanides (for Au recovery) or by using the long, relatively inefficient and largely non selective batch electrowinning process. Overall, the total metal content in the discarded solutions is estimated to 40 million US\$ per year.[53, 141, 142] Therefore the plasma treatment technology could find advantageous niche applications to accelerate the recovery process of precious metals contained in plating effluents, while keeping the process greener (e.g. without cyanides). Gold and palladium recovered by electrowinning and by cyanidation are usually converted in “dore” bars and sold at a fraction of the gold and palladium value content to precious metal refiners.[58] The present study indicates that Au and Pd NPs generated by the plasma process contain high elemental ratios in Au and Pd, respectively. Dore bars produced by sedimentation and melting of such NPs could be of much higher purity and thus reach higher market values compared to conventional dore bars produced through cyanidation and electrowinning.[58] In addition, the potential of these noble metal nanoparticles for catalytic applications, could be explored and this would turn the produced NPs into a high-value industrial product.

A comprehensive comparative cost analysis between plasma technology, electrowinning and cyanidation would be difficult to realize at this step, since the plasma reactor used in this study is for laboratory use only (i.e. not optimized for pilot plant production). Moreover, the consumables and the equipment involved in each process differ. However, the ratio between the energy consumption of the plasma reactor and the recovered mass of gold and palladium, can be quickly estimated for both the plasma process and electrowinning. By considering a scenario in which all noble metals in the fluid would be recovered by plasma process in not more than 5 minutes (operating at 40 W), the total energy consumption of the plasma reactor would be 3.33 Wh, for an electrical energy consumption

of 73 kWh/kg Au and 546 kWh/kg Pd produced, respectively. The electrical consumption ratio for electrowinning was estimated to 112 kWh/kg Au for dilute Au solutions (5 mg L^{-1} Au), and this for several hours of treatment.[124] The energy consumptions of both technologies would be in the same range, and possibly less expensive for plasma extraction, a much more rapid alternative to electrowinning. Plasma extraction does not require the use of cyanides, and the perspective of greener Au extraction processes is of considerable interest in the precious metal refining industry.[58]

4.5 Conclusion

This study demonstrates for the first time the possibility to extract precious metals (Au, Pd) from electrolyte baths used in the electroless plating process of the semiconductor industry, which produces very large volumes of discarded solutions on a yearly basis. An atmospheric plasma process reduces metal ions into Au and Pd NPs, which can be recovered by sedimentation and centrifugation. The process, much more rapid and efficient than electrowinning, was also found to be selective to the gold ions present in Au + Sn solutions. In fact, this study demonstrates for the first time the strong potential of plasma technology for the selective extraction of one precious metal ion (e.g. Au) from solutions that contain several metal ions species. The results suggest the possibility to replace cyanidation by plasma extraction process to enable the production of higher-purity and thus higher value dore bars that could be sold by the semiconductor foundries directly to precious metals refiners. The results from physicochemical and particle size analysis also suggests the possibility of integrating the as-synthesized NPs as a high-value product in e.g. catalysis technologies. Overall, the use of plasma technology could open several doors for new hydrometallurgy-based recycling processes in the semiconductor companies.

4.6 Experimental Section

Chemicals and precursor solutions: Two electrolytic solutions representative of the used-up fluids discarded after several cycles of the electroless plating process, were collected and provided by an industrial partner. The first precursor solution (Au-Sn) had a gold concentration of 2.5 g L^{-1} (12.7 mM Au ; $\text{KAu}(\text{CN})_2$). It also contained tin (Sn; 42.1 mM , 5 g

L⁻¹), potassium oxalate (50 – 100 g L⁻¹), as well as ascorbic acid and hydroquinone as additives in minor concentration. The second precursor solution contained Pd (1 g L⁻¹; 9.4 mM in the form of palladium acetate; Pd(O₂CCH₃)₂), hypophosphite (a reducing agent; 15 g L⁻¹), thiourea (CH₄N₂S, a stabilizer), and iodine (to accelerate the metal deposition). These solutions feature components and concentrations typically found in the plating processes used in the semiconductor industry.[125] Before insertion in the plasma process, the solutions were vortexed for 10 s.

Plasma treatment of Au+Sn and Pd-containing solutions: 17 mL of each electrolytic solution were plasma-treated for 5 min, 10 min and 15 min. All experiments were performed in triplicate. Plasmas were generated with a mix of Ar and H₂ (95% Ar: 99.9995%, Linde Canada; 5% H₂: 99.999%, Linde Canada). The voltage and frequency used for the experiments were 15 kV peak-to-peak and 25 kHz, respectively. The power of the resulting plasma discharges was 40 W. The gas flow rate used for the syntheses was 100 mL min⁻¹, for all experiments. To limit the formation of pulsations at the plasma-liquid interface, a peristaltic mini-pump was used to maintain the flow rate of solution at a minimum (0.5 mL s⁻¹). A detailed description of the plasma reactor that was used for this study can be found in previous works.[19, 92] The pH was measured at each step of the plasma-treatment process.

Separation of NPs from unreacted ions: Immediately after plasma treatment, the NPs suspensions were centrifuged at 5000 g for 10 min. The obtained supernatant contained the unreacted ions, while the pellet contained the NPs synthesized by plasma treatment. In previous studies performed at lower metal concentrations (1 mM Au)[19], we evidenced a ripening process taking place for at least 4 hours after end of the plasma treatment. No evidence of a ripening process taking place in the supernatant solution was measured by UV-vis in the present study, and therefore the supernatant was collected by pipetting in a separate 50-mL centrifuge tube.

Digestion procedure and elemental analysis (MP-AES) of plasma-treated solutions: The metal ion – to NPs conversion yield was measured through a mass-balance assessment atomic emission spectroscopy elemental analysis. The supernatant obtained after

centrifugation (mainly unreacted metal ions), as well as the NPs (pellet obtained after centrifugation) were separately digested in aqua regia (HCl: VWR, 37%; HNO₃: VWR, 70%; aqua regia: HCl/HNO₃ = 3/1) at 80 °C. The fraction of NPs that remained on the walls of the plasma reactor after collection of the solution by pipetting, was washed in aqua regia (20 mL, 80 °C), followed by rinsing in nanopure water (20 mL, Barnstead, 18.2 MΩ). This fluid fraction was collected and measured in elemental analysis (referred to as the cleaning solution). The digested samples were analyzed by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES 4100; improved flame and interface in the 4200 configuration). **Figure 4.8** summarizes the methodology that was used to prepare the samples for the mass-balance assessment by elemental analysis.

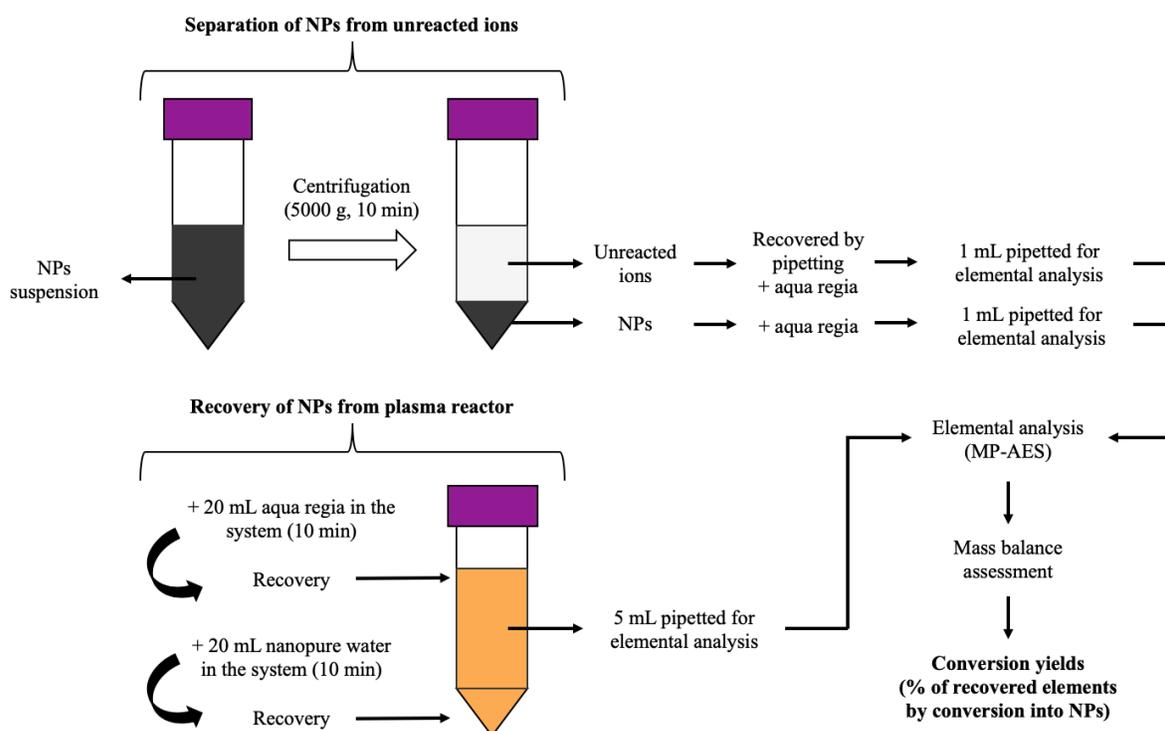


Figure 4.8. Metal recovery mass-balance assessment: schematic representation for the separation of synthesized nanoparticles from unreacted ions by centrifugation, followed by digestion with aqua regia prior to MP-AES analyses.

Cleaning of the plasma reactor between the syntheses: After each synthesis, a solution of NaOH (20 mL, Sigma-Aldrich, ACS reagent, $\geq 97\%$, pH = 12) was recirculated in the plasma reactor in order to neutralize the remaining traces of aqua regia, followed by a few liters of nanopure water (Barnstead, 18.2 MΩ) until neutral pH was reached.

Transmission electron microscopy measurements (TEM): After centrifugation of the plasma-treated solutions, the NPs pellet was sampled and nanopure water (2 mL, Barnstead, 18.2 M Ω) was added to the NPs. The NPs were dispersed in solution using an ultrasonic bath for 10 min. 5 μ L of the diluted solution were deposited on a carbon-coated copper TEM grid (300 mesh, Electron Microscopy Sciences), and imaged by TEM (120 kV, Jeol JEM-2100F, LaB₆ filament). After TEM studies, the ImageJ software was used to analyze the average diameter of the nanoparticles.

Dynamic light scattering measurements (DLS): Prior to separation of the NPs from the unreacted ions by centrifugation, 40 μ L of the plasma-treated solutions were pipetted into polystyrene micro-cuvettes to measure the hydrodynamic diameter of the synthesized NPs (Malvern Zetasizer Nano series, 173 °, 25 °C). The refractive indices of gold and palladium were set to 1.800 and 0.280, respectively.[137]

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): A small fraction of the NPs pellet obtained after centrifugation was collected and nanopure water (10 mL, Barnstead, 18.2 M Ω) was added to the NPs. The NPs were dispersed in solution using an ultrasonic bath for 10 min. The NPs suspensions were then purified three times by centrifugation (7000 RPM, 20 min), the supernatants containing the impurities, additives and remaining ions, were discarded. Silicon wafers were cleaned prior to sample preparation with TL1 solution (a mixture of nanopure water (120 mL, Barnstead, 18.2 M Ω), H₂O₂ (20 mL, Fluka Analytical, \geq 30 % (RT)), and NH₄OH (20 mL, ACS reagent, 28.0 - 30.0 % NH₃ basis)), followed by TL2 solution (a mixture of nanopure water (125 mL, Barnstead, 18.2 M Ω), H₂O₂ (25 mL, Fluka Analytical, \geq 30 % (RT)), and HCl (25 mL Anachemia, ACS reagent, 37 %)). The wafers were then quickly rinsed with nanopure water (Barnstead, 18.2 M Ω) and anhydrous ethanol, followed by drying with medical air. The samples were prepared with NPs (20 μ L) on these cleaned silicon wafers, and analyzed by XPS (PHI 5600-ci spectrometer, Physical Electronics USA). Survey scans were performed on three different regions of the silicon wafer for the sample obtained from the Au + Sn solution. However, a single survey scan was performed on the sample obtained from the Pd solution, due to a limited amount of product

on the silicon wafer. High-resolution XPS scans were performed for C1s, O1s, Au4f and Pd3d peaks. An aluminum X-ray source (1486.6 eV) was used for the analyses, which were performed at 200 W for survey spectra and 150 W for high resolution spectra. Both types of analyses were performed with a detection angle of 45° relative to the surface of the samples. Atomic percentages were assessed by the Multipack software using Gaussian-Lorentzian functions for curve fitting of the peaks, after adjustment of the main C1s peak to 285.0 eV.

4.7 Supporting Information

In addition to the TEM studies, DLS analyses were performed on both NPs suspensions in order to determine their hydrodynamic diameter. Immediately after completion of the plasma treatments, aliquots from the solutions were collected for DLS measurements. **Figure 4.9** shows the DLS spectra that were acquired for both types of NPs suspensions. The DLS results clearly show polydispersity and aggregation for both the Au NPs and Pd NP suspensions, which is expected since no surfactant was used in this study to provide either electrostatic or steric hindrance between the particles.

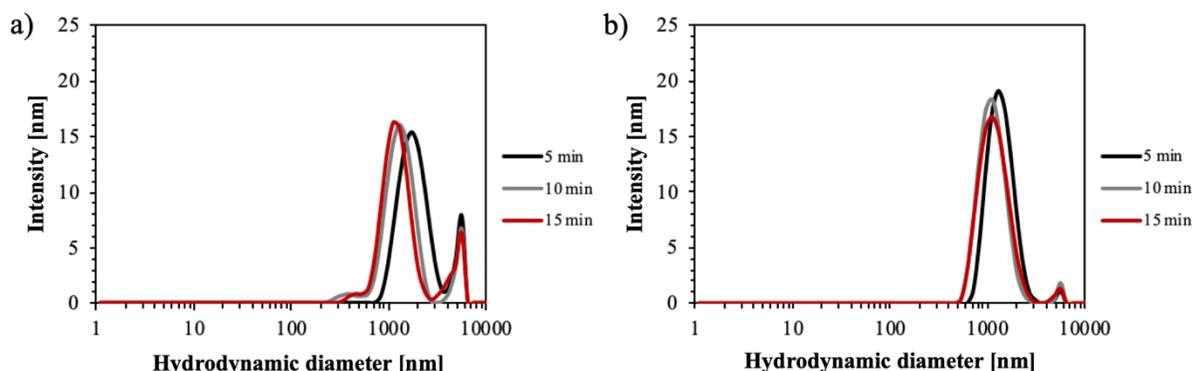


Figure 4.9. DLS spectra in intensity for a) Au NPs suspensions and b) Pd NPs suspensions. Both spectra are indicative only, as PdI confirm broad particle size distributions, with evidences of agglomerations.

Chapitre 5 – Résultats de récupération des métaux nobles par plasma à partir d’effluents miniers et hospitaliers

Le chapitre 5 présente les résultats préliminaires obtenus dans le cadre des expériences plasmas pour la récupération de métaux nobles à partir d’effluents miniers et hospitaliers. Ces résultats n’ont pas été utilisés pour la rédaction d’articles scientifiques. En revanche, leur inclusion dans ce mémoire permet de mettre en évidence la polyvalence de la technique d’extraction plasma pour la récupération de métaux nobles à partir d’effluents de nature variée.

5.1 Récupération des métaux nobles par plasma à partir d’effluents miniers

Les expériences plasmas avec les effluents miniers ont été réalisées en partenariat avec un centre de recherche et développement dans le domaine du traitement des minerais. Les solutions de lixiviation à base de cyanure et de thiosulfate à traiter ont été fournies par nos partenaires. Ces solutions contenaient différentes concentrations en or et en impuretés métalliques typiques des solutions de lixiviation (e.g. Cu et Ag). L’objectif de ces expériences était d’évaluer l’efficacité de la technique d’extraction plasma pour la récupération de l’or à partir de solutions de lixiviation.

La technologie plasma pourrait potentiellement remplacer certaines étapes polluantes des procédés de récupération conventionnels pour les solutions de lixiviation à base de cyanure. En l’occurrence, l’utilisation de charbon activé pour la récupération des complexes d’aurocyanure nécessite la réactivation du charbon utilisé. [58] Pour y parvenir, des fours à haute température carburant aux énergies fossiles sont utilisés, menant ainsi à l’émission de GES.

Pour les solutions de lixiviation à base de thiosulfate, leur utilisation est actuellement limitée dans l’industrie minière, en raison des difficultés liées à la récupération des complexes d’or formés avec des résines (cinétique d’élution lente, résines coûteuses, etc.). [58] La technologie plasma pourrait potentiellement remplacer les résines ioniques pour

assurer la récupération des complexes de thiosulfate formés. Cela permettrait aux solutions de lixiviation à base de thiosulfate, une alternative moins dommageable pour l'environnement que les solutions de lixiviation à base de cyanure, d'être utilisées davantage à l'échelle industrielle.

La méthode de traitement au plasma utilisée pour les expériences avec les effluents miniers est identique à celle présentée dans la seconde publication rédigée dans le cadre de cette maîtrise (chapitre 4). Les solutions ont été traitées durant 15 min en triplicatas. La composition, le pH et la couleur des solutions testées sont indiqués dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1. Composition, pH et couleur des solutions préparées au centre de recherche en traitement de minerais partenaire pour les expériences plasmas.

# solution	Description	Milieu	pH initial	Couleur initiale
1	Au (10 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
2	Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
3	Au (100 ppm)	Thiosulfate (1000 mg/L)	1	Transparent, brouillé
4	Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm)	Thiosulfate (1000 mg/L)	1	Bleu / vert pâle
5	Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
6	Au (10 ppm) + Ag (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
7	Au (100 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
8	Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
9	Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent
10	Au (100 ppm) + Ag (1000 ppm)	CN (1965 mg/L)	10.5 (lait de chaux filtré)	Transparent

Les solutions de précurseurs ont été préparées à partir de $\text{KAu}(\text{CN})_2$, CuSO_4 , AgCN , NaCN , de l'eau de chaux filtrée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de l'eau déionisée. Le $\text{KAu}(\text{CN})_2$ a été utilisé comme principale source d'or (10 ppm ou 100 ppm), le CuSO_4 pour obtenir des ions cuivre (1000 ppm) et l' AgCN (1000 ppm) pour ajouter des ions argent en solution. Le NaCN a été principalement utilisé pour ajuster la concentration en cyanure libre des solutions de précurseurs jusqu'à 1965 mg/L. Le pH des solutions de précurseurs à base de cyanure a été ajusté à 10.5 avec de l'eau de chaux filtrée, alors que le pH des solutions de précurseurs à base de thiosulfate a été laissé à 1, afin d'éviter la précipitation du cuivre. Du thiosulfate a été ajouté aux solutions #3 et #4 à une concentration de 1000 mg/L. Toutes les solutions à base de cyanure étaient transparentes. Les solutions à base de thiosulfate étaient soit troubles (solution précurseur #3), soit légèrement bleu/vert (solution précurseur #4).

L'apparence et le pH des solutions traitées par les décharges plasmas sont présentés dans le **Tableau 5.2**.

Tableau 5.2. Apparence et pH des effluents miniers traités par les décharges plasmas.

Solution	pH initial	pH final	Apparence après traitement plasma
Solution #1: Au (10 ppm)	10.5	8	Solution transparente, quelques particules noires en solution
Solution #2: Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm)	10.5	6	Solution transparente, dépôt marron sur la cassette
Solution #3: Au (100 ppm) thiosulfate	1	1	Solution marron
Solution #4: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm) thiosulfate	1	1	Solution transparente, particules noires en solution
Solution #5: Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	10.5	6	Solution transparente, dépôt marron sur la cassette
Solution #6: Au (10 ppm) + Ag (1000 ppm)	10.5	8	Solution transparente, dépôt gris sur la cassette
Solution #7: Au (100 ppm)	10.5	10.5	Solution transparente, dépôt gris/mauve sur la cassette
Solution #8: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm)	10.5	6	Solution transparente, dépôt gris sur la cassette
Solution #9: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	10.5	6	Solution transparente, dépôt gris sur la cassette
Solution #10: Au (100 ppm) + Ag (1000 ppm)	10.5	10.5	Solution transparente, dépôt gris sur la cassette

Tel que le suggèrent les résultats présentés dans le Tableau 5.2, une diminution du pH s'est produite pour la plupart des solutions contenant du cyanure. Toutes les solutions de cyanure ont conservé leur transparence après traitement au plasma, mais la formation d'un revêtement de particules a été observée sur les bords de la cassette à proximité de la région où les décharges plasmas sont appliquées. Ce revêtement était facilement soluble dans l'eau régale, indiquant ainsi qu'il s'agissait bien d'un dépôt constitué de particules métalliques. Pour les solutions de thiosulfate, le pH est demeuré à une valeur de 1 après traitement plasma, mais un changement de couleur significatif s'est produit pour la solution #3. La **Figure 5.1** présente des photographies des différentes solutions traitées au plasma.

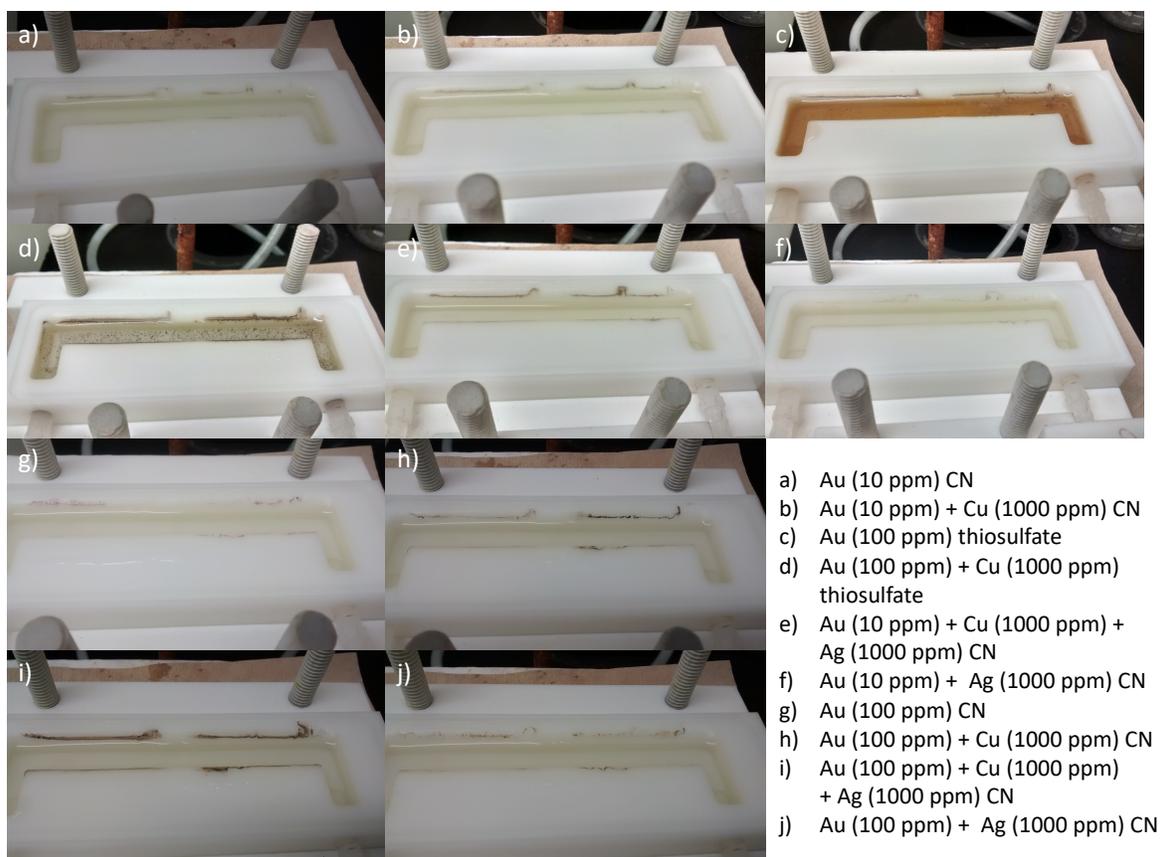


Figure 5.1. Photographies des solutions traitées par les décharges plasmas. Les images a) à j) correspondent aux solutions #1 à #10 respectivement.

Les pourcentages de récupération pour l'or, l'argent et le cuivre calculés à partir des résultats d'analyse élémentaire peuvent être retrouvés dans le **Tableau 5.3** ainsi que dans la **Figure 5.2**.

Tableau 5.3. Pourcentages de récupération en or, en argent et en cuivre pour les solutions traitées par les décharges plasmas, calculés à partir des résultats d'analyse élémentaire (n = 3).

Solution	Pourcentage de récupération élémentaire (%)		
	Au	Ag	Cu
Solution #1: Au (10 ppm)	6,6 ± 1,3	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Solution #2: Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm)	27,8 ± 21,0	0,0 ± 0,0	18,5 ± 10,9
Solution #3: Au (100 ppm) thiosulphate	53,8 ± 43,9	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Solution #4: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm) thiosulphate	97,2 ± 1,6	0,0 ± 0,0	1,4 ± 0,2
Solution #5: Au (10 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	16,3 ± 3,8	57,1 ± 45,7	15,9 ± 9,4
Solution #6: Au (10 ppm) + Ag (1000 ppm)	16,3 ± 6,3	6,6 ± 7,0	0,0 ± 0,0
Solution #7: Au (100 ppm)	1,3 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Solution #8: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm)	23,3 ± 6,8	0,0 ± 0,0	40,3 ± 9,3
Solution #9: Au (100 ppm) + Cu (1000 ppm) + Ag (1000 ppm)	20,6 ± 10,8	31,6 ± 14,8	32,6 ± 17,0
Solution #10: Au (100 ppm) + Ag (1000 ppm)	2,0 ± 0,9	1,8 ± 0,4	0,0 ± 0,0

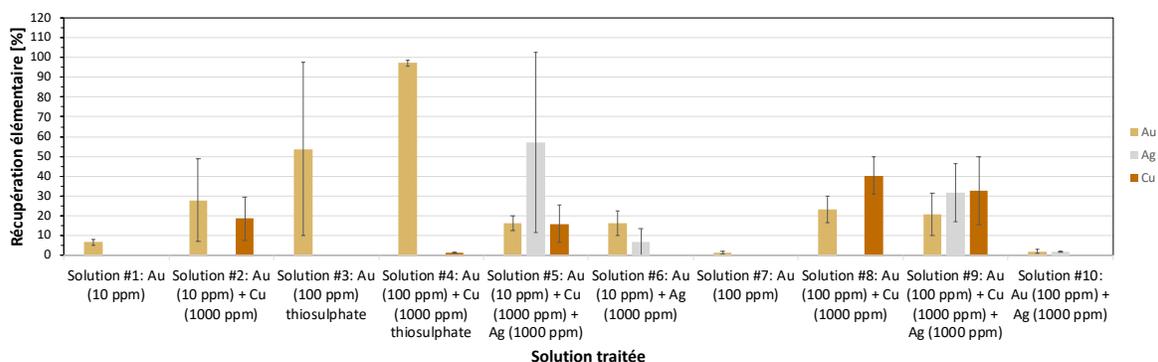


Figure 5.2. Pourcentages de récupération en or, en argent et en cuivre pour les solutions traitées par les décharges plasmas, calculés à partir des résultats d'analyse élémentaire (n = 3).

La récupération d'or ne dépasse pas 30% pour les solutions à base de cyanure. Néanmoins, la formation d'un revêtement de particules sur les parois du réacteur à plasma était toujours observée pour ces solutions. La récupération de l'or excède 50% pour les solutions à base de thiosulfate (solution #3) et peut même atteindre une valeur supérieure à 95% (solution #4). Le changement de couleur observé pour les solutions à base de thiosulfate traitées au plasma (Figure 5.1 c) et d)) corrobore également les pourcentages de récupération élevés calculés à partir des résultats obtenus par analyse élémentaire.

Pour les solutions qui contiennent uniquement de l'or et de l'argent, la récupération de l'argent est inférieure à 30%. Pour les solutions contenant à la fois de l'argent et du cuivre, la récupération de l'argent (30% à 60%) et celle du cuivre (2% à 30%) sont modérées. Pour les solutions contenant du cuivre sans argent, la récupération du cuivre est très faible pour les solutions à base de thiosulfate (< 2%) et modérée pour les solutions à base de cyanure (40%).

Pour les solutions à base de thiosulfate, seulement 1.4% du cuivre a été récupéré, alors que plus de 95% de l'or a été récupéré sous forme de particules. Ainsi, il semble y avoir une réduction préférentielle de l'or par rapport au cuivre pour les solutions à base de thiosulfate. Dans l'ensemble, les résultats suggèrent que si de l'or, de l'argent et du cuivre sont présents en solution, il y aura récupération simultanée de ces différents métaux. La récupération des impuretés d'argent et de cuivre avec de l'or semble toutefois être plus importante pour les solutions à base de cyanure que pour les solutions à base de thiosulfate.

Tel qu'il est possible de le constater en observant les écarts-types présentés au Tableau 5.3, les pourcentages de récupération peuvent varier énormément d'une synthèse à l'autre. Notamment, les pourcentages de récupération obtenus pour la solution #3 ont mené à un écart-type de près de 50%, ce qui ne permet pas de conclure avec conviction sur l'efficacité du traitement plasma pour ce type de solution. De nouveaux tests devraient donc être réalisés afin de réduire substantiellement les écarts-types obtenus. De plus, la stabilité des solutions de lixiviation à base de thiosulfate dépend fortement de la concentration en thiosulfate libre, qui pourrait diminuer drastiquement (i.e. oxydation du thiosulfate sous forme de polythionates) durant le traitement plasma. [59] De plus, la plupart des études réalisées sur la lixiviation de l'or au thiosulfate recommandent l'utilisation de cuivre afin de stabiliser le complexe d'or en solution. [2] L'écart-type obtenu en présence de cuivre pour la solution #4 est largement inférieur à celui de la solution #3, ce qui semble appuyer cette hypothèse. Ces facteurs ont ainsi pu contribuer à la forte variation observée pour la récupération d'or après traitement plasma pour les solutions à base de thiosulfate. Également, la solution #4 a mené à un pourcentage de récupération moyen supérieur à 100%, ce qui est attribué à l'erreur expérimentale associée à la manipulation des solutions par pipetage ainsi qu'à la préparation des échantillons pour l'analyse élémentaire. Du point de vue industriel, de tels résultats sont trop incertains pour envisager l'application à plus grande échelle du procédé plasma pour ce type de solutions.

En somme, les résultats de cette étude préliminaire ont montré qu'il était possible de récupérer l'or contenu dans les solutions de lixiviation à base de cyanure et à base de thiosulfate sous forme de particules. Les pourcentages de récupération obtenus avec les différentes conditions expérimentales sont généralement inférieurs à 30% pour les solutions à base de cyanure, alors que les pourcentages de récupération pour les solutions à base de thiosulfate peuvent atteindre des valeurs comprises entre 60% et 95%. Pour les solutions à base de cyanure, le cuivre et l'argent semblent être récupérés simultanément avec l'or, alors qu'une réduction préférentielle de l'or par rapport au cuivre est observée pour les solutions à base de thiosulfate. Les résultats d'analyse élémentaire ont indiqué que la présence de cuivre en solution pourrait augmenter la récupération d'or pendant le traitement plasma. De

nouveaux tests seraient cependant nécessaires afin de réduire les écarts-types obtenus pour certains échantillons (solutions #2, #3, #5 et #9).

5.2 Récupération des métaux nobles par plasma à partir d'effluents hospitaliers

Des tests préliminaires ont été réalisés avec des solutions à base de cisplatine et d'urine synthétique préparées en laboratoire. La préparation des échantillons est détaillée au chapitre 2 de ce mémoire. Différentes concentrations de cisplatine (1 mM, 2 mM et 8.5 mM) ont été testées, ainsi que différents gaz pour le plasma (Ar, H₂). L'influence d'un ligand (dextrane) a aussi été étudiée. Des tests préliminaires ont également été effectués avec des solutions d'eau nanopure dans lesquelles du cisplatine a été dissous. Les pourcentages de récupération de platine obtenus par traitement plasma ont été déterminés par MP-AES, selon la même méthodologie que celle ayant été présentée au chapitre 4. Ces résultats préliminaires sont présentés dans le **Tableau 5.4**.

Tableau 5.4. Pourcentages de récupération de cisplatine, déterminés par MP-AES.

Solution	Plasma	Pourcentage de récupération moyen (%)		
#1: 1 mM cisPt, urine synthétique	Argon	3.38	±	2.17
#2: 1 mM cisPt, eau nanopure	Argon	2.65	±	1.45
#3: 2 mM cisPt, urine synthétique	Argon	2.78	±	0.56
#4: 1 mM cisPt, urine synthétique, 1 mM dextran	Argon	1.63	±	1.35
#5: 2 mM cisPt, urine synthétique, 2 mM dextran	Argon	1.35	±	0.68
#6: 8.5 mM cisPt, urine synthétique	Argon	4.35	±	1.64
#7: 8.5 mM cisPt, urine synthétique	Hydrogène	3.48	±	1.74
#8: 8.5 mM cisPt, urine synthétique	Hydrogène	2.27	±	1.16

Tel qu'il est possible de le constater, les pourcentages de récupération obtenus pour le traitement plasma de solutions synthétiques de cisplatine sont tous inférieurs à 5%, peu importe la concentration de cisplatine, l'utilisation d'eau nanopure ou d'urine synthétique, la présence de dextrane, ainsi que le type de plasma. Aucun changement visuel significatif n'a été observé pour les solutions traitées. Après récolte de la solution traitée et centrifugation, aucun culot de particules n'était visible. Cependant, une faible quantité de dépôt gris a pu

être observée sur les rebords de la cassette après traitement plasma. Le dépôt en question était soluble dans l'eau régale et a été récolté pour l'analyse élémentaire. Cela laisse présumer que le dépôt en question était constitué de particules de platine, d'autant plus que la poudre de cisplatine utilisée pour la préparation des solutions était de couleur orange. En revanche, des analyses supplémentaires (e.g. XPS, MET, EDX) seraient nécessaires pour confirmer la nature particulière du dépôt gris.

Il faut se rappeler que la synthèse des nanoparticules par traitement plasma dépend de nombreux paramètres tels que la nature des ions de métaux, la présence d'impuretés (ions métalliques parasites, additifs organiques, etc.), les propriétés du plasma (gaz, tension, fréquence, densité électronique, température électronique, etc.) et les caractéristiques de la solution à traiter (pH, température, présence de surfactant, etc.). [104] Il est donc possible que la récupération du cisplatine par traitement plasma soit réalisable pour certaines conditions expérimentales précises qui n'ont pas été testées dans ces essais préliminaires. De plus, les solutions traitées ont été préparées en laboratoire et ne correspondent pas aux effluents hospitaliers réels. Aussi, les molécules de cisplatine n'ont pas fait l'objet d'une dégradation préalable, par exemple en utilisant un acide fort. Cela pourrait être une avenue à explorer, afin de libérer des ions de Pt avant de procéder au traitement plasma.

Pour toutes ces raisons, il est probable que la récupération de cisplatine à partir d'effluents réels puisse être augmentée. De plus, il est possible que les décharges plasmas soient en mesure de dénaturer le cisplatine sous une autre forme qui serait moins nocive pour la santé et pour l'environnement. Des études de chromatographie en phase liquide permettraient d'identifier les produits de dégradation du cisplatine en solution après l'application des décharges plasmas. De plus, des analyses de spectroscopie UV-Vis permettraient de constater rapidement la dégradation du cisplatine et la formation de particules de platine pendant le traitement plasma (i.e. diminution d'un pic caractéristique au cisplatine et apparition d'un pic associé aux NPs de Pt).

Chapitre 6 – Discussion et perspectives

La technique d'extraction par plasma DBD permet de récupérer des ions de métaux nobles en solution aqueuse sous forme de nanoparticules en seulement quelques minutes de traitement. En effet, au cours de ces travaux, la technologie plasma a été utilisée pour récupérer des métaux du groupe du platine à partir de solutions synthétiques, ainsi que des métaux nobles à partir d'effluents industriels provenant de l'industrie des semi-conducteurs. Des résultats préliminaires ont également démontré que la récupération des métaux nobles par traitement plasma pourrait être appliquée aux effluents de l'industrie minière. Dans le cas des effluents hospitaliers, des améliorations notables doivent être apportées à la préparation des échantillons liquides, afin d'augmenter le taux d'efficacité de la récupération. En revanche, l'efficacité de récupération des métaux nobles dans ces solutions dépend de plusieurs facteurs et doit être améliorée.

Dans le cas des solutions synthétiques contenant des métaux du groupe du platine (Pt, Pd et Rh) préparées à partir de sels de chlorure, les pourcentages de récupération étaient influencés par le type de plasma appliqué sur les solutions et par la présence de dextrane. Pour la récupération du platine, les pourcentages de récupération étaient presque identiques pour un plasma d'argon ou d'hydrogène (récupération maximale $\approx 50\%$), alors que la récupération du palladium (récupération maximale = 99%) et du rhodium (récupération maximale = 75%) était plutôt favorisée pour un plasma d'hydrogène. Ainsi, la nature des ions en solution ainsi que les espèces induites en solution par les différents plasmas possèdent une influence significative sur les pourcentages de réduction obtenus. En l'occurrence, la densité des espèces H^\bullet et H^- , ainsi que la production de H_2O_2 en solution sont plus élevées pour un plasma d'hydrogène. Ces espèces participent activement à la réduction des ions métalliques sous forme de nanoparticules, ce qui pourrait apporter une piste d'explication par rapport aux pourcentages de récupération généralement plus élevés en présence d'un plasma d'hydrogène. [82] En revanche, l'utilisation de l'hydrogène en milieu industriel est accompagnée de nombreux risques de santé et sécurité au travail. Ainsi, des alternatives présentant moins de risques d'opération et moins dispendieuses que l'hydrogène (e.g. argon,

air) pourraient être considérées pour l'application de la technologie plasma à l'échelle industrielle. En ce qui concerne la présence de dextrane, les résultats obtenus varient grandement d'une solution à l'autre et en fonction du type de plasma. Néanmoins, les solutions traitées qui contenaient du dextrane ont permis la formation de nanoparticules stables pendant plusieurs semaines en solution, ce qui ne favorise pas leur récupération en plus de constituer un contaminant organique. Pour faciliter la récupération des nanoparticules à l'échelle industrielle, la formation d'agrégats serait souhaitable. Ainsi, l'utilisation de ligands de surface serait à éviter. De plus, les ligands représenteraient un coût en réactifs supplémentaire pour l'opération des réacteurs plasmas.

Pour les solutions électrolytiques provenant de l'industrie des semiconducteurs, les résultats sont prometteurs. Tout d'abord, il s'agit de solutions chimiques relativement simples (peu d'éléments constitutants), d'une relative pureté et qui ne sont pas soumises à de trop fortes fluctuations en teneur d'ions métalliques et de molécules constituantes. En effet, la récupération des ions d'or est complétée en seulement 5 min de traitement plasma et l'extraction du palladium peut atteindre jusqu'à 60% pour la même durée. De plus, les autres impuretés métalliques telles que l'étain sont majoritairement laissées en solution, ce qui permet d'entrevoir un processus sélectif de récupération de l'or ionique. En revanche, la raison pour laquelle les ions d'or sont réduits préférentiellement par rapport aux ions d'étain demeure inconnue. Une hypothèse plausible pour expliquer ce phénomène est que le potentiel de réduction standard pour l'or est plus élevé que celui de l'étain. [129] Ainsi, la capacité supérieure des ions d'or par rapport aux ions d'étain à attirer les espèces réductrices (i.e. électrons solvatés et espèces métastables) pourrait être responsable de sa réduction prioritaire. Par contre, le faible pourcentage de récupération du palladium par rapport à l'or ne peut être expliqué uniquement par le potentiel de réduction standard. En effet, il faut également considérer la présence des autres espèces en solution (e.g. hypophosphite de sodium), qui pourraient interagir avec les espèces réductrices induites par le plasma. Ces réactions parasites pourraient diminuer le pourcentage de récupération des éléments d'intérêt tel que le palladium. Pour confirmer cette hypothèse, il serait pertinent de réaliser des analyses de chromatographie ionique sur les solutions de NPs de palladium, afin d'identifier les possibles produits de dégradation de l'hypophosphite de sodium formés durant le

traitement plasma. Néanmoins, ces résultats sont particulièrement intéressants lorsqu'ils sont comparés aux performances des procédés de récupération conventionnels tels que l'extraction électrolytique. En effet, la récupération des métaux nobles est achevée en seulement quelques minutes, par rapport à plusieurs heures pour l'extraction électrolytique. De plus, les décharges plasmas peuvent dégrader des contaminants (e.g. cyanures) présents dans les effluents de l'industrie des semiconducteurs, contrairement à l'extraction électrolytique. [3] Cela permettrait aux compagnies de semiconducteurs de réduire les coûts de traitements de leurs effluents afin de respecter les normes environnementales de rejet. Les particules formées pendant le traitement plasma s'assemblent rapidement sous forme d'agrégats. Ces derniers sédimentent naturellement en seulement quelques minutes, ce qui est particulièrement intéressant du point de vue industriel. Les solutions traitées pourraient être entreposées dans des bassins de sédimentation, où les particules seraient récupérées au fond. Le fait que les solutions électrolytiques ont pu être traitées par les décharges plasmas telles que fournies, sans l'ajout de réactifs et que de hauts pourcentages de récupération ont été obtenus démontre tout le potentiel de la méthode d'extraction plasma pour les effluents de l'industrie des semiconducteurs.

Les expériences préliminaires réalisées avec des effluents miniers ont démontré la possibilité de récupérer l'or contenu dans des solutions de lixiviation à base de cyanure et de thiosulfate. Les pourcentages de récupération en or sont généralement limités à 30% dans le cas des solutions à base de cyanure, alors que la récupération en or peut atteindre jusqu'à 100% pour les solutions à base de thiosulfate. Il est donc clair que l'efficacité du traitement plasma pour la récupération de l'or dépend de la nature des ions en solution. La composition des solutions à base de thiosulfate permet une meilleure récupération d'or que pour les solutions à base de cyanure. Cela pourrait avoir un lien avec la stabilité plus élevée des complexes d'aurocyanure en solution par rapport aux complexes d'or avec le thiosulfate. [58] Dans certains cas, la présence de cuivre en solution semble favoriser la récupération de l'or sous forme de particules, bien que les écarts-types obtenus soient trop élevés pour confirmer cette théorie avec certitude. En revanche, la présence d'argent ne semble pas influencer significativement la récupération en or. Pour les solutions à base de cyanure, l'or, l'argent et le cuivre sont récupérés conjointement pendant le traitement plasma. À l'inverse, la majorité

du cuivre demeure sous forme ionique pour les solutions à base de thiosulfate. Il pourrait donc y avoir réduction sélective de l'or pour les solutions de thiosulfate par rapport aux impuretés présentes en solution. Néanmoins, pour juger de l'efficacité du traitement plasma pour des effluents provenant d'un véritable procédé de lixiviation en industrie, de nouvelles expériences seront nécessaires. De plus, les particules formées par traitement plasma devraient être caractérisées à l'aide de différentes techniques d'analyse pour déterminer leur taille et leur composition chimique.

Les résultats obtenus dans le cadre des expériences avec les effluents hospitaliers se sont avérés peu concluants. En effet, les pourcentages de récupération sont inférieurs à 5% et ce peu importe les paramètres expérimentaux testés. Cependant, de nombreux facteurs influencent la formation de particules métalliques en solution par électrochimie plasma. Il existe certainement une combinaison de conditions expérimentales qui puisse permettre une récupération conséquente du cisplatine sous forme de particules. De plus, il est possible que le cisplatine contenu en solution soit dénaturé par les espèces induites en milieu aqueux par les décharges plasmas. Des tests de chromatographie en phase liquide pourraient être pertinents dans le cadre de travaux futurs pour étudier plus en détails ce dernier point. Une piste à envisager est la dégradation préalable des molécules de cisplatine au moyen d'un acide fort (ex : sulfurique) afin de libérer des ions métalliques avant leur traitement par plasma. En effet, la dégradation du cisplatine par acide sulfurique est une méthode recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé. [143] Cette technique produit des ions de Pt qui sont ensuite déposés sur des surfaces de zinc. Un traitement par plasma pourrait remplacer cette dernière étape.

Bien que plusieurs secteurs industriels présentent une certaine réticence aux nouvelles technologies de récupération des métaux, la technologie plasma DBD possède incontestablement des avantages non négligeables par rapport aux techniques d'extraction conventionnelles. En effet, la récupération des métaux nobles peut être complétée en seulement quelques minutes. Dans certains cas, la totalité des ions contenus en solution peuvent être récupérés sous forme de nanoparticules, afin d'être vendues à des raffineries de métaux nobles ou utilisées dans des secteurs reliés à l'électronique ou aux catalyseurs. De

plus, une certaine sélectivité a pu être achevée pour récupérer les métaux nobles tout en laissant les impuretés en solution, notamment pour le cas de l'or en présence de cuivre (effluents miniers) ou d'étain (solutions électrolytiques de l'industrie des semi-conducteurs). La surface de liquide traitée par les décharges pourrait être augmentée, afin d'accélérer la récupération des ions et pour traiter de plus grands volumes. Cette récupération peut également être accomplie pour des concentrations de l'ordre du mg/L typiques des effluents industriels. D'autre part, la technologie plasma a déjà été appliquée par le passé pour réduire la toxicité d'effluents en assurant la dégradation de certains contaminants tels que les cyanures. [3] L'alimentation des décharges est de nature électrique, ce qui fait de la technologie plasma une méthode de récupération dont l'empreinte environnementale est généralement inférieure à plusieurs procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. En prenant en compte que les politiques gouvernementales de nombreux pays s'orientent de plus en plus vers des technologies vertes pour l'extraction des ressources naturelles, la technologie plasma figure parmi les procédés novateurs et devrait susciter de l'intérêt dans les années à venir.

Malgré les avantages de la technologie plasma pour la récupération des métaux nobles, elle présente tout de même certaines limitations. Tout d'abord, des taux d'efficacité de récupération inférieurs à 95% pour certains métaux (e.g. palladium) pourraient s'avérer trop faibles comparativement à l'hydrométallurgie conventionnelle. Ensuite, les nanoparticules synthétisées à l'échelle industrielle formeraient rapidement des agrégats qui sédimenteraient au fond de bassins, pour y être concentrés. Ainsi, les métaux nobles seraient récupérés sous forme de boues. D'autres procédés de récupération conventionnels, tel que l'extraction électrolytique, permettent la récupération des métaux nobles sous forme d'un dépôt métallique plus aisément récupérable que ne le seraient les boues produites par l'extraction plasma. De plus, peu de compagnies spécialisées dans la fabrication de réacteurs plasmas industriels à pression atmosphérique sont présentement en activité. Conséquemment, il y a un manque de personnel qualifié pour opérer de tels réacteurs dans un contexte d'extraction des métaux nobles. Finalement, les mécanismes de formation des nanoparticules métalliques par traitement plasma sont encore méconnus et font toujours

l'objet de travaux de recherche. Ces facteurs limitants pourraient potentiellement ralentir l'application de la technologie plasma à l'échelle industrielle.

Les travaux de recherche entamés dans le cadre de ce projet de maîtrise vont se poursuivre au doctorat. Un nouveau prototype de réacteur plasma a été élaboré afin de traiter plusieurs centaines de litres d'effluents à l'aide de décharges plasmas DBD. Ces travaux de recherche seront consacrés davantage aux effluents miniers et seront réalisés de nouveau en partenariat avec un centre de recherche spécialisé en traitement des minerais.

Conclusion

La technologie plasma DBD peut être appliquée à différents types d'effluents pour récupérer des ions de métaux nobles sous forme de nanoparticules. Dans le cas des solutions synthétiques, près de 50% du platine, 99% du palladium et 75% du rhodium présents sous forme ionique ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ et $[\text{RhCl}_2]^+$) sont récupérés en 30 min sous forme de nanoparticules. Pour les effluents de l'industrie des semiconducteurs, la totalité des ions d'or en solution est récupérée en seulement 5 min avec un contenu minimum d'impuretés métalliques, alors que dans le cas du palladium, c'est jusqu'à 60% du métal en solution qui peut être récupéré. Il n'est pas exclu que le pourcentage puisse être augmenté en optimisant le procédé. L'application de décharges plasmas DBD sur des solutions de lixiviation à base de thiosulfate permet la récupération de la majorité des ions d'or sous forme de particules (65% - 100%) en 15 min de traitement. La récupération d'or est cependant modérée pour les solutions de lixiviation à base de cyanure (< 30%). Finalement, la récupération du cisplatine dans des solutions synthétiques répliquant les effluents hospitaliers s'est révélée inefficace pour les paramètres d'opération et de préparation des solutions de solutions utilisés (< 5%).

Ainsi, une récupération rapide et sélective des ions de métaux nobles sous forme de nanoparticules serait possible pour divers types d'effluents. En plus des avantages mentionnés précédemment, la surface traitée par les décharges pourrait être augmentée à l'échelle industrielle afin de traiter de plus grands volumes de solution. De plus, certains contaminants présents dans les effluents peuvent être dégradés par les décharges plasmas et les espèces réactives induites en solution. La volonté de remplacer les procédés hydrométallurgiques actuels par de nouvelles technologies moins polluantes pourrait agir comme force motrice afin que soit implantée la technologie plasma en métallurgie extractive.

Malgré ces résultats prometteurs, les mécanismes de formation des nanoparticules par l'application de décharges plasmas doivent être élucidés. Ce n'est qu'en approfondissant nos connaissances sur les réactions électrochimiques responsables de la nucléation des

nanoparticules métalliques par traitement plasma que le contrôle sur l'efficacité et la rapidité de la récupération des ions pourra être optimisé dans le cas d'effluents réels.

Bibliographie

1. International Platinum Group Metals Association, *The environmental profile of platinum group metals*. Johnson Matthey Technology Review, 2017. **61**(2): p. 111.
2. Grosse, A.C., et al., *Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)*. Hydrometallurgy, 2003. **69**(1-3): p. 1-21.
3. Hijosa-Valsero, M., *Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **262**: p. 664– 673.
4. Kim, H.S., *Use of plasma gliding arc discharges on the inactivation of e. Coli in water*. Separation and Purification Technology, 2013. **120**: p. 423–428.
5. Jiang, C., *Removal of volatile organic compounds in atmospheric pressure air by means of direct current glow discharges*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**: p. 1416-1425.
6. Yamatake, A., *Water treatment by fast oxygen radical flow with dc-driven microhollow cathode discharge*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2006. **34**: p. 1375-1381.
7. Bouchard, M., et al., *Rapid nucleation of iron oxide nanoclusters in aqueous solution by plasma electrochemistry*. Langmuir, 2015. **31**: p. 7633–7643.
8. Kogelschatz, U., *From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges*. Pure Appl. Chem. , 1999. **71**: p. 1819-1828.
9. Charalampos Mandilas, E.D., George Karagiannakis, Athanasios G. Konstandopoulos, *Synthesis of aluminium nanoparticles by arc plasma spray under atmospheric pressure*. Materials Science and Engineering B, 2012. **178**: p. 22-30.
10. Anis Allagui, R.W., *Synthesis of ni and pt nanomaterials by cathodic contact glow discharge electrolysis in acidic and alkaline media*. Electrochimica Acta, 2013. **93**: p. 137– 142.
11. Kogelschatz, U., *Applications of microplasmas and microreactor technology*. Contributions to Plasma Physics, 2007. **47**(1-2): p. 80-88.
12. Kogelschatz, U., *Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
13. Michael, K., *Plasma for cancer treatment*. Plasma Sources Science and Technology, 2015. **24**(3): p. 033001.
14. Nosenko, T., Shimizu, T., and Morfill, G.E., *Designing plasmas for chronic wound disinfection*. New Journal of Physics, 2009. **11**: p. 19.
15. Burlica, R., Kirkpatrick, M.J., and Locke, B.R., *Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water*. Journal of Electrostatics, 2006. **64**(1): p. 35-43.
16. Hamaguchi, S., *Chemically reactive species in liquids generated by atmospheric-pressure plasmas and their roles in plasma medicine*. AIP Conference Proceedings, 2013. **1545**(1): p. 214-222.
17. Yukinori, S., et al., *Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(42): p. 425201.
18. Mariotti, D. and Sankaran, R.M., *Microplasmas for nanomaterials synthesis*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2010. **43**(32): p. 21.
19. Bouchard, M., et al., *Efficient and rapid synthesis of radioactive gold nanoparticles by dielectric barrier discharge*. Particle & Particle Systems Characterization, 2017. **34**(2): p. 10.
20. Bednar, N., Matovic, J., and Stojanovic, G., *Properties of surface dielectric barrier discharge plasma generator for fabrication of nanomaterials*. Journal of Electrostatics, 2013. **71**(6): p. 1068-1075.
21. Kong, M.G., Keidar, M., and Ostrikov, K., *Plasmas meet nanoparticles-where synergies can advance the frontier of medicine*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2011. **44**(17): p. 14.

22. Koo, I.G., et al., *Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(38): p. 4125-4128.
23. Lee, S.W., et al., *Fabrication of ir nanoparticle-based biosensors by plasma electrochemical reduction for enzyme-free detection of hydrogen peroxide*. Catalysis Today, 2013. **211**: p. 137-142.
24. McKenna, J., et al., *Synthesis and surface engineering of nanomaterials by atmospheric-pressure microplasmas*. European Physical Journal-Applied Physics, 2011. **56**(2): p. 10.
25. Wang, R.X., et al., *Microplasma-assisted synthesis of colloidal gold nanoparticles and their use in the detection of cardiac troponin i (ctn-i)*. Plasma Processes and Polymers, 2015. **12**(4): p. 380-391.
26. Xu, W.Y., et al., *Low-temperature plasma-assisted preparation of graphene supported palladium nanoparticles with high hydrodesulfurization activity*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(29): p. 14363-14368.
27. Richmonds, C. and Sankaran, R.M., *Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(13): p. 3.
28. Chiang, W.-H., Richmonds, C., and Sankaran, R.M., *Continuous-flow, atmospheric-pressure microplasmas: A versatile source for metal nanoparticle synthesis in the gas or liquid phase*. Plasma Sources Sci. Technol., 2010. **19**: p. 1-8.
29. Koo, I.G., et al., *Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**: p. 4125-4128.
30. Saito, N., Hieda, J., and Takai, O., *Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma*. Thin Solid Films, 2009. **518**: p. 912-917.
31. Crundwell, F., et al., *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. 2011: Elsevier Science. 622 pages.
32. Wilburn, D., *Global exploration and production capacity for platinum-group metals from 1995 through 2015: U.S. Geological survey scientific investigations report 2012-5164*. 2012: p. 26.
33. Glaister, B.J. and Mudd, G.M., *The environmental costs of platinum-pgm mining and sustainability: Is the glass half-full or half-empty?* Minerals Engineering, 2010. **23**(5): p. 438-450.
34. International Platinum Group Metals Association, *The primary production of platinum group metals*. Johnson Matthey Technology Review, 2017. **61**(2): p. 111.
35. Dong, H.G., et al., *Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review*. International Journal of Mineral Processing, 2015. **145**: p. 108-113.
36. Emmanuel, E., Pierre, M.G., and Perrodin, Y., *Groundwater contamination by microbiological and chemical substances released from hospital wastewater: Health risk assessment for drinking water consumers*. Environment International, 2009. **35**(4): p. 718-726.
37. Nikoloski, A.N., Ang, K.L., and Li, D., *Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins*. Hydrometallurgy, 2015. **152**: p. 20-32.
38. Westerhoff, P., et al., *Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from us wastewater treatment plants nationwide*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(16): p. 9479-9488.
39. Vyas, N., Turner, A., and Sewell, G., *Platinum-based anticancer drugs in waste waters of a major uk hospital and predicted concentrations in recipient surface waters*. Science of the Total Environment, 2014. **493**: p. 324-329.
40. Lottermoser, B.G., *Gold and platinoids in sewage sludges*. International Journal of Environmental Studies, 1994. **46**(2-3): p. 167-171.

41. Lenz, K., et al., *Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents*. Chemosphere, 2007. **69**(11): p. 1765-1774.
42. Gouille, J.P., et al., *Importance of anthropogenic metals in hospital and urban wastewater: Its significance for the environment*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012. **89**(6): p. 1220-1224.
43. Jollie, D., *Platinum 2010*. Johnson Matthey Technology Review, 2010: p. 1-64.
44. Maes, S., et al., *Biological recovery of platinum complexes from diluted aqueous streams by axenic cultures*. Plos One, 2017. **12**(1): p. 17.
45. International Platinum Group Metals Association. *Autocatalysts and platinum group metals*. 2017; Available from: https://ipa-news.net/assets/sustainability/Autocatalyst%20Fact%20Sheet_LR.pdf, accessed on: 2020-02-25.
46. Cooper, J. and Beecham, J., *A study of platinum group metals in three-way autocatalysts effect of rhodium loading outweighs that of platinum or palladium*. Platinum Metals Review, 2013. **57**(4): p. 281-288.
47. Government of Canada. *Road traffic and air pollution*. 2016; Available from: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/air-quality/road-traffic-air-pollution.html>, accessed on: 2020-02-25.
48. Downey, L., Bonds, E., and Clark, K., *Natural resource extraction, armed violence, and environmental degradation*. Organization & Environment, 2010. **23**(4): p. 417-445.
49. Curtis, M., *Precious metals: The impact of anglo platinum on poor communities in limpopo, south africa*, Alex Wijeratna and W. Olaleye, Editors. 2008. p. 14-15.
50. International Platinum Group Metals Association. *The secondary production and recycling of platinum group metals*. 2017; Available from: <https://ipa-news.net/index/platinum-group-metals/secondary-production-and-recycling.html>, accessed on: 2020-02-25.
51. International Platinum Group Metals Association. *The life cycle assessment of platinum group metals*. 2017; Available from: https://ipa-news.de/assets/sustainability/LCA%20Fact%20Sheet_LR.pdf, accessed on: 2020-02-25.
52. Marsden, J. and House, I., *The chemistry of gold extraction*. 2nd ed. 2009: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME) pages.
53. Statista. *Distribution of global gold demand by industry in 2017*. 2017; Available from: <https://www.statista.com/statistics/299609/gold-demand-by-industry-sector-share/>, accessed on: 2020-02-25.
54. Datta, M. and Osaka, T., *Microelectronic packaging*. New trends in electrochemical technology series, ed. C. Press. Vol. 3. 2005, CRC Press LLC. p. 24-26 pages.
55. Chanda, N., et al., *Radioactive gold nanoparticles in cancer therapy: Therapeutic efficacy studies of ga-(aunp)-au-198 nanoconstruct in prostate tumor-bearing mice*. Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine, 2010. **6**(2): p. 201-209.
56. Khan, M.K., et al., *Fabrication of {au-198(0)} radioactive composite nanodevices and their use for nanobrachytherapy*. Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine, 2008. **4**(1): p. 57-69.
57. Laprise-Pelletier, M., et al., *Low-dose prostate cancer brachytherapy with radioactive palladium-gold nanoparticles*. Advanced Healthcare Materials, 2017. **6**(4): p. 14.
58. Marsden, J. and House, I., *The chemistry of gold extraction (2nd edition) john o marsden and c iain house sme*. Gold Bulletin, 2006. **39**(3): p. 138-138.
59. Eisler, R. and Wiemeyer, S.N., *Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol 183, 2004. **183**: p. 21-54.
60. Chmielewski, A.G., Urbanski, T.S., and Migdal, W., *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes*. Hydrometallurgy, 1997. **45**(3): p. 333-344.

61. Park, Y.J. and Fray, D.J., *Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**(2-3): p. 1152-1158.
62. Tuncuk, A., et al., *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. Minerals Engineering, 2012. **25**(1): p. 28-37.
63. Dobrosz-Gomez, I., et al., *Kinetic study on hcn volatilization in gold leaching tailing ponds*. Minerals Engineering, 2017. **110**: p. 185-194.
64. Gonen, N., Kabasakal, O.S., and Ozdil, G., *Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **113**(1-3): p. 231-236.
65. Gurbuz, F., et al., *Microbial detoxification of cyanide solutions: A new biotechnological approach using algae*. Hydrometallurgy, 2004. **72**(1-2): p. 167-176.
66. Dizge, N., Demirbas, E., and Kobya, M., *Removal of thiocyanate from aqueous solutions by ion exchange*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 1367-1376.
67. Sarla, M., et al., *Oxidation of cyanide in aqueous solution by chemical and photochemical process*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **116**(1-2): p. 49-56.
68. Jaszczak, E., et al., *Cyanides in the environment-analysis-problems and challenges*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(19): p. 15929-15948.
69. Habashi, F., *Textbook of hydrometallurgy*. 1992: Métallurgie extractive Québec. 739 pages.
70. Hasani, M., et al., *Simultaneous leaching of pt, pd and rh from automotive catalytic converters in chloride-containing solutions*, in *Li colombian congress of electrochemistry*, E.D.V. Nino, Editor. 2017, Iop Publishing Ltd: Bristol.
71. Oh, C.J., et al., *Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2003. **53**(7): p. 897-902.
72. Upadhyay, A.K., et al., *Leaching of platinum group metals (pgms) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in hcl solution*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013. **88**(11): p. 1991-1999.
73. de Aberasturi, D.J., et al., *Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters*. Minerals Engineering, 2011. **24**(6): p. 505-513.
74. Habashi, F., *Textbook of hydrometallurgy*. 1992: Métallurgie extractive Québec pages.
75. Won, S.W., et al., *Platinum recovery from icp wastewater by a combined method of biosorption and incineration*. Bioresource Technology, 2010. **101**(4): p. 1135-1140.
76. Fridman, A. and Kennedy, L.A., *Plasma physics and engineering*. 2nd ed. 2011, CRC Press.: Taylor and Francis Group. 941 pages.
77. Moisan, M. and Pelletier, J., *Physics of collisional plasmas: Introduction to high-frequency discharges*. 2012: Springer Netherlands. 477 pages.
78. Lieberman, M.A.L., Allan J. , *Principles of plasma discharges and materials processing*, ed. N.J.W.-I. Hoboken. 2005. 794 pages.
79. Lozansky E. D. and Firsov, O.B., *Theory of sparks*, ed. Atomizdat. 1975. 272 pages.
80. Galmiz, O., et al., *Study of surface dielectric barrier discharge generated using liquid electrodes in different gases*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2016. **49**(6).
81. Hickling, A. and Ingram, M.D., *Contact glow-discharge electrolysis*. Transactions of the Faraday Society, 1964. **60**(4964): p. 783-&.
82. Mariotti, D., et al., *Plasma-liquid interactions at atmospheric pressure for nanomaterials synthesis and surface engineering*. Plasma Processes and Polymers, 2012. **9**(11-12): p. 1074-1085.
83. Bruggeman, P., et al., *Plasma-liquid interactions: A review and roadmap*. Plasma sources science and technology, 2016. **25**(5): p. 053002.
84. Bruggeman, P. and Leys, C., *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(5).

85. Kuwahata, H. and Mikami, I., *Generation of nitric acid and nitrous acid in distilled water irradiated with atmospheric-pressure plasma jet*. e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2014. **12**: p. 410-413
86. Abel, B., et al., *On the nature and signatures of the solvated electron in water*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(1): p. 22-34.
87. Akolkar, R. and Sankaran, R.M., *Charge transfer processes at the interface between plasmas and liquids*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2013. **31**(5).
88. Lenz, K., et al., *Monitoring, removal and risk assessment of cytostatic drugs in hospital wastewater*. Water Science and Technology, 2007. **56**(12): p. 141-149.
89. Bouchard, M., et al., *Rapid nucleation of iron oxide nanoclusters in aqueous solution by plasma electrochemistry*. Langmuir, 2015. **31**(27): p. 7633-7643.
90. Fortin, M.A., et al., *Radioactive and/or magnetic metal nanoparticles and process and apparatus for synthesizing same*, WO2012083442, CA2859694, and US20140227176,, Filing date: 2011-12-20, Publication year: 2012.
91. Fortin, M.A., et al., *Plasma method and apparatus for synthesizing metal nanoparticles*, Ep3233338A1, CA2970947A1, US10513790B2, and WO2016095035A1, Filing date: 2015-12-15, Publication year: 2016.
92. Sauvageau, J.F., et al., *Colloidal suspensions of platinum group metal nanoparticles (pt, pd, rh) synthesized by dielectric barrier discharge plasma (dbd)*. Particle & Particle Systems Characterization, 2018. **35**(4).
93. Leng, Y., *Materials characterization : Introduction to microscopic and spectroscopic methods*. 2013. 392 pages.
94. Skoog, D.A., Crouch, S.R., and Holler, F.J., *Principles of instrumental analysis*. 2007, Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. 1092 pages.
95. Moulder, J.F. and Chastain, J., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data*. 1992: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation. 260 pages.
96. Allagui, A., Baranova, E.A., and Wuthrich, R., *Synthesis of ni and pt nanomaterials by cathodic contact glow discharge electrolysis in acidic and alkaline media*. Electrochimica Acta, 2013. **93**: p. 137-142.
97. Kim, H.S., et al., *Use of plasma gliding arc discharges on the inactivation of e-coli in water*. Separation and Purification Technology, 2013. **120**: p. 423-428.
98. Mandilas, C., et al., *Synthesis of aluminium nanoparticles by arc plasma spray under atmospheric pressure*. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2013. **178**(1): p. 22-30.
99. Wei-Hung, C., Carolyn, R., and Sankaran, R.M., *Continuous-flow, atmospheric-pressure microplasmas: A versatile source for metal nanoparticle synthesis in the gas or liquid phase*. Plasma Sources Science and Technology, 2010. **19**(3): p. 034011.
100. Saito, N., Bratescu, M.A., and Hashimi, K., *Solution plasma: A new reaction field for nanomaterials synthesis*. Japanese Journal of Applied Physics, 2017. **57**(1): p. 0102A0104.
101. Nosenko, T., et al., *Low-temperature atmospheric-pressure plasmas as a source of reactive oxygen and nitrogen species for chronic wound disinfection*. Free Radical Biology and Medicine, 2009. **47**: p. S128-S128.
102. Ostrikov, K., Cvelbar, U., and Murphy, A.B., *Plasma nanoscience: Setting directions, tackling grand challenges*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2011. **44**(17): p. 29.
103. Lin, L.L. and Wang, Q., *Microplasma: A new generation of technology for functional nanomaterial synthesis*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2015. **35**(6): p. 925-962.
104. Kortshagen, U.R., et al., *Nonthermal plasma synthesis of nanocrystals: Fundamental principles, materials, and applications*. Chemical Reviews, 2016. **116**(18): p. 11061-11127.
105. Leclerc, M. and Gauvin, R., *Functional materials, for energy, sustainable development and biomedical sciences*. De gruyter textbook. 2014: De Gruyter. 469 pages.

106. Becker, K.H., Schoenbach, K.H., and Eden, J.G., *Microplasmas and applications*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(3): p. R55-R70.
107. Clergeaud, G., et al., *Liposomal nanoreactors for the synthesis of monodisperse palladium nanoparticles using glycerol*. Langmuir, 2013. **29**(49): p. 15405-15413.
108. Cox, L.E., Wehry, E.L., and Peters, D.G., *Photoaquation of hexachloroplatinate(iv)*. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1972. **34**(1): p. 297-&.
109. Grace, A.N. and Pandian, K., *One pot synthesis of polymer protected pt, pd, ag and ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol - a comparative study*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **104**(1): p. 191-198.
110. Hei, H., et al., *Controlled synthesis and characterization of noble metal nanoparticles*. Soft Nanoscience Letters, 2012. **2**(3): p. 7.
111. Murray, P., Koch, K.R., and van Eldik, R., *Mechanism of tetrachloroplatinate(ii) oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution*. Dalton Transactions, 2014. **43**(17): p. 6308-6314.
112. Rakap, M., *The highest catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane by poly(n-vinyl-2-pyrrolidone)-protected palladium-rhodium nanoparticles for hydrogen generation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2015. **163**: p. 129-134.
113. Sarioglan, S., *Recovery of palladium from spent activated carbon-supported palladium catalysts precipitation by sodium borohydride allows high grade recovery of palladium*. Platinum Metals Review, 2013. **57**(4): p. 289-296.
114. Wolsey, W.C., Reynolds, C.A., and Kleinberg, J., *Complexes in the rhodium(iii)-chloride system in acid solution*. Inorganic Chemistry, 1963. **2**(3): p. 463-468.
115. Foster, J.E., *Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future*. Physics of Plasmas, 2017. **24**(5): p. 055501.
116. Samukawa, S., et al., *The 2012 plasma roadmap*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012. **45**(25): p. 253001.
117. Malik, M.A., Ghaffar, A., and Malik, S.A., *Water purification by electrical discharges*. Plasma Sources Science and Technology, 2001. **10**(1): p. 82.
118. Bratescu, M.A., et al., *Size-controlled gold nanoparticles synthesized in solution plasma*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(50): p. 24569-24576.
119. Hieda, J., Saito, N., and Takai, O., *Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2008. **26**(4): p. 854-856.
120. Hart, E.J. and Boag, J., *Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1962. **84**(21): p. 4090-4095.
121. Mozumder, A., *Fundamentals of radiation chemistry*. 1999, Academic Press: Elsevier. 392 pages.
122. Neumark, D.M., *Ultrafast spectroscopy: Ejecting electrons from water*. Nature chemistry, 2010. **2**(4): p. 247-248.
123. Siefermann, K.R., et al., *Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water*. Nature chemistry, 2010. **2**(4): p. 274-279.
124. Brandon, N., et al., *The direct electrowinning of gold from dilute cyanide leach liquors*. Hydrometallurgy, 1987. **18**(3): p. 305-319.
125. Azmah Hanim, M.A., *3.15 electroless plating as surface finishing in electronic packaging*. Comprehensive materials finishing, ed. M.S.J. Hashmi. 2017, Oxford: Elsevier. 10 pages.
126. Osaka, T., et al., *Development of new electrolytic and electroless gold plating processes for electronics applications*. Science and Technology of Advanced Materials, 2006. **7**(5): p. 425-437.
127. Vorobyova, T.N., et al., *Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath*. Surface & Coatings Technology, 2004. **176**(3): p. 327-336.

128. Shacham-Diamand, Y., et al., *30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems*. Microelectronic Engineering, 2015. **132**: p. 35-45.
129. Loto, C.A., *Electroless nickel plating - a review*. Silicon, 2016. **8**(2): p. 177-186.
130. Frost, K., Hua, I., and Ieee, *A spatially explicit assessment of water use by the global semiconductor industry*. 2017 ieee conference on technologies for sustainability. 2017, New York: Ieee. 4 pages.
131. Barbosa, L., Sobral, L.G.S., and Dutra, A., *Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: Performance evaluation of different reaction systems*. 2001. p. 963-974.
132. Hijosa-Valsero, M., et al., *Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **262**: p. 664-673.
133. Hijosa-Valsero, M., et al., *Removal of cyanide from water by means of plasma discharge technology*. Water Research, 2013. **47**(4): p. 1701-1707.
134. Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W., *From ozone generators to flat television screens: History and future potential of dielectric-barrier discharges*. Pure and Applied Chemistry, 1999. **71**(10): p. 1819-1828.
135. Brandenburg, R., *Dielectric barrier discharges: Progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments*. Plasma Sources Science & Technology, 2017. **26**(5).
136. Baudrand, D. and Bengston, J., *Electroless plating processes: Developing technologies for electroless nickel, palladium, and gold*. Metal Finishing, 1995. **93**(9): p. 55-57.
137. CRC Press. *Crc handbook of chemistry and physics: 88th edition*. 2007; Available from: <http://archive.wikiwix.com/cache/?url=http%3A%2F%2Fwww.hbcpnetbase.com%2F>, accessed on: February, 2020.
138. Cook, R., et al., *An xps study of the adsorption of gold (i) cyanide by carbons*. Hydrometallurgy, 1989. **22**(1): p. 171-182.
139. Maye, M.M., et al., *X-ray photoelectron spectroscopic study of the activation of molecularly-linked gold nanoparticle catalysts*. Langmuir, 2003. **19**(1): p. 125-131.
140. Yang, P. and Bao, Y.S., *Palladium nanoparticles supported on organofunctionalized kaolin as an efficient heterogeneous catalyst for directed c-h functionalization of arylpyrazoles*. Rsc Advances, 2017. **7**(85): p. 53878-53886.
141. IC Insights. *Global wafer capacity*. 2018; Available from: <http://www.icinsights.com/services/global-wafer-capacity>, accessed on: 2020-02-25.
142. Markets and Markets. *Flip chip technology market by wafer bumping process (cu pillar, lead-free), packaging technology (2d ic, 2.5d ic, 3d ic), packaging type (bga, pga, lga, sip, csp), product (memory, led, cpu, gpu, soc), application and geography - global forecast to 2022*. 2016; Available from: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/flip-chip-technology-market-264572064.html>, accessed on: 2020-02-25.
143. World Health Organization, *Safe management of wastes from health-care activities*, ed. A. Prüss, E. Giroult, and P. Rushbrook. 1999. 242 pages.
144. Tyson, J., *Atomic absorption spectroscopy, by b. Welz and m. Sperling*. Vol. 54. 2000 pages.

Annexes

Annexe 1. Méthodologie de mesure pour les distributions de taille de nanoparticules en MET

Lors de l'acquisition d'images de microscopie électronique à transmission (MET), il faut s'assurer que la taille des nanoparticules étudiées corresponde à environ 1/10 de la taille de l'image. De cette manière, l'erreur de mesure pour construire une distribution de taille sera minimisée. Suite à l'acquisition des images à fort grossissement, la première étape est de convertir les images en noir et blanc, à l'aide d'un logiciel de traitement d'images. Dans le cadre de ce projet, le logiciel ImageJ a été utilisé à cette fin. Les régions sombres sur l'image en noir et blanc devraient correspondre aux nanoparticules métalliques, alors que les régions claires devraient correspondre aux zones où les nanoparticules sont absentes. Une représentation schématique de la conversion de l'image en noir et blanc est présentée à la **Figure A.1**. L'échelle de l'image est prise en compte pour l'analyse de taille. Il suffit, avec les outils du logiciel, de tracer une ligne correspondant aux dimensions de l'échelle, puis d'assigner une valeur de XX nm à cette ligne.

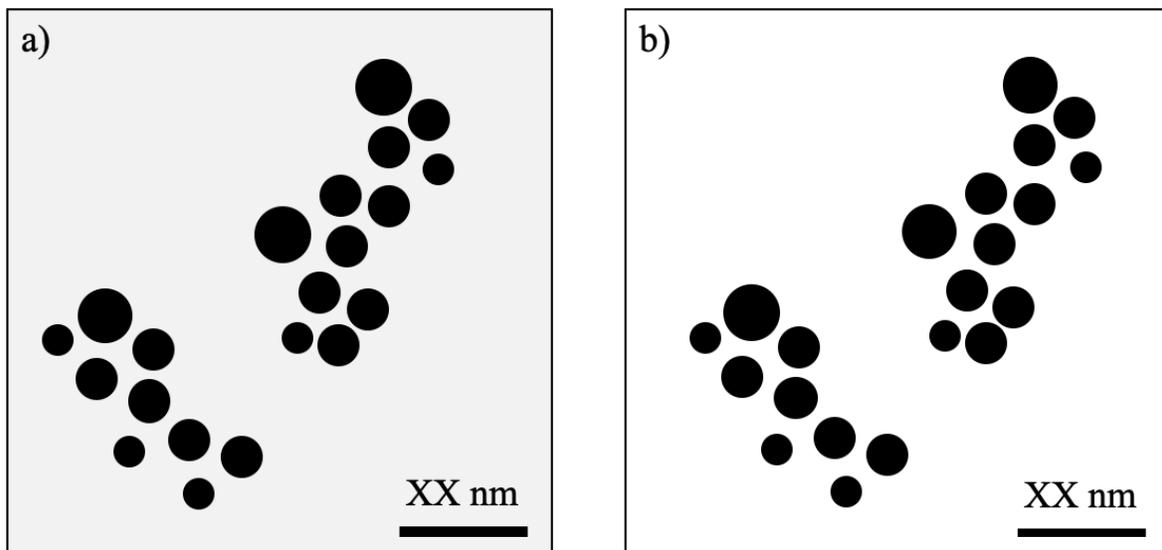


Figure A.1. Représentation schématique de la conversion d'une image de MET en noir et blanc pour l'analyse de distribution de tailles des nanoparticules.

Les logiciels de traitement d'image sont en mesure de délimiter le contour des nanoparticules automatiquement, à condition que ces dernières soient bien délimitées. Dans l'éventualité où les nanoparticules sont collées ou superposées, elles devront être délimitées manuellement avec les outils du logiciel. Suite à la délimitation d'un minimum de 300 nanoparticules situées sur trois quadrants différents de la grille de MET, il est possible d'estimer l'aire des nanoparticules et d'exporter les données obtenues dans un tableur. L'aire des nanoparticules peut être utilisée pour calculer leur diamètre, en assumant que la morphologie des nanoparticules est sphérique ($A = \pi D^2/4$). Dans l'éventualité où les nanoparticules synthétisées ne sont pas parfaitement sphériques, il est également possible de calculer leur facteur de sphéricité. Des données statistiques, telles que la moyenne et l'écart-type du diamètre des nanoparticules peuvent ensuite être déterminées. Finalement, un histogramme est construit en séparant les diamètres selon différents intervalles. Cette méthode permet d'obtenir un histogramme de distribution de taille basé sur le nombre de nanoparticules. Cependant, il est également possible de construire un histogramme selon le volume de nanoparticules. Pour ce faire, il faut débiter par calculer le volume des nanoparticules à partir de leurs dimensions. Il faut ensuite calculer le volume total de nanoparticules, puis calculer les volumes relatifs de chaque nanoparticule identifiée selon le volume total. Les nanoparticules peuvent ainsi être séparées selon leur volume relatif.

Annexe 2. Protocole de digestion des nanoparticules de métaux nobles pour analyse élémentaire

La digestion des nanoparticules de métaux du groupe du platine et de métaux nobles est à la base des bilans de masse effectués dans le cadre de ce projet de maîtrise pour estimer la récupération des métaux par traitement plasma. Le protocole de digestion utilisé pour ces travaux de recherche a été élaboré en tenant compte des informations tirées d'un ouvrage sur la spectroscopie d'émission atomique. [144] Le protocole est le suivant :

1. Préparer le nombre de *digitubes* (tubes gradués de 10 mL en polymère conçus pour la digestion d'échantillons) nécessaires afin de digérer vos échantillons.
2. Identifier les *digitubes* au crayon feutre.
3. Pipeter 1 mL de solution de NPs dans les *digitubes*. Diluer au besoin, car il est inutile d'avoir une concentration plus élevée que la limite de quantification de l'appareil d'analyse.
4. Pipeter 1 mL d'eau nanopure dans au moins 2 *digitubes*. Ces derniers correspondent à des blancs et subiront les mêmes étapes de digestion que les échantillons de NPs.
5. Préparer le montage de digestion. Une plaque chauffante est disposée sur un support universel. Un thermomètre est fixé sur le support universel à l'aide d'une pince. Un cristalliseur est disposé sur la plaque chauffante. Un support à *digitubes* est ensuite inséré dans le cristalliseur. De l'huile de silicone est ajoutée au cristalliseur. Disposer les *digitubes* dans le cristalliseur rempli d'huile. Les *digitubes* devraient être immergés dans l'huile jusqu'à environ 5 mL et ne devraient pas toucher au fond du cristalliseur. Il est recommandé de laisser au moins un espace libre entre chaque *digitube* pour assurer que chaque tube soit bien immergé dans l'huile.
6. Chauffer le cristalliseur rempli d'huile jusqu'à ce qu'il atteigne 80 °C. Ne pas surchauffer l'huile, car les *digitubes* ne peuvent pas supporter une température trop élevée.
7. Ajouter 3 mL de HCl et 1 mL de HNO₃ dans chaque *digitube*. Les réactifs utilisés devraient contenir un minimum d'impuretés métalliques (grade trace métal). Il devrait y avoir formation d'eau régale et les solutions devraient devenir jaune/orange. La couleur des solutions peut varier en fonction de la nature des nanoparticules digérées et de leur concentration.

8. Laisser les solutions réagir avec l'eau régale pendant 3 h à 80 °C.
9. Arrêter la plaque chauffante et laisser refroidir les digitubes à l'air sous hotte. Le support à digitubes peut être retiré de l'huile et déposé sur du papier brun pour accélérer le refroidissement des digitubes. Un verre de montre peut être disposé sur les digitubes pour éviter l'introduction de contaminants par leur ouverture.
10. Une fois que les digitubes ont refroidi, noter le volume de solution dans chacun des digitubes.
11. Ajuster le volume des solutions à 10 mL avec de l'eau nanopure en se servant de la graduation des digitubes. Visser les bouchons sur chaque digitube, puis agiter au vortex quelques secondes pour obtenir un mélange homogène. Pour les analyses MP-AES, il est recommandé de fournir plus de solution que nécessaire, car le ou la technicienne de laboratoire pourrait être obligé de faire plusieurs étapes de dilution pour les analyses si les solutions sont trop concentrées.
12. Nettoyer la surface extérieure de chacun des digitubes avec du papier brun pour retirer les traces d'huile restantes.
13. Disposer les digitubes sur un support adéquat pour leur transport.

Notes complémentaires :

1. Noter toutes les étapes de dilution durant la digestion des échantillons dans votre cahier de laboratoire afin de faciliter vos calculs de concentration.