



# Développement d'outils microfluidiques pour l'analyse et la récupération de métaux précieux issus du retraitement des déchets électroniques

Jérémie Gouyon

## ► To cite this version:

Jérémie Gouyon. Développement d'outils microfluidiques pour l'analyse et la récupération de métaux précieux issus du retraitement des déchets électroniques. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEC009 . tel-02879859

HAL Id: tel-02879859

<https://pastel.hal.science/tel-02879859>

Submitted on 24 Jun 2020

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

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



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Développement d'outils microfluidiques pour l'analyse  
et la récupération de métaux précieux issus du  
retraitement des déchets électroniques**

**Development of microfluidics tools for the analysis and  
recovery of precious metals from electronic waste**

Soutenue par  
**Jérémie GOUYON**

Le 25 Octobre 2019

Ecole doctorale n° 406  
**Chimie moléculaire de Paris**  
**centre**

Spécialité  
**Chimie Moléculaire**

**Composition du jury :**

Michel, CASSIR Professeur, IRCP (UMR CNRS 8247)	<i>Président</i>
Laurent, BOUFFIER Chargé de Recherche CNRS, ICM (UMR CNRS 5255)	<i>Rapporteur</i>
Anne-Laure, DEMAN Maître de Conférences, INL (UMR CNRD 5270)	<i>Rapporteuse</i>
José Carlos, DIEZ MASA Directeur de recherche, IQOG (CSIC)	<i>Examinateur</i>
Sophie, GRIVEAU Maître de Conférences, i-CLeHS (CNRS 2027)	<i>Examinaterice</i>
Alain, WALCARIUS Directeur de Recherche CNRS, LCPME (UMR CNRS 7564)	<i>Examinateur</i>
Anne, VARENNE Professeur, i-CLeHS (CNRS 2027)	<i>Directrice de thèse</i>









## REMERCIEMENTS

---

*Trois années au sein de l'équipe Synthèse, Électrochimie, Imagerie et Systèmes Analytiques pour le Diagnostic (CNRS Chimie ParisTech FRE 2027) auront suffi à parfaire des connaissances embryonnaires qui ne demandaient qu'à s'épanouir dans un environnement propice à la recherche scientifique, mais aussi à la recherche de soi. Il est de commune mesure de commencer par remercier celles et ceux sans qui rien ne serait possible et rien n'aurait été possible, c'est pourquoi les noms vont défiler avec pour chacun d'entre eux la contribution qu'il ou elle a apporté dans cette formidable aventure.*

*Je vais commencer par remercier mes directeurs de thèse, le professeur Anne Varenne et le directeur de recherche Fethi Bedioni. Chacun d'entre vous aura porté ce projet de tout son cœur, soutenant avec habileté les piliers qui forment aujourd'hui les fondations de ce manuscrit tout entier. Anne Varenne, pour ta présence d'esprit et ton caractère posé, pour ta vision d'ensemble et ta clairvoyance ainsi que pour ta passion dans ce projet pour lequel tu es l'instigatrice, je te remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse qui, je m'accorde à le dire, porte à lui seul des messages prometteurs pour un avenir radieux où l'homme saura s'assagir et profiter des ressources planétaires sans verser dans l'excès. Quant à Fethi, pour ta vision à long terme, ton expérience du domaine de la recherche, ta curiosité et tes idées现实istes, je ne saurais te décrire autrement que par ces quelques mots combien tes appuies ont été nécessaires à la concrétisation de certains aspects très spécifiques du projet. Merci à vous deux pour cette opportunité qui ouvre la voie vers de meilleurs lendemains.*

*J'en viens ensuite à remercier les autres acteurs fortement impliqués dans ce projet, Fanny d'Orlyé et Sophie Griveau. Car chacune d'entre vous aura su tenir ses promesses de co-encadrantes disponibles, vous méritez votre place dans ces quelques lignes. Fanny, car tes compétences en analyse auront servi à mieux appréhender les lignes techniques de certains outils, pour tes qualités littéraires mais aussi par ta pédagogie et ton entêtement à vouloir toujours aller plus loin, repoussant les limites au maximum pour une meilleure appropriation du sujet. Sophie, pour la formation d'électrochimiste que tu as décalqué sur moi, pour le meilleur et pour le pire, pour tes retours rapides et ton engouement pour la nouveauté, pour les thés et les voyages retour sur la ligne B. Je vous remercie chaleureusement d'avoir vous aussi vu en moi quelqu'un capable de soutenir ce travail, m'accordant à ce titre l'opportunité de faire mes preuves.*

*Je remercie ensuite les membres du jury de thèse : la maître de conférences Anne-Laure Deman et le chargé de recherche Laurent Bouffier pour leur travail de rapporteurs, ainsi que le professeur Michel Cassir, le directeur de recherche Alain Walcarius et le directeur de recherche Jose Carlos Diez-Masa à titre d'examinateurs et l'économiste Rachel Baudry à titre d'invitée ; merci pour votre temps et votre intérêt pour cette synthèse globale d'un travail qui, je l'espère, saura susciter votre intérêt.*

*Le projet étant cofinancé par la Chaire Mines Urbaines et par l'ADEME, je me dois bien sûr de remercier ces différents organismes et les différents acteurs qui ont versé sur le projet un œil des plus vigilants : Gérard Côte et Vincent Semetey, successivement responsables de la chaire, pour leur apport scientifique et les invitations aux congrès / séminaires thématiques m'ayant permis d'approfondir mes connaissances dans le domaine du recyclage, du concept d'économie circulaire et d'approcher des industriels sensibles aux problèmes du recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques. Merci aussi à Adeline Collin pour la gestion administrative et financière, des services rendus et pour son temps. Je remercie une nouvelle fois Rachel Baudry, ingénierie référente auprès de l'ADEME pour les discussions et réunions enrichissantes et son éclairage sur certains points pour lesquels nous ne pouvions pas toujours apporter une lumière vive.*

*Je remercie également Laurent Thouin et Catherine Sella pour leur collaboration sur une partie du projet, lesquels ont su prendre le temps de répondre à mes questions et de m'introduire en partie dans leurs recherches. Je tiens aussi à remercier l'apport technique et scientifique des ingénieurs et techniciens de la plateforme de microfabrication de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (Guillaume Laffite, Olivier Lesage et Navel Cherkaoui) pour les nombreux masques et outils de microfabrication rendus accessibles par leur travail. Je remercie par ailleurs d'autres usagers de la plateforme (Julien Wengler et Aurélien Lepoëtre notamment), lesquels m'ont montré une grande partie des méthodes de microfabrication et m'ont rendu un immense service en prenant le temps de me guider vers des outils d'impression 3D.*

*Je vais aussi remercier d'autres acteurs de ma thèse qui gravitent autour de mon bureau, en commençant par la plateforme de TP au-dessus de ma tête : merci à Sebastiana, Peggy et Julien, pour leur assistance lors de mes premiers pas d'enseignant, et ma gratitude lorsqu'ils m'ont apporté des solutions à des problèmes quotidiens (produits manquants, soudures pour câbles...). Je remercie les autres doctorants de l'école avec lesquels nous partagions une certaine proximité (Caroline, Ersan, Thomas...) mais aussi, bien entendu, les doctorants du laboratoire : Samantha, dont le stress communicatif n'aura jamais su me*

---

## REMERCIEMENTS

---

*faire fléchir (attendez... ce ne serait pas l'inverse ?). Ménel, dont la voix porte aussi loin qu'un mégaphone et dont le rire fait trembler les murs. Marion, qui s'extasie toujours devant mes PPT. Sarah, dont j'envie fortement la blancheur de peau et l'épaisseur de cheveux. Getnet who asked me so much and rewarded me with the greatest meal ever (Ethiopian food!). Yuan Yuan, whom I initially doubted about her name pronunciation. But also Julia and Craig, interns and co-workers who contributed to the edifice. Joffrey, post-doc parmi les post-doc aux allures de nounours. Et les autres membres du laboratoire, permanent ou pas : Cyrine, Christian, Camille, Bich-Thuy, les autres stagiaires, thésards et post-doctorants trop nombreux pour tous les citer.*

*Merci à vous pour m'avoir supporté lors de mes crises identitaires, mes sifflements quotidiens et mes ouvertures de portes magistrales.*

*Il me reste encore à remercier mes amis de toujours : Erwan, Tristan, Bastien, que j'importune depuis la maternelle. Valentin, dont l'écho libre encore aujourd'hui depuis que nous avons retenu notre souffle lors des résultats du bac. Claire et Fanny, notre trio hétéroclite qui a longtemps colonisé le quatrième banc sur la droite des amphithéâtres de Jussieu (à moins que ce ne soit le cinquième ?). Laura, Laura et Romain qui m'ont fait goûter au plaisir du théâtre d'improvisation, passion découverte bien trop tard selon moi.*

*Enfin, je remercie ma famille : Maman et Papa, car leur soutien m'a permis de franchir des barrières que je ne pouvais voir sur mon chemin. Mon frère et ma sœur, qui m'ont toujours vu comme le petit génie de la famille (P.S : il n'en est rien en réalité). Et pour finir, à mon « canard » favoris qui m'ouvre ses ailes lors des moments difficiles. À toi qui me donnes envie de continuer. À toi qui as su patienter si longuement.*

*Merci.*

LE TEMPS EST UN ENNEMI QU'IL ME TARDE DE DEVANCER.

TIME IS AN ENEMY THAT I LOOK FORWARD TO ANTICIPATING.

## AIDE A LA LECTURE

---

Ce manuscrit de doctorat décrit le projet de développement d'un laboratoire sur puce pour l'analyse et la récupération des métaux stratégiques dans les déchets d'équipements électriques et électroniques. Il est divisé en 4 parties distinctes, introduites par un résumé substantiel en français :

- (i) Chapitre I - ***État de l'art***, exclusivement rédigé en français.
- (ii) Chapitre II – ***Comportement des métaux précieux en lixiviat artificiel : spéciation et interactions avec la thiourée***, comportant un article en cours de soumission et exclusivement rédigé en anglais.
- (iii) Chapitre III – ***Intégration de microélectrodes composites réutilisables en microsystèmes hybrides verre-NOA®***, comportant un article en cours de soumission et exclusivement rédigé en anglais.
- (iv) Chapitre IV – ***Outils microfluidiques pour l'analyse et la déplétion des métaux précieux***, exclusivement rédigé en anglais.

De plus, chaque chapitre contient sa propre section bibliographique pour une meilleure compréhension.

## READING SUPPORT

---

This doctoral manuscript describes the development project of a lab-on-a-chip for the analysis and recovery of strategic metals in waste electrical and electronic equipment. It is divided into 4 distinct parts, introduced by a substantial summary in French:

- (i) Chapter I – ***State of the art***, written exclusively in French.
- (ii) Chapter II – ***Behavior of precious metals in artificial leach liquor: speciation and interaction with thiourea***, with an article being submitted and written exclusively in English.
- (iii) Chapter III – ***Integration of reusable composite microelectrodes into glass-NOA® hybrid microsystems***, with an article being submitted and written exclusively in English.
- (iv) Chapter IV – ***Microfluidic tools for precious metals analysis and depletion***, written exclusively in English.

In addition, each chapter contains its own bibliographic section for a better understanding.

# **RESUMÉ DE LA THÈSE**

# I. LES D3E, LES PCBs ET LES METAUX STRATEGIQUES

## I.1. Les D3E : Du déchet à la mine urbaine

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (ou D3E) sont une source croissante de reliquats provenant d'un usage particulier et professionnel de plus en plus important. Que ce soient les objets courants (tels que les téléphones portables, les ordinateurs, les écrans de télévision, les machines à laver, les réfrigérateurs) ou des items de moins grande consommation (tels que les panneaux photovoltaïques ou les dispositifs médicaux), ces objets sont initialement définis comme des équipements fonctionnant « grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou s'il s'agit d'un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1000 V en courant alternatif et 1500 V en courant continu »<sup>1</sup>. Leur tonnage augmentant chaque année, leur récupération et leur valorisation revêtent aujourd'hui une importance économique et environnementale majeure. Par leur composition parfois nocive (gaz réfrigérant, métaux toxiques, ...), ils présentent un impact environnemental important ; mais ils sont aussi source de nombreuses richesses qu'il convient d'exploiter pour mieux les réintroduire dans le cycle de vie des matériaux parfois jugés critiques, et qui leur vaut aujourd'hui l'appellation de mines urbaines.

S'inscrivant dans un contexte de transition énergétique, le recyclage des D3E se veut associé au concept d'économie circulaire<sup>2</sup>, dont le principe fondamental réside dans la conservation des ressources sur le long terme, même après usage de produits manufacturés. Ceci passe donc par la mise au point de processus adaptés à la récupération de matériaux d'intérêt, tel qu'il est possible de le voir sur des chaînes de démantèlements spécialisés<sup>3</sup>. Certains industriels concentrent leurs efforts vers une conception de nouveaux produits pensés pour être recyclés en fin de vie, avec le soutien d'éco-organismes spécialisés<sup>4</sup>. Si l'on s'intéresse à la composition des D3E, on se rend compte de leur richesse en éléments métalliques. Le Tableau 1 résume la composition globale des D3E.

La collecte de ces D3E est une étape cruciale pour envisager la récupération de ces éléments. La

**Tableau 1 – Composition moyenne des D3E ménagers collectés en 2015**

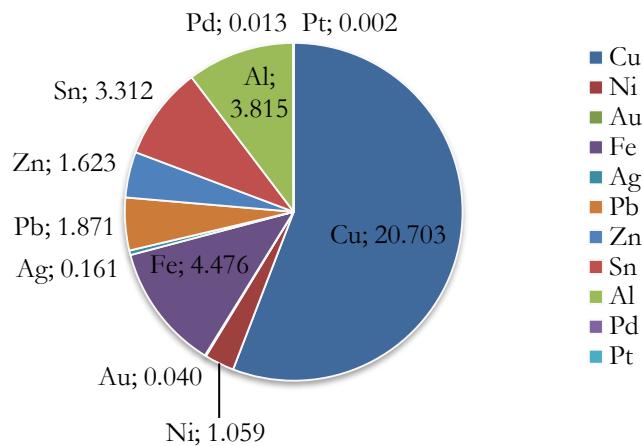
Matière	% en masse
Métaux Ferreux	48
Plastiques	17
Résidus de Broyage	13
Verres	10
Métaux non Ferreux	7
Fraction minérale	2
Cartes de circuits imprimés	2
Autres	1

sensibilisation du grand public et des industriels est en France assurée par un ensemble d'éco-organismes spécialisés (Eco-Systèmes, Recylum, Corepile...)<sup>5</sup> qui co-organisent avec les professionnels la création d'un réseau national entre les consommateurs et les acteurs du recyclage. La récupération des différents éléments s'effectue alors par le biais de procédés industriels<sup>6</sup> par filières : la société Umicore prend en charge les résidus ferreux issus du broyage de D3E, ainsi que de la récupération de circuits imprimés (printed circuit boards, PCBs) pour des taux de collectes en métaux du groupe du platine (PGM) colossaux (>50 tonnes/an)<sup>7</sup>. En France, des centres de tri tels que l'organisme Triade électronique<sup>8</sup> assurent le démantèlement et le broyage de matrices, avec obtention en bout de chaîne de traitement de produits relativement purs : plastiques avec tri optique<sup>8</sup> d'une part et fractions métalliques de l'autre qui seront par la suite de nouveau traitées par des professionnels du secteur<sup>9</sup>.

## I.2. Les circuits imprimés, une source de métaux stratégiques

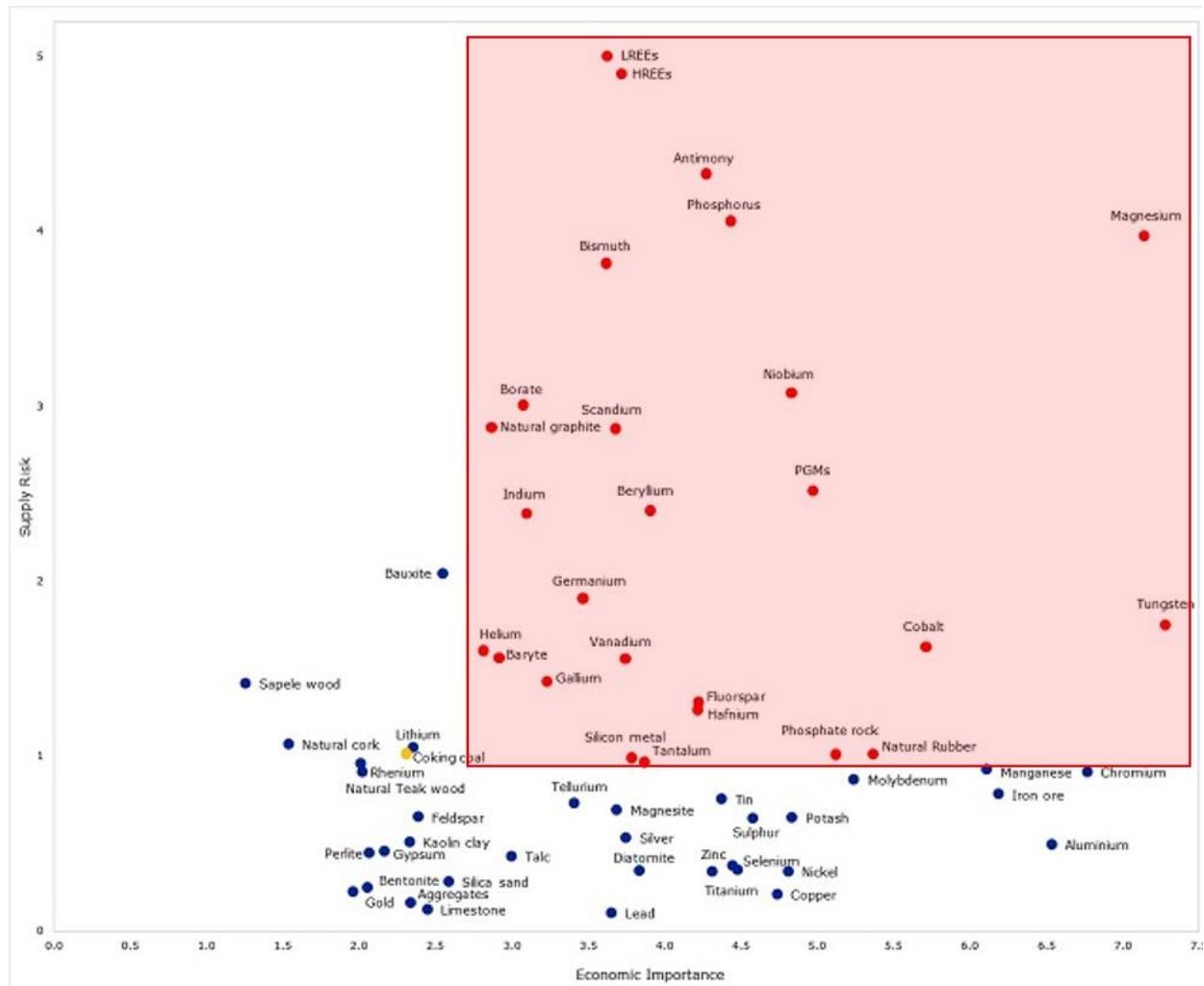
Parmi les éléments référencés dans les D3E, les circuits imprimés – que l'on reconnaît à leurs bases isolantes, aux substrats de cuivre conducteurs et aux multiples composés électroniques soudés en leur surface – sont constitués d'un nombre conséquent de matériaux aux propriétés variées. Ils sont composés en moyenne en masse à 40 % de métaux, 30 % de plastiques et 30 % de matériaux céramiques<sup>10</sup>. Ces mines présentent un intérêt particulier pour leur fraction notable de matières jugées critiques, même si elles sont présentes en faible quantité. Et si leur composition exacte varie en fonction de leur utilisation et de leur origine temporelle, il est néanmoins possible d'estimer des teneurs moyennes. Une évaluation de leur quantité est présentée en Figure 1.

Les métaux communs tels que le cuivre sont majoritaires, du fait de leurs propriétés conductrices. D'autres espèces métalliques, connues sous le terme de métaux précieux sont aussi présentes : le platine (Pt), le palladium (Pd) ou même l'or (Au) sont souvent utilisés pour la fabrication par exemple de disques durs ou pour d'autres outils informatiques à haute valeur ajoutée.



**Figure 1 – Pourcentage en masse de la composition des PCBs en métaux. Moyennes estimées à partir de différents articles<sup>10-13</sup>**

Ces métaux sont stratégiques du fait de leur coût ( $> 20\,000 \text{ €/kg}$ <sup>14</sup>) et de leur caractère jugé critique par la Commission Européenne<sup>15</sup>. Un matériau est dit critique (ou stratégique) s'il est sujet à de fortes fluctuations économiques et à des risques d'approvisionnement sensibles, comme suggéré en Figure 2.



**Figure 2 – Risque d'approvisionnement de certains matériaux en fonction de leur importance économique. Les métaux dits stratégiques apparaissent en rouge, conjointement à d'autres matériaux non métalliques<sup>16</sup>. L/H REE = Light/Heavy Rare Earth Elements**

En raison de leur criticité et de leur teneur dans les PCBs, il est donc intéressant de se pencher davantage sur la question du recyclage des PGM, et des méthodologies développées dans ce but. Un état de l'art permet de lister les grands axes de procédés envisageables pour le traitement de ces matrices, et peuvent être résumés comme suit<sup>17</sup> :

(i) Un broyage est à la base de tout procédé industriel. Il est simple à mettre en œuvre et présente l'avantage de permettre un premier tri des matières par diminution de la granulométrie et séparation des poussières par type (métaux ferreux, non-ferreux et plastiques, à des tailles inférieures au millimètre). Cette

réduction en taille permet en outre d'améliorer les rendements des traitements sous-mentionnés.

(ii) Un traitement pyrométallurgique permet d'éliminer les matières plastiques, récupérées sous forme de gaz et d'huiles potentiellement valorisables. Même si elle présente l'inconvénient d'être très énergivore en raison des températures requises pour pyrolyser les plastiques ( $> 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>18</sup>, c'est une étape nécessaire pour améliorer la pureté des broyats de PCBs avant d'envisager la dernière étape de traitement.

(iii) Un traitement hydrométallurgique permet de lixivier avec plus ou moins de sélectivité les métaux sous forme ionique dans des bains chimiques. La littérature mentionne 4 milieux particulièrement efficaces pour la lixiviation sélective du Pt, du Pd et de l'Au : des milieux riches en ligands cyanure ( $\text{CN}^-$ )<sup>19</sup>, thiourée<sup>12</sup>, thiosulfate<sup>20</sup> ou un milieu acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )<sup>21</sup> en présence d'oxydants.

Parmi ces milieux lixiviants, deux d'entre eux ont montré des capacités particulièrement intéressantes : le milieu thiourée, du fait des interactions entre le ligand organique et les métaux précieux, ainsi que le milieu  $\text{HCl}$ . Divers processus ont été proposés pour des traitements successifs de PCBs afin de récupérer différents métaux (Cu...) et notamment les métaux précieux<sup>22</sup>. Les processus de purification de ces lixiviats sont tout aussi divers : extraction liquide-liquide avec utilisation de liquides ioniques, extractions sur phase solide plus ou moins spécifiques, précipitation, cémentation et électro-affinage<sup>13,23–26</sup> sont autant de procédures applicables dans le cas de solutions de lixiviats acides, avec toutefois la nécessité de bien connaître la spéciation des métaux – c'est-à-dire les caractéristiques physico-chimiques des espèces dans un milieu donné – pour travailler dans des conditions optimales et effectuer une récupération totale.

### I.3. PGM : vers une valorisation rentable ?

Dans le contexte du recyclage des PCBs, les métaux précieux ne représentent pas un tonnage important dans ces matrices complexes et la question du recyclage de matériaux très « dilués » se pose. Certains acteurs privés du recyclage (Umicore, Morphosis...) indiquent traiter des PCBs pour la récupération des métaux, avec des bains de traitements hydrométallurgiques et d'électroaffinages permettant, dans les meilleurs cas de figure, d'obtenir des métaux de pureté excédant les 99,9%. Mais quel est réellement le bénéfice économique de ces mines urbaines ? Si l'on considère le cours de la bourse comme un indicateur des prix des métaux recyclés et les données de « concentration » en métaux dans les PCBs précédemment citées, on peut estimer à plus de 7,7, 96,9 et 266,0 millions d'euros de Pt, Pd et Au respectivement présents dans les D3E collectés sur une année<sup>27</sup> en France. Ces sommes colossales accentuent davantage la dénomination de mines urbaines : nos téléphones usagés sont de véritables « mines urbaines », expliquant pourquoi les prix de récupérations par les sociétés de retraitement peuvent varier de 1 à plus de 10 € le kilo de circuits imprimés<sup>28</sup>.

La valorisation des métaux précieux représente donc une potentielle plus-value lors d'un processus de recyclage. Leur dissolution et leur affinage pour l'obtention de métaux purs sont des axes de développement qui nécessitent un suivi de l'efficacité de leur lixiviation en temps réel. Après concertation avec les organismes

cofinanceurs de la thèse et leur approbation, nous avons donc décidé de porter le travail de thèse sur l'analyse de lixiviats artificiels types pour la détection des deux PGM et de l'Au, en se focalisant sur des milieux prometteurs : les milieux HCl et contenant de la thiourée.

#### I.4. La microfluidique pour la valorisation des métaux précieux

Définie comme l'art de manipuler de faibles quantités de liquide (de l'ordre du nL) par le biais de microcanaux de taille micrométrique (jusqu'à 100 µm)<sup>29</sup>, la microfluidique présente plusieurs avantages : (i) les performances analytiques des outils microfluidiques peuvent être compétitives face aux méthodes analytiques classiques d'un laboratoire, (ii) un microsystème peut contenir toutes les étapes d'un processus classique d'analyse, allant du traitement de l'échantillon à sa quantification. (iii) La microfluidique peut générer un changement de comportement des fluides en milieu confiné : une injection hydrodynamique (induite par différence de pression entre les bornes d'entrée et de sortie d'un microcanal) entraîne la mobilisation des fluides par le biais d'un processus laminaire, contrairement au régime turbulent usuellement rencontré en systèmes macroscopiques<sup>30</sup>.

Nous proposons dans ce manuscrit de développer des outils analytiques dédiés au traitement d'échantillons de lixiviats acides, allant de la préconcentration des métaux ciblés (Pt, Pd et Au) jusqu'à, éventuellement, leur récupération sous forme métallique pure. Pour cela, toutes les étapes devront être développées et miniaturisées sur des microsystèmes faits maison largement inspirés des procédés de fabrication en microélectroniques. Les choix des matériaux de fabrication, des techniques de conception, des outils analytiques pour la séparation et la détection et leur processus de miniaturisation seront dépendants de la nature des échantillons à traiter et seront discutés plus en détail dans la partie III.

### II. DE LA SPECIATION VERS UNE MEILLEURE SEPARATION

---

La considération d'un milieu type pour l'analyse des métaux précieux (Pt, Pd et Au) est donc requise pour étudier leur spéciation. Qu'ils soient dissous dans un bain acide ou basique, le milieu modifie leur sphère de coordination, leur complexation par des ligands, voire leur degré d'oxydation. La nature du milieu elle-même change la nature des complexes formés, et les propriétés physico-chimiques des ions métalliques.

Concernant les métaux précieux dissous en milieu HCl, la littérature décrit plusieurs formes. Le Pt a été identifié sous forme complexée<sup>31</sup> avec les ions chlorures sous les degrés d'oxydation +II [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ou +IV [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>; le Pd est en équilibre entre deux formes de même degré d'oxydation +II, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et [PdCl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, selon la concentration en chlorure en solution ; l'Au quant à lui est généralement présent sous la forme [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> de degré d'oxydation +III<sup>32</sup>. Dans un milieu contenant la thiourée (NH<sub>2</sub>-CS-NH<sub>2</sub>, ligand organique de forte affinité pour ces métaux d'après la théorie des acides et des bases dures et molles (Hard and Soft Acid and Base HSAB<sup>33</sup>), les

métaux étudiés peuvent être complexés, voire même réduits pour certains par le ligand. Le Pt peut se trouver sous la forme  $[Pt(\text{thiourée})_4]^{2+}$  de degré d'oxydation +II, le Pd sous la forme  $[Pd(\text{thiourée})_4]^{2+}$  de degré d'oxydation +II et l'Au, cas particulier, pourra être soit réduit sous forme élémentaire (nanoparticules en suspension) ou être stabilisé sous la forme  $[Au(\text{thiourée})_2]^+$ , en fonction des quantités de thiourée présentes en solution.

Toutefois, ces derniers complexes n'ont à notre connaissance pas été entièrement caractérisés en termes de domaine de prédominance, de stabilité et d'électroactivité en milieu acide chlorhydrique. Il est de plus intéressant de développer d'autres stratégies que les méthodes ICP-MS classiquement utilisées pour la détection de métaux. Nous avons donc mené une étude de spéciation de ces métaux dans des lixiviats artificiels par utilisation d'outils analytiques divers (Spectrométrie UV-visible, électrophorèse capillaire et voltammetrie).

## II.1. Les méthodes employées et les résultats majeurs

Comme les complexes attendus en milieu acide possèdent des propriétés d'absorption de la lumière, la spectrophotométrie UV-Visible a été proposée pour caractériser les propriétés optiques des différentes formes complexes en milieu HCl pour suivre l'évolution de ces dernières après ajout de thiourée dans les dites solutions. Les spectres d'absorption UV-Visible obtenus dans les lixiviats artificiels sont présentés dans la Figure 3.

La détermination des longueurs d'ondes maximales d'absorption ainsi que des coefficients d'extinction molaire a permis l'identification des chlorocomplexes décrits dans la littérature, ainsi que la détermination les conditions de stabilité et de formation des complexes de thiourée : le Pt(+IV) est réduit sous sa forme Pt(+II) et stabilisé sous sa forme  $[Pt(\text{thiourée})_4]^{2+}$  dans des conditions de concentration suffisantes (ratio Pt:tu inférieur à 1:4), tandis que le Pd(+II) subit une réaction d'échange de ligand par un intermédiaire  $Pd(\text{thiourée})_2\text{Cl}_2$  avant de se stabiliser en  $[Pd(\text{thiourée})_4]^{2+}$ , même en présence d'un large excès d'ions chlorures (pour des ratios Pd:tu similaires à Pt). Enfin, l'Au subit une réduction sous une forme instable Au(+I), qui se dismute alors en Au(+III) et Au(0). Si la thiourée est présente pour des rapports Au :thiourée inférieurs à 1:2, l'Au(+I) est stabilisé par les ligands thiourée sous la forme  $[Au(\text{thiourée})_2]^+$ , même en large excès de chlorure et ne dismute pas.

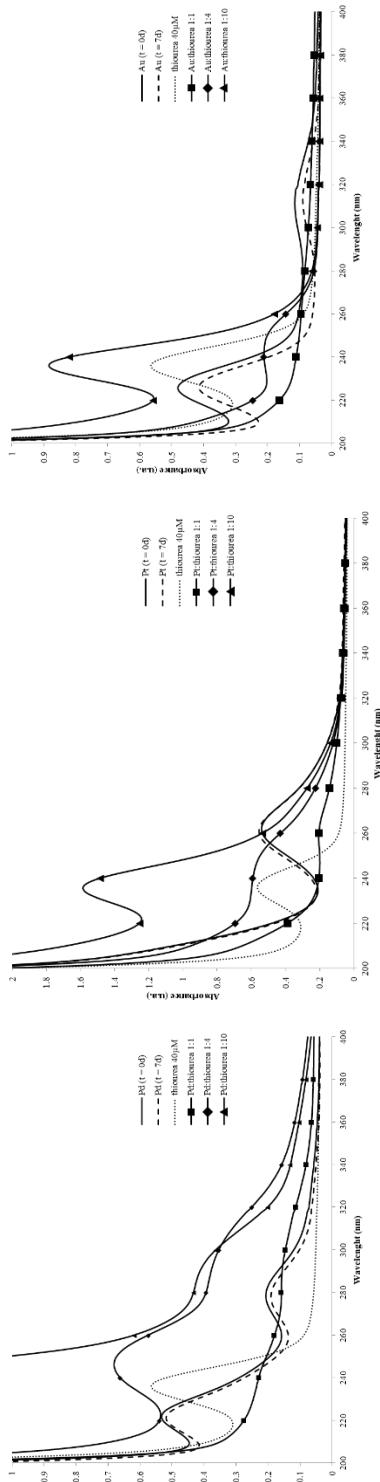
Les propriétés d'absorption de ces complexes ont ensuite permis d'envisager le couplage de la séparation électrophorétique avec ce mode de détection pour approfondir l'étude de spéciation des complexes de thiourée, étudier les échanges de ligands et déterminer une méthode de séparation des trois métaux stratégiques. La séparation électrophorétique est basée sur la mobilité électrophorétique des espèces sous l'action d'un champ électrique, en fonction de leur rayon hydrodynamique, de leur charge, et des propriétés du milieu de séparation. La littérature scientifique fournit des exemples de séparation de chloro-complexes de ces métaux mais pas de leurs complexes de thiourée. Les électrophorégrammes de la Figure 4 présentent les séparations des éléments considérés que nous avons optimisées dans un milieu 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl enrichi en ions chlorures (50

## RÉSUMÉ DE LA THÈSE

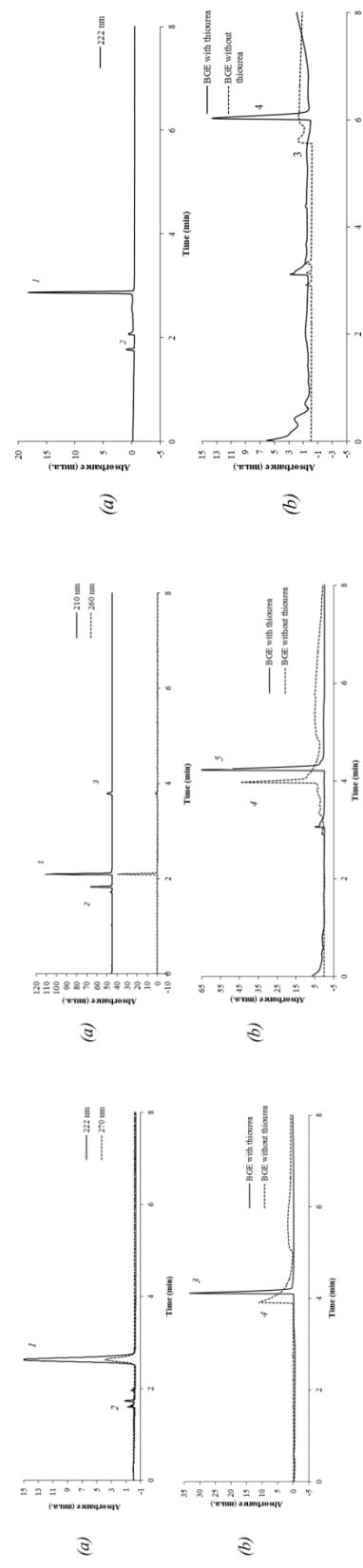
---

mmol.L<sup>-1</sup> NaCl), avec ou sans thiourée en fonction des complexes analysés.

La mobilité électrophorétique des complexes a ainsi été estimée et la formation des complexes de thiourée mise en évidence. Après optimisation des conditions de séparation (1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl, 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl et 2 mmol.L<sup>-1</sup> thiourée), la détection des complexes a été obtenue. Les complexes de thiourée de Pt et de Pd présentent une mobilité proche ( $\mu_{ep}^{Pt} = +33,3 \pm 0,1 .10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et  $\mu_{ep}^{Pd} = +34,1 \pm 0,2 .10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectivement) tandis que le complexe de [Au(thiourée)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> se distingue par une mobilité plus faible ( $\mu_{ep}^{Au} = +23,1 \pm 0,1 .10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Un diagramme de spéciation en Figure 5 a été construit suite aux données obtenues par ces différentes études, pour montrer l'évolution des complexes en solution en fonction de la composition en thiourée des solutions HCl.



**Figure 3 – Spectres d'absorption UV de solutions de Pd (gauche), Pt (centre) et Au (droite) en milieu HCl avec ou sans thiourée.**  
**Conditions d'analyse :** Ligne continue : 20/20/10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  Pd/Pt/Au dans 0,1 mol/L HCl après 7 jours à 4°C. Ligne pointillée : 40  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  thiourée dans 0,1 mol/L HCl. Carréaux : 20/20/10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  Pd/Pt/Au + 80/80/40  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  thiourée dans 0,1 mol/L HCl. Triangles : 20/20/10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  Pd/Pt/Au + 200/200/100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  thiourée dans 0,1 mol/L HCl.



**Figure 4 – Séparation électrophorétique des chlorocomplexes et thiouree-complexes de 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  Pd (gauche), 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  Pt (centre) et 0,5  $\text{mmol.L}^{-1}$  Au (droite).** Conditions d'analyse : Electrolyte de séparation (a) HCl 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  + NaCl 50  $\text{mmol.L}^{-1}$  et (b) avec ajout de thiouree 2  $\text{mmol.L}^{-1}$ , Capillaire de silice vierge, 35 cm, diamètre interne 50  $\mu\text{m}$ , fenêtre de détection à 26,5 cm, tension appliquée (a) -11 kV et (b) +11 kV. Injection successive de l'échantillon et de l'échantillon de séparation à 30 mbar pendant 2 s

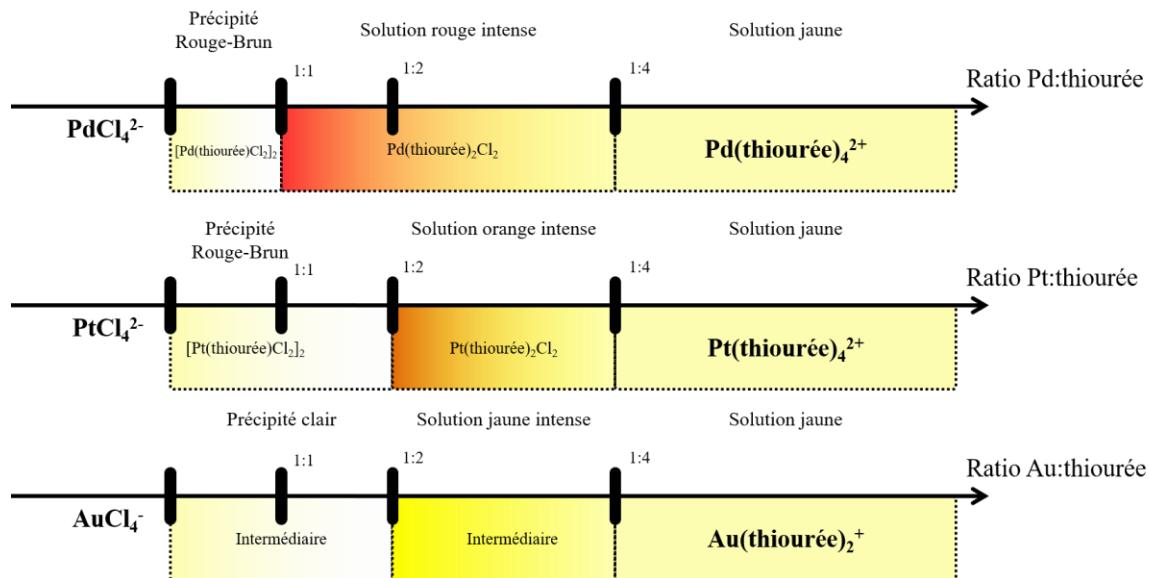


Figure 5 – Diagramme de spéciation de Pd (haut), Pt (centre) et Au (bas) en milieu HCl (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) avec concentration variable en thiourée.

Cette étude a été complétée par celle du comportement voltampérométrique des complexes dans l'optique de l'utilisation d'un mode de détection ampérométrique. Les voltammogrammes cycliques en milieu 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl sont représentés en Figure 6.

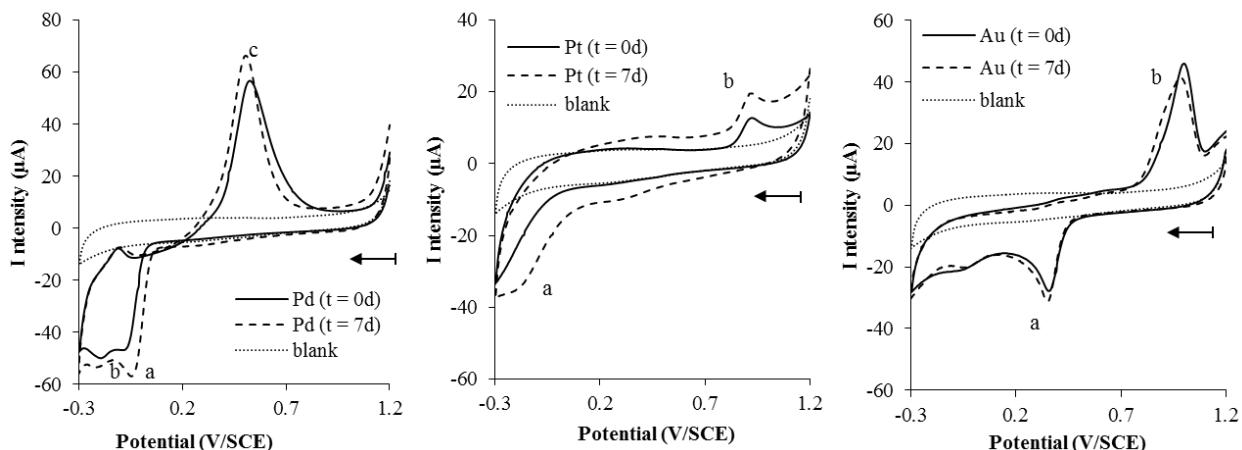


Figure 6 – Voltampérogramme cyclique sur électrode de carbone vitreux de solution de 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd (gauche), 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pt (centre) et 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> Au (droite) en solution HCl. Conditions d'analyse : électrode de travail = carbone vitreux (diam. 3 mm), contre-électrode = fil de platine, électrode de référence = calomel saturé (SCE), vitesse de balayage 100 mV.s<sup>-1</sup>. Ligne continue = échantillon neuf, Ligne tiret = échantillon stocké 7 jours à 4°C, Ligne pointillée = HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> seul (blanc)

Les processus réactionnels étudiés ont montré l'électrodépôt de Pd et Au par réduction des chlorocomplexes sur des électrodes de carbone vitreux et/ou platine. Le Pt(+IV) n'est toutefois pas réductible

sous sa forme métallique mais sous une autre forme chlorocomplexée,  $[PtCl_4]^{2-}$  de degré d'oxydation +II. L'ajout de thiourée en excès (ratio métal:thiourée inférieur à 1:4) mène à la formation des complexes décrits précédemment, ne possédant pas d'activité électrochimique observable dans le domaine d'électroactivité aussi bien en oxydation (+1,2 V/SCE, associé à l'oxydation de l'eau) qu'en réduction (-0,3V/SCE, associé à la réduction des protons). Il a pu toutefois être démontré que la présence de thiourée en faible quantité (ratio métal:thiourée supérieur à 1 :1) permet la réduction des métaux (Pt et Au) mais pas leur stabilisation sous forme de complexe de thiourée. Plus encore, la réduction d'Au du degré d'oxydation +III au degré d'oxydation +I génère l'apparition d'Au métallique par dismutation. Cette réaction donne lieu au dépôt spontané du métal sur des substrats de tout type, notamment les surfaces carbonées, lorsque plongées dans un mélange fraîchement préparé d'Au(+III) et de thiourée.

## II.2. Exploitation des résultats

Les résultats précédents ont permis d'établir la spéciation des métaux stratégiques étudiés, dans des milieux de lixiviation, permettent ainsi de déterminer des conditions opératoires pour l'analyse et d'effectuer la séparation électrophorétique des métaux sous différentes formes (chloro-complexés et complexes de thiourée). Pour une transposition de la méthodologie d'analyse sur site industriel, le format microfluidique pourra donc être envisagé. La transposition de méthodes électrocinétiques en capillaire vers un microsystème a par de nombreuses fois été démontrée dans la littérature, avec des performances analytiques parfois améliorées<sup>34</sup>. Le mode de détection le plus aisément couplable en microsystèmes avec une méthode de séparation électrocinétique est la spectroscopie de fluorescence, qui nécessite souvent le greffage d'espèces fluorophores sur l'analyte d'intérêt, une étape parfois complexe et chronophage<sup>35</sup>. Dans le cadre de notre étude, ce mode de détection n'est pas envisagé.

Les mesures électrochimiques effectuées ont permis de rendre compte du caractère électroactif ou non des chlorocomplexes et des complexes de thiourée des métaux étudiés. Les éléments électroactifs sont potentiellement détectables par l'utilisation de techniques chronoampérométriques (mesure d'un courant induit par un saut de potentiel en fonction du temps) grâce à un système d'électrodes intégrées au dispositif microfluidique. Même si le couplage du mode de détection électrochimique avec une séparation électrocinétique présente des difficultés et des contraintes expérimentales liées à l'application de deux champs électriques qui peuvent interférer<sup>36</sup>, ce couplage peut être robuste et permettre des limites de détection de l'ordre du  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . De plus le dépôt sur électrode des métaux d'intérêt pourra être exploité, étant données leurs différences de potentiel de réduction en milieu HCl. Pour les milieux contenant la thiourée, une autre stratégie de valorisation pourra être envisagée, par le biais d'une modification de milieu (extraction sur phase solide, extraction liquide-liquide) ou par récupération directe des métaux sous forme solide (précipitation, cémentation, électroaffinage...).

### III. MINIATURISATION – VERS UN LABORATOIRE SUR PUCE

---

#### III.1. Stratégies de miniaturisation

Nous proposons de fabriquer des systèmes microfluidiques pour différentes applications. La première consiste à créer un système dédié à l'analyse de lixiviats par le biais d'un processus de séparation électrophorétique et d'un mode de détection ampérométrique. La seconde concerne la création d'un système dédié à la préconcentration des métaux d'intérêts par le biais de leur réduction à la surface d'électrodes intégrées dans un monocanal microfluidique, inspiré de la littérature<sup>37,38</sup>. Dans tous les cas, la puce doit respecter un cahier des charges précis qui conditionne le choix des matériaux de fabrication et d'autres paramètres inhérents aux propriétés de la puce.

(i) La puce doit supporter les milieux acides corrosifs utilisés pour dissoudre les métaux. Le matériau du microsystème doit résister à ces milieux (s'il n'y a pas d'étape de changement de matrice après l'étape de lixiviation des métaux).

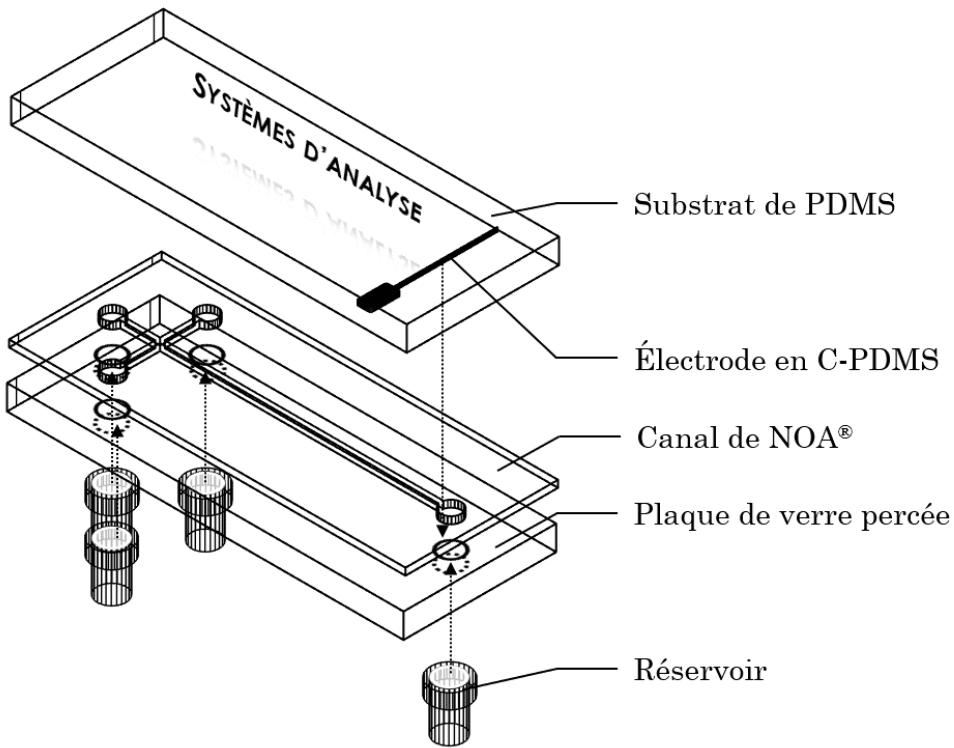
(ii) La puce doit être constituée de matériaux isolants pour éviter les courts-circuits et l'exposition des opérateurs, étant donné l'utilisation de champs électriques élevés pour réaliser l'électrophorèse sur puce.

(iii) La méthodologie d'intégration des électrodes pour la détection ampérométrique et pour la déplétion doit être adaptée aux matériaux sélectionnés. Il faut par ailleurs pouvoir produire des électrodes peu coûteuses pour assurer leur rentabilité et éviter l'utilisation de métaux précieux pour leur conception.

Nous avons donc choisi, parmi les matériaux innovants pour la microfluidique, un polymère commercial, couramment employé comme colle en optoélectronique, le Norland Optical Adhesive, NOA®, qui a la propriété de durcir aux UV<sup>39</sup> et permet une microfabrication aisée. Nous avons utilisé ce polymère pour le moulage de canaux de taille micrométrique sur une lame de verre. Nous avons montré la robustesse de ce système lorsqu'il a été soumis à des milieux HCl (concentration 0.1 mol.L<sup>-1</sup>). La méthodologie de fabrication de ces canaux ouverts a été développée au sein de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG) et sera décrite en III.2. La fermeture du canal est ensuite réalisée à l'aide d'une plaque de Polydiméthylsiloxane (PDMS) dans laquelle sont intégrées des électrodes composites à base de C/PDMS (poudre de graphite dans une matrice PDMS) par le biais d'une procédure inspirée de la littérature<sup>40,41</sup>. Une représentation schématique du dispositif réalisé est présentée en Figure 7. La forme des électrodes peut être modifiée à façon selon l'application visée, comme décrit en III.3.

L'un des avantages du microsystème développé ici est sa fermeture réversible : le substrat de PDMS est élastique et peut adhérer facilement de façon hermétique à la couche de NOA® qui constitue les parois latérales du canal microfluidique. La fermeture et l'étanchéité du système sont ainsi assurées. L'ouverture du

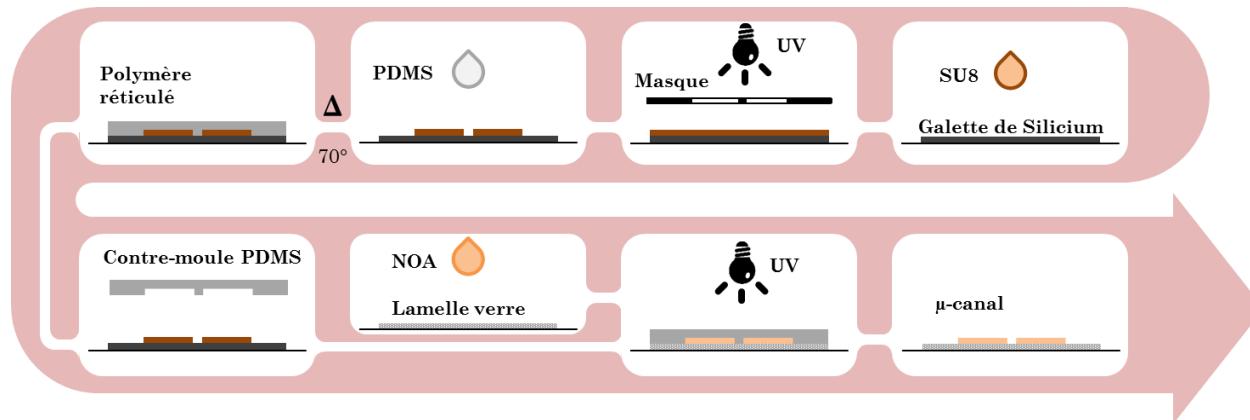
système (dissociation de la partie contenant le microcanal du capot) est aisée, permettant d'envisager une réutilisation du microsystème. De plus, à chaque nouvelle fermeture, la position de l'électrode par rapport au canal peut être modifiée, permettant de travailler avec une nouvelle zone d'électrode du capot en PDMS. Ainsi, l'électrode de détection est facilement renouvelée en évitant les problèmes de contamination ou de passivation d'une mesure à l'autre.



*Figure 7 – Représentation schématique du dispositif microfluidique développé. La géométrie en croix du canal de NOA® est adaptée à la séparation électrophorétique.*

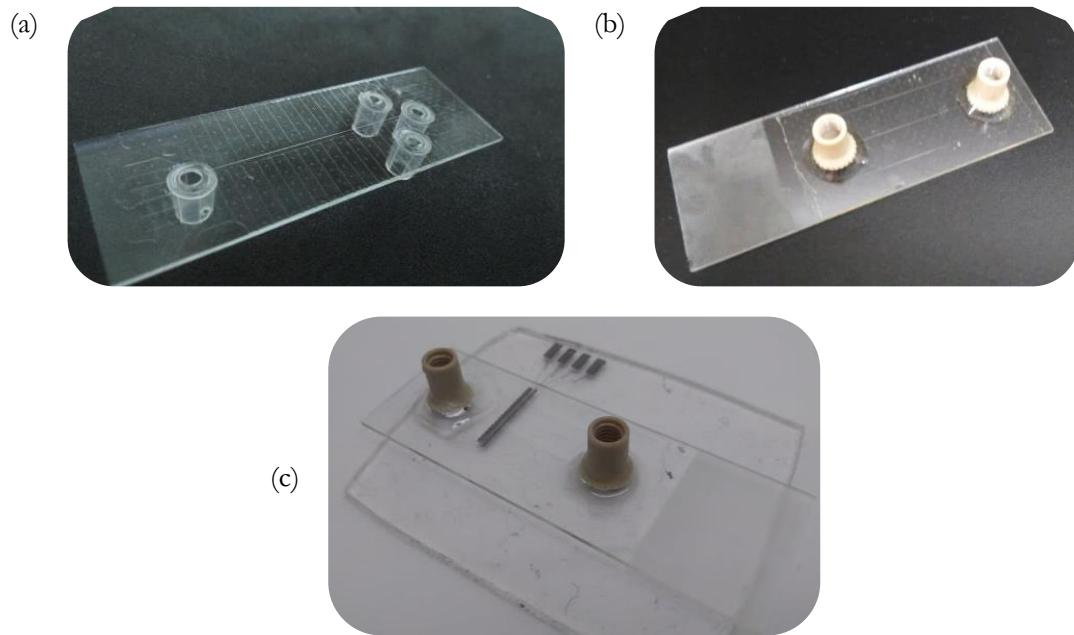
### III.2. Développement des microcanaux

Le développement des microcanaux est résumé dans le schéma en Figure 8. Brièvement, une galette de silicium (substrat planaire) est nettoyée et déshydratée sur plaque chauffante ( $200^{\circ}\text{C}$ ) avant d'effectuer un dépôt par centrifugation en surface d'une pâte polymère (SU8,  $> 500$  rpm). Un masque photo contenant le design du canal à imprimer (préalablement créer sur logiciel informatique) est posé délicatement contre la pâte polymère avant réticulation sous lumière UV. Les zones non exposées sont alors éliminées sous agitation dans un bain d'acétate de l'éther monométhylique du propylène glycol, révélant ainsi un schéma de microcanaux en relief négatif (le relief souhaité pour le microcanal final). Ensuite, du PDMS est coulé sur ce moule, dégazé puis réticulé par chauffage ( $70^{\circ}\text{C}$ , 1h) pour créer un contre-moule de PDMS flexible contenant le schéma des microcanaux en relief positif. La dernière étape consiste alors à nettoyer une lame de verre (prépercée pour les



**Figure 8 – Schéma du procédé de fabrication d'un microcanal verre-NOA® ouvert**

réservoirs) avec de l'isopropanol, à verser quelques gouttes de NOA® en surface, et étaler le NOA® à l'aide d'une spatule puis, après dégazage du contre-moule de PDMS au dessicateur, de venir imprimer le design des microcanaux en apposant ce dernier contre la lame de verre couverte de NOA®. L'exposition UV de l'ensemble permet la réticulation de la colle et, après démoulage, de révéler le schéma de microcanaux ouverts, sculptés dans la colle contre le substrat de verre. Des images des différents canaux fabriqués sont présentées en Figure 9.



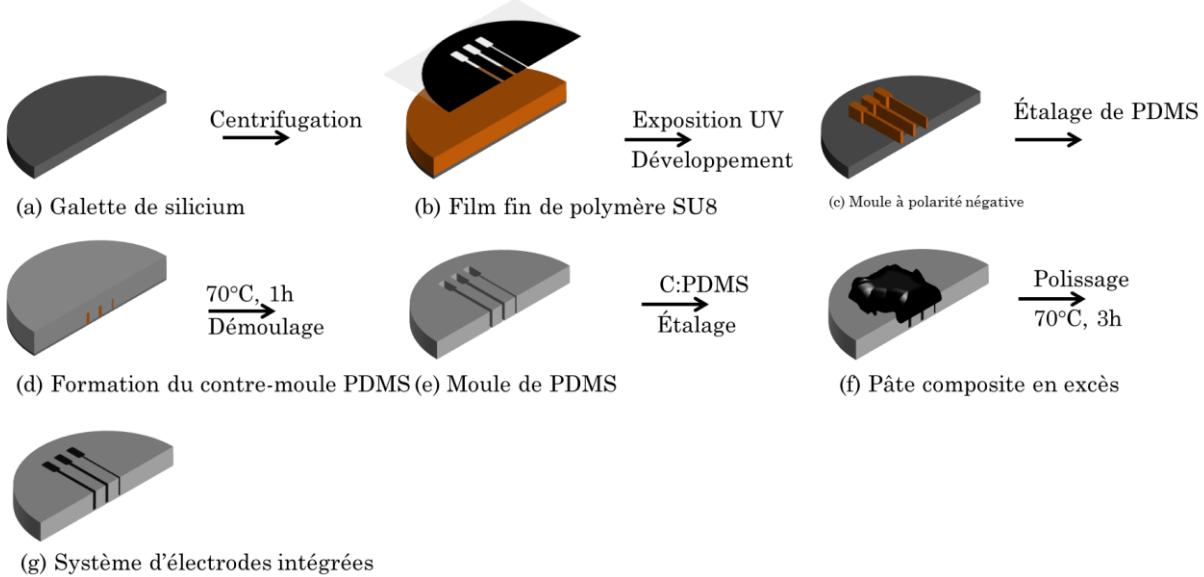
**Figure 9 – Photographies du microcanal ouvert (a) en forme de croix pour la séparation électrophorétique, (b) en forme de canal simple pour la déplétion et (c) fermé avec une électrode C/PDMS sur substrat de PDMS**

Leur résistance physique à HCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été démontrée après exposition en statique et sous flux (dans le cas d'un canal fermé), aucune déformation physique n'ayant été observée sous microscope. Il est à

souligner que la profondeur des canaux est décidée lors de l'étape de centrifugation pour la préparation du moule sur galette de silicium, et que les canaux peuvent avoir des profondeurs variant de 10 à 100 µm.

### III.3. Développement de microélectrodes

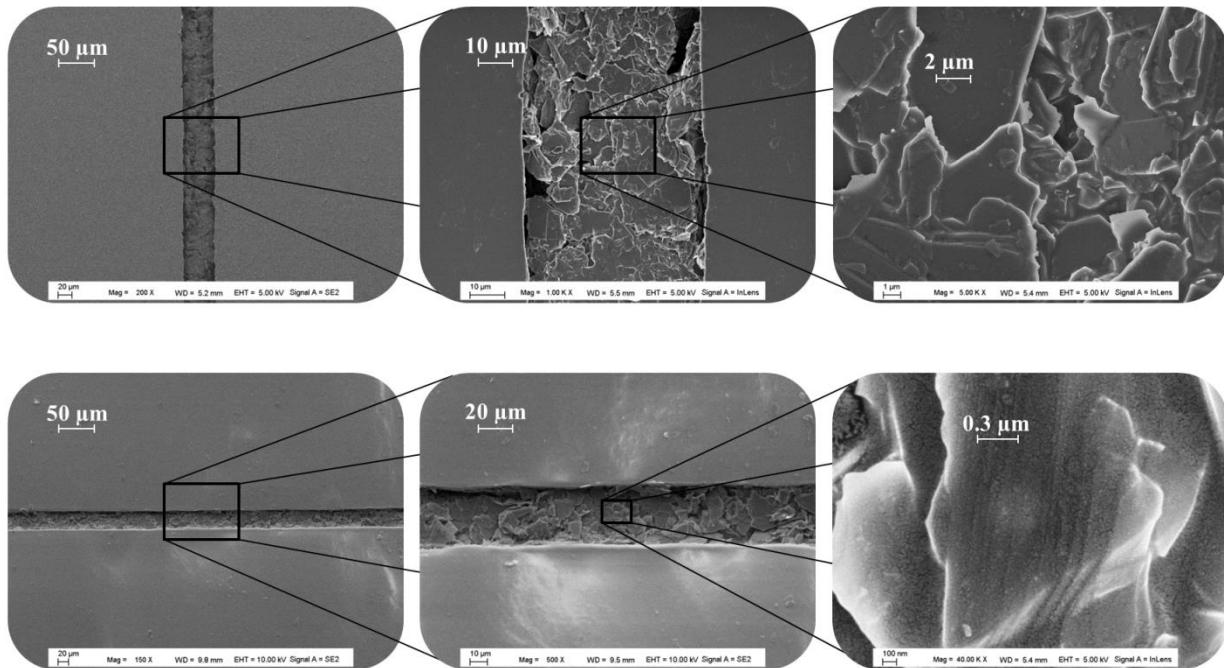
Le développement de microélectrodes a été effectué par une méthodologie que nous avons sélectionnée et optimisée<sup>40,42</sup>, présentée en Figure 10. Brièvement, un contre-moule sur galette de silicium est conçu de la même manière que précédemment, avec cette fois-ci le design des microélectrodes sous forme de bandes imprimées en relief positif. Ensuite, du PDMS est étalé en surface avant dégazage et réticulation. Le substrat de PDMS est ensuite démoulé, révélant les canaux d'électrode en relief négatif. Ces canaux sont ensuite remplis avec une pâte composite constituée à 50% en masse de poudre de carbone graphitique et de 50% en masse de PDMS (ratio graphite:PDMS optimisé). L'excès de pâte est ensuite soigneusement éliminé par polissage au papier de carbure de silicium. L'ensemble est ensuite chauffé pour réticulation complète du composite (70°C, 3h).



**Figure 10 – Schéma du procédé de fabrication d'une électrode composite C/PDMS sur substrat de PDMS**

Le placement des électrodes en vis-à-vis des canaux ouverts s'effectue ensuite sous microscope afin d'assurer l'alignement entre les microcanaux et les bandes conductrices (figure 9-c). Les électrodes composites ont été caractérisées en vue de leur utilisation comme détecteur ampérométrique afin de démontrer la robustesse du procédé de fabrication vis-à-vis du comportement en voltampérométrie des électrodes bandes en présence d'éléments électroactifs. Les images MEB (Figure 11) ont permis de démontrer la parfaite maîtrise en forme et en dimension de ces électrodes, avec des bandes de tailles conformes au design du moule (50 et 30 µm de largeur), positionnées à l'intérieur du canal, de surface homogène et sans impureté visible sur le substrat de

PDMS. Après insertion en canal microfluidique, la caractérisation électrochimique des électrodes avec des sondes électrochimiques usuelles a démontré que les bandes de largeur inférieure à 50 µm se comportent comme des ultra-microélectrodes, présentant des courants stationnaires en voltammetrie cyclique. La surface active du matériau a ainsi été estimée à près de 80% par chronoampérométrie (équation de Cottrell), rendant compte du caractère composite de la pâte préparée, du fait d'une conductivité assurée uniquement par les particules de graphite



**Figure 11 – Images MEB d'électrodes de (haut) 50 µm et (bas) 30 µm de largeur en C/PDMS sur substrat de PDMS. Dépôt d'or = 5 nm**

Nous avons utilisé des microélectrodes de dimensions de 30 µm de largeur pour réaliser le couplage en ligne entre une séparation électrophorétique et une détection électrochimique. La microélectrode composite (utilisée comme électrode de travail) est positionnée avant la sortie du microcanal (configuration « in-channel ») et est connectée à un potentiostat sans fil dans une configuration de cellule à deux électrodes (la contre électrode étant un fil d'argent couvert de chlorure d'argent, immergé dans le puits de sortie). Un potentiostat sans fil permet une isolation du système électrique pour la détection et donc un couplage avec des champs électriques élevés pour les séparations analytiques. En étudiant le comportement du complexe ruthénium hexaamine ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ), l'influence du champ électrique généré pour la séparation électrophorétique sur la détection ampérométrique a été démontrée. Les paramètres de séparation ont été optimisés en prenant en compte ce phénomène d'interaction entre champs électriques (Figure 12). Les performances analytiques et la robustesse du système ont pu être déterminées, avec une limite de détection estimée à  $3,4 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans le milieu considéré ( $1 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $50 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ NaCl}$ ), une mobilité électrophorétique moyenne estimée à  $35,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}$

$\text{.s}^{-1}$  et une variabilité d'intensité des signaux inférieures à 5% d'une électrode à une autre.

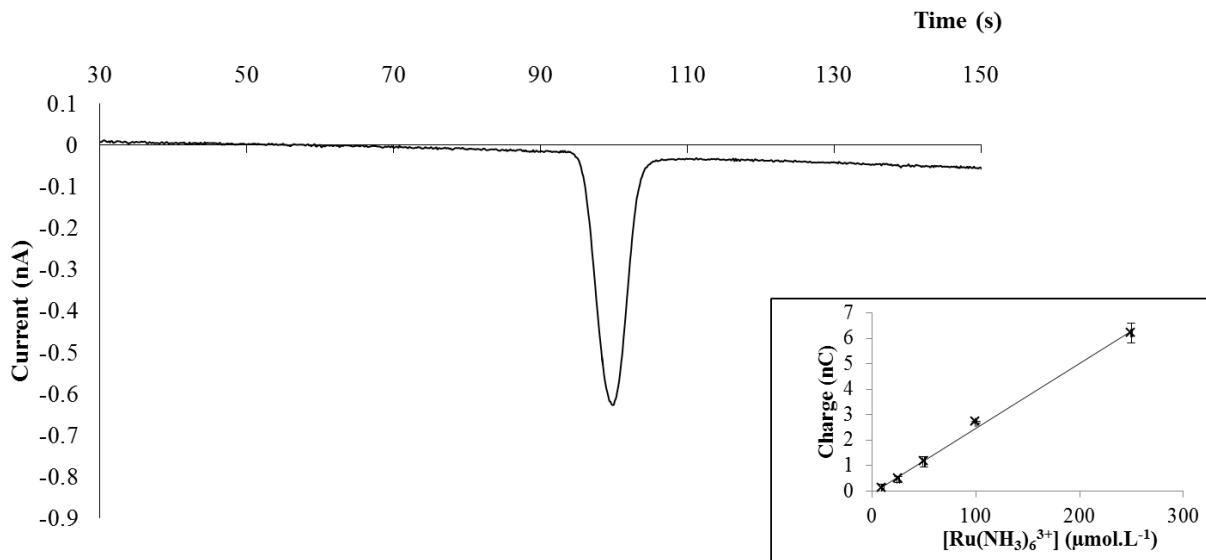


Figure 12 – Séparation électrophorétique de  $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$   $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  sur puce microfluidique maison couplée avec une détection ampérométrique sur électrodes C/PDMS by injection « gated »

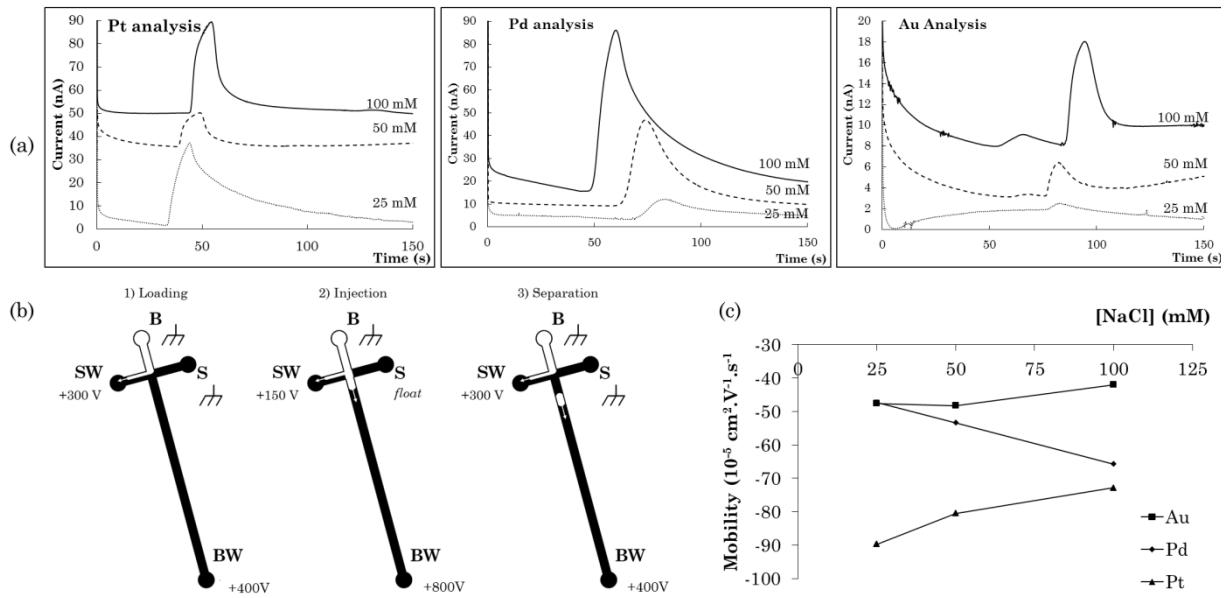
## IV. APPLICATIONS POUR LE DOMAINE DES D3E

---

Après caractérisation des électrodes en format microfluidique, les microsystèmes ont été employés pour la mise au point d'un système d'analyse et d'un système de déplétion des métaux stratégiques.

### IV.1. Séparation électrophorétique des métaux précieux

Une méthode d'analyse a été mise au point sur une puce microfluidique commerciale. Le système en verre et SU8 considéré possède un design similaire à celui décrit précédemment, avec une géométrie en croix, une microélectrode bande en Pt de 50 μm de largeur intégrée en sortie de canal (configuration end-channel). Des conditions d'injection « gated » ont été optimisées et l'injection des trois métaux effectuée, comme illustré en Figure 13.

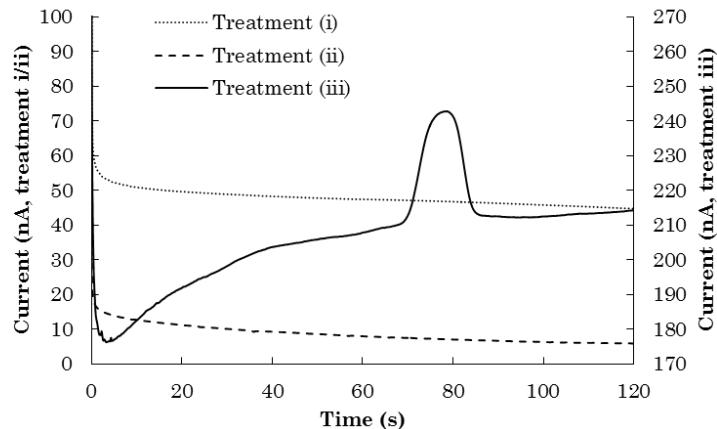


**Figure 13 – (a) Injection électrophorétique de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  Pt,  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  Pd et  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  Au en (b) conditions « gated » sur puce commerciale Micrux® et (c) mobilité électrophorétique des métaux en fonction de  $[\text{NaCl}]$  dans l'électrolyte de séparation, composé d'une base de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl**

Nous avons ainsi montré la quantification de chacun des composés séparément, la séparation du Pt des autres cations métalliques à une concentration en NaCl suffisamment importante pour le contrôle de la sélectivité de la séparation ( $> 50 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), avec des limites de détection de  $0,4$ ,  $0,2$  et  $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$  pour Pt, Pd et Au respectivement, compatibles avec la quantification de ces éléments dans des lixiviats artificiels<sup>12,22</sup>.

Ce système commercial a été employé pour l'analyse de lixiviats réels (obtenus après différents traitements de PCBs fournis par les co-financeurs) et les résultats sont présentés en Figure 14. Les lixiviations ont été effectuées d'après les procédures performantes décrites dans la littérature (en milieu acide chlorhydrique, oxydant<sup>12,44</sup> ou eau régale). Ces lixiviats sont en cours de caractérisation par ICP afin de s'assurer de l'efficacité de la dissolution des métaux.

Selon les conditions de lixiviation, une augmentation de la ligne de base au cours de la séparation lors de l'analyse peut apparaître. Ceci est lié à une différence de nature des matrices de lixiviat, conduisant à des modifications lors de la séparation. Un interférent majoritaire, le cuivre, est présent en grande quantité dans les PCBs et les D3E. L'injection de Cu dans des milieux HCl a donné un comportement similaire sur la ligne de base, et peut potentiellement expliquer l'écrantage des signaux des métaux étudiés. L'ajout de métaux précieux dans ces solutions ( $> 250 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) n'a pas permis d'identifier de signal spécifique, traduisant ainsi des effets de matrice importants et nuisibles à l'utilisation de la méthode développée dans le cadre de cette thèse. Une étape de traitement préliminaire de l'échantillon est donc indispensable afin d'accéder à une quantification des métaux à l'état de traces.

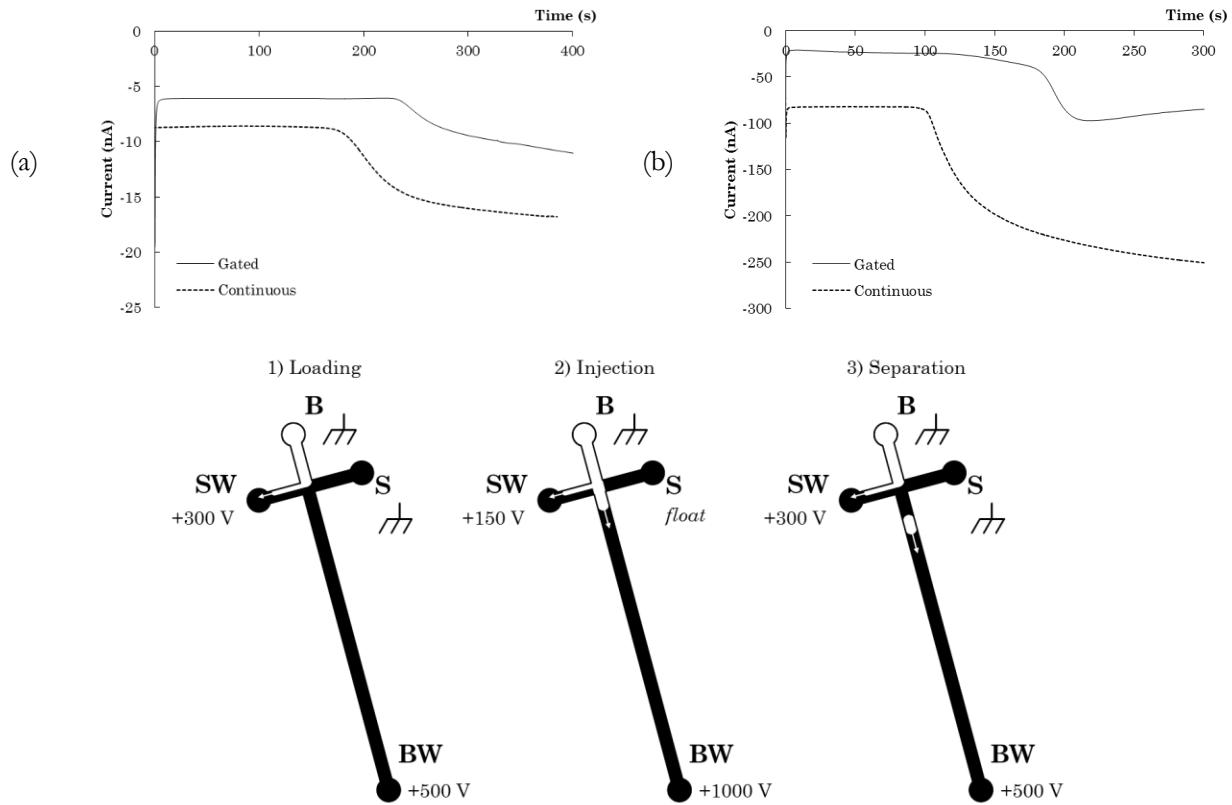


**Figure 14 – Analyse d'échantillons réels sur puce commerciale Micrux®.** Traitement (i) PCBs + 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 20 mg/g PCBs, ratio solide/liquide 1/10 sous agitation 250 rpm 24h, traitement (ii) idem que traitement (i) avec traitement préalable des PCBs avec NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup> sous agitation 250 rpm 24h puis lavage à l'eau et séchage, traitement (iii) PCBs + 1 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> + 3 mol.L<sup>-1</sup> HCl (eau régale), ratio solide/liquide 1/10 sous agitation 250 rpm 24h

Si ce système commercial peut être employé, il présente toutefois quelques inconvénients : l'électrode de détection constituée de Pt est relativement coûteuse à produire et ne peut pas être renouvelée. Son exposition à des milieux corrosifs risque de nuire à sa durée de vie par passivation et/ou dégradation du métal, par les échantillons notamment. De plus, la configuration du système n'est pas modulable, un seul modèle étant disponible dans le format choisi (système en croix).

La caractérisation électrochimique des chlorocomplexes sur les électrodes de C/PDMS précédemment développées a démontré la possibilité de réduire sous forme métallique l'Au et le Pd (comportement similaire à l'étude de spéciation), tandis que pour le Pt, sa réduction est masquée par le mur de réduction des protons du solvant. Le Pt ne peut donc pas être détecté sur ce type de système. La Figure 15 présente les résultats des séparations électrocinétiques d'échantillons acides de Au et de Pd dans des conditions d'injection dites « gated » sur des puces maison.

Pour chacun des analytes, l'injection en mode « gated » donne lieu à des électrophorégrammes présentant des fronts, ce qui peut être lié à un effet de matrice ou à une injection continue de l'échantillon, probablement due à des défauts lors du processus d'injection. Une modification des champs électriques appliqués n'a pas permis de palier cela.



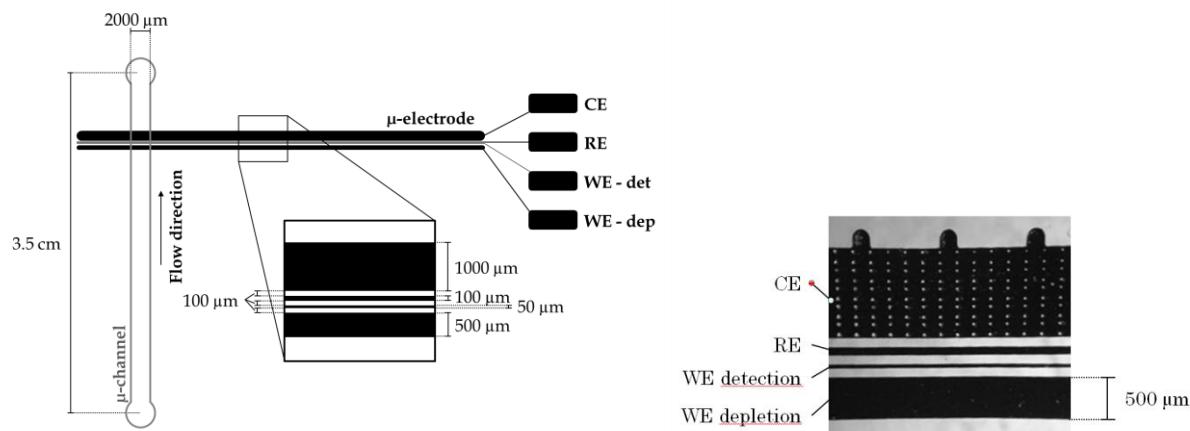
*Figure 15 – Injection électrophorétique de (a) Au et (b) Pd sur puce microfluidique maison couplée avec une détection ampérométrique sur électrodes C/PDMS. Paramètres d'injections comme décrits sur le schéma.*

D'autres méthodologies d'injections ont été explorées (mode « gated » modifiée, mode « pinched »<sup>43</sup>), mais aucune n'a permis d'obtenir des performances adaptées à l'analyse des métaux précieux en solution acide. Un changement d'électrolyte de séparation (augmentation de la concentration en HCl) n'a pas permis non plus d'améliorer l'allure des signaux en faveur d'un pic résolu. Un changement de géométrie de canal peut être suggérée pour éviter cette « fuite » ayant lieu lors des étapes de chargement et de séparation, en prenant en compte les longueurs mais aussi la largeur et la hauteur des canaux du système en croix. Une autre configuration envisageable serait d'utiliser un canal simple pour effectuer l'injection électrocinétique frontale des échantillons, permettant de s'affranchir des problèmes des fuites d'une configuration en croix. Cette approche est prometteuse dans le sens où la différence de milieu entre l'échantillon et l'électrolyte de séparation est en partie responsable des problèmes d'analyse sur système en croix, et que l'utilisation d'une géométrie simplifiée permettra de s'affranchir de ce biais.

## IV.2. Système de capture pour la préconcentration des métaux précieux

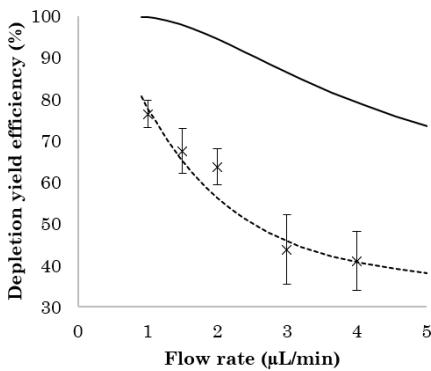
L'utilisation d'un support microfluidique pour la capture des métaux intégrant des microélectrodes C/PDMS a été effectuée, en vue de leur préconcentration et récupération. Le principe de capture repose sur

l'appauvrissement d'une solution de lixiviat s'écoulant de façon continue à débit contrôlé au travers d'un canal microfluidique par réduction et dépôt des métaux sur des électrodes intégrées<sup>45</sup>. En collaboration avec l'ENS, une simulation numérique a permis l'obtention d'une configuration optimale décrite en Figure 16, laquelle est supposée permettre un recouvrement supérieur à 95% des métaux par réduction sur les électrodes incorporées au microcanal. Cette configuration a pu être fabriquée et montée après optimisation de la méthodologie de fabrication (aussi bien pour les dimensions du microcanal que pour celles du système d'électrodes C/PDMS intégrées).



*Figure 16 – Schéma du dispositif de déplétion pour une configuration d'électrodes optimale (gauche) et photographie des électrodes pour la déplétion (droite). Le microcanal décrit fait 20  $\mu\text{m}$  de hauteur.*

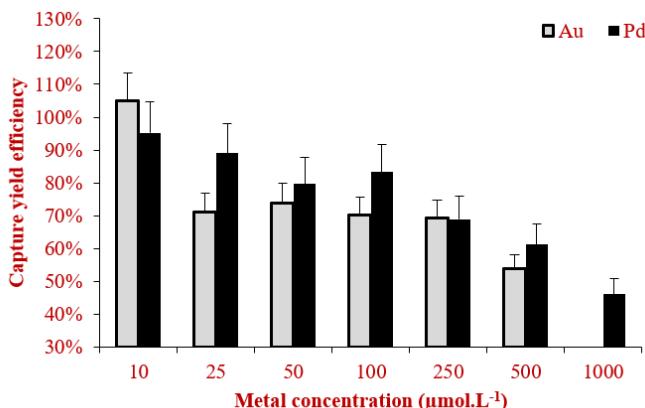
Une preuve de concept a été effectuée avec le ferrocène méthanol FcMeOH (Figure 17), le taux de déplétion maximal atteint étant supérieur à 75% pour un débit faible ( $1000 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). La déplétion de FcMeOH est effectuée par oxydation pour une valeur de potentiel suffisamment élevée (+1 V/C/PDMS). La simulation numérique prévoyait, dans ces conditions de débit optimales ( $1000 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) un taux de déplétion supérieur à 95 %. Cet écart entre les résultats expérimentaux et la théorie peut être attribué à la nature de l'électrode (matériau composite dont la surface active est d'environ 80 %), à son aspérité caractérisée par imagerie MEB mais aussi à des chutes ohmiques, paramètres qui n'ont pas été considérés pour la simulation pour laquelle l'électrode était supposée parfaitement plane avec une surface active de 100 %.



**Figure 17 - Taux de déplétion expérimentaux (croix) et théorique ( $WE_{DEP}$  500  $\mu\text{m}$ , ligne continue et  $WE_{DEP}$  125  $\mu\text{m}$ , ligne pointillée) de FcMeOH en fonction du débit dans HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Conditions d'analyse : CA 30 s 0V/C/PDMS  $WE_{det}$ , 60 s 1.0 V/C/PDMS  $WE_{det}$ .**

Du fait d'une configuration différente et d'un milieu confiné (hauteur de canal de 20  $\mu\text{m}$ ), la caractérisation électrochimique de l'Au et du Pd a été de nouveau effectuée avant déplétion. La valeur du débit en microcanal (généré par dépression) a une influence sur le courant généré par réduction, provoquant une chute ohmique importante. La valeur de potentiel de réduction ainsi que celle du flux ont ainsi été optimisées afin d'assurer la capture des espèces électroactives à la surface de l'électrode dédiée à la déplétion : 1000 nL.min<sup>-1</sup> pour des potentiels de -1,2 V et -1,0V pour Pd et Au respectivement

Dans le cas des métaux précieux, les taux de déplétion s'élèvent à 89 et 71 % pour le Pd et l'Au respectivement (pour des concentrations de 25  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) comme représenté en Figure 18. De même que pour le FcMeOH, ces résultats s'écartent de la théorie, et peuvent s'expliquer par les arguments précédemment cités, mais aussi par le procédé de réduction des métaux : le processus de nucléation des métaux dépend du potentiel appliqué, et a lieu en parallèle avec la réduction des protons du solvant. La génération de dihydrogène peut donc influer sur la qualité du dépôt, mais aussi du mécanisme réactionnel, usuellement associé à l'apparition de multiples sites réactionnels apparentés à des nanoparticules agrégées. De même, le mécanisme réactionnel de réduction d'Au passe par un intermédiaire de degré d'oxydation +I, lequel se dismute pour donner un dépôt métallique et Au(+III) en solution, balayé par le flux et non retenu sur l'électrode de déplétion. Afin d'améliorer ces rendements, un changement de géométrie a été envisagé (augmentation de la taille de l'électrode de déplétion) ainsi qu'une diminution du débit. Les débits minimaux possibles avec les appareillages utilisés (1000 nL.min<sup>-1</sup>) n'ont pas permis d'améliorer les rendements de déplétion. L'augmentation de la taille des électrodes a généré des difficultés d'adhésion du capot sur le canal et entraîné des fuites dans le système le long des électrodes.



**Figure 18 – Taux de déplétion de Au et Pd en fonction de leur concentration dans HCl 0,14 mol.L<sup>-1</sup> / 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Conditions d'analyse : debit 1000 nL.min<sup>-1</sup>, CA 30 s 0V/C/PDMS WE<sub>det</sub>, 60 s 1.2 / 1.0 V/C/PDMS WE<sub>det</sub>.**

La configuration actuelle du microsystème doit encore être améliorée afin d'augmenter le rendement de déplétion et réduire le temps de traitement. Dans les conditions d'analyse de ces résultats préliminaires, on peut estimer à 525 mL.an<sup>-1</sup>.canal<sup>-1</sup> de traitement de lixiviat. Une étape de préconcentration semble donc nécessaire afin de minimiser le volume à traiter avec les puces et rendre intéressant l'usage du dispositif présenté à l'échelle industrielle, ce qui est en accord avec les précautions mentionnées pour l'analyse électrophorétique. Toutefois, le dispositif actuel peut être utilisé à des fins analytiques par exemple, en préconcentrant les métaux par réduction puis en estimant la quantité totale déposée, même en milieu très dilué. C'est un outil prometteur qui, par sa versatilité, peut aussi bien être employé pour la réduction de métaux que pour l'oxydation de composés matriciels interférents (pour le traitement de l'eau par exemple).

## V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

En conclusion, une étude bibliographique approfondie a montré l'intérêt et la nécessité du recyclage des D3E, et particulièrement la récupération des PCBs qui contiennent de nombreuses espèces critiques, dont les métaux précieux (Pt, Pd et Au). Avec des sommes astronomiques disposées tous les jours dans nos poubelles, la valorisation de ces déchets apparaît comme un enjeu stratégique. Nous avons donc mis au point différents dispositifs microfluidiques en tant qu'outils d'analyse et de récupération des métaux.

Une étude de spéciation a montré l'existence et la stabilité de chlorocomplexes de métaux précieux dans des matrices acides (milieux où la lixiviation est optimale d'après la littérature), ainsi que la formation de nouveaux complexes avec la thiourée (ligand composant de certains lixiviats), lorsque celle-ci est ajoutée en solution. Cette étude de spéciation a été réalisée par spectroscopie UV afin d'identifier et de caractériser les complexes, ainsi que par électrophorèse capillaire afin de séparer les différentes espèces considérées sous forme

chloro-complexées et de complexes de thiourée. La caractérisation électrochimique des espèces a permis de rendre compte du caractère électroactif des chlorocomplexes et de la possibilité de les électrodepositer sur substrat conducteur, montrant ainsi la faisabilité d'un couplage entre un mode de détection ampérométrique et une séparation électrophorétique sur puce microfluidique. Toutefois, l'analyse par voie électrochimique des complexes de thiourée ne peut être envisagée en raison de leur inactivité dans les domaines de potentiel considérés. Des traitements préalables de tels échantillons sont donc recommandés pour envisager leur analyse par ce biais au format microfluidique, avant de considérer de nouvelles stratégies pour la détection.

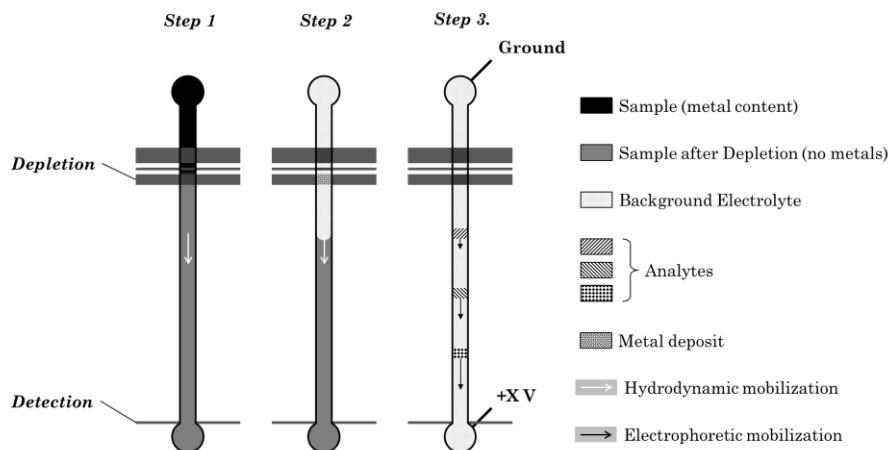
L'utilisation de puces commerciales a donc été envisagée pour démontrer la faisabilité du concept, avec la mise au point d'une méthode robuste et efficace et pour des limites de détection inférieures à ce qui est attendu pour des échantillons réels ( $> 10 \text{ mg/L}$ ). L'injection de lixiviats réels a mis en avant l'influence d'interférents matriciels sur la qualité des résultats, avec notamment l'influence du cuivre. Des étapes de traitements successifs sont donc recommandées pour améliorer la qualité des lixiviats et ainsi rendre possible la détection des espèces d'intérêt dans des milieux réels.

La création de systèmes hybrides verre-NOA® clos par une plaque de PDMS intégrant des microélectrodes bandes composites à base de graphite a été réalisée par utilisation de procédés soft-lithographiques et inspirés du screen-printing. La caractérisation électrochimique du capteur miniaturisé pour l'analyse d'une sonde modèle injectée en mode « gated » a ainsi permis d'optimiser le couplage d'un mode de séparation électrophorétique avec la détection ampérométrique. Les performances analytiques ont ainsi été relevées, ainsi que la robustesse du système, l'un de ses avantages étant sa réversibilité, permettant un gain de durée de vie conséquent des électrodes de détection tout en maintenant un faible coût de production (près de 1€ par puce). Toutefois, l'application de la méthode pour l'analyse de métaux précieux en milieu acide n'a pas permis d'obtenir des pics résolus, mais des vagues de réduction caractéristiques d'une injection non contrôlée. Un changement de géométrie est donc envisagé pour améliorer les performances du système, voire d'effectuer l'analyse des métaux par des procédures simplifiées. L'injection frontale en canal simple est une alternative au système en croix, envisageable ici du fait d'une quantité d'échantillon disponible importante.

Un système a aussi été développé pour la concentration par réduction électrochimique de Pd et Au sous flux hydrodynamique continu, avec optimisation des conditions expérimentales pour une géométrie de dispositif initialement conçue par simulation numérique. Les taux de déplétion atteints (jusqu'à 89 % pour Pd) s'écartent légèrement des prédictions de 95%, ce qui peut entre autres être dû à des électrodes non planaires, à sa surface active, à l'apparition de chute ohmique ou au mécanisme réactionnel de réduction des métaux. Un changement de géométrie peut être considéré, mais entraîne des complications techniques (fuites) qu'il convient de contrôler par un développement méthodologique plus poussé.

Ce type de système présente par ailleurs un réel intérêt lorsqu'il est couplé à une séparation électrophorétique. L'électrode de déplétion peut en effet être utilisée pour la préconcentration en ligne des

métaux de l'échantillon par réduction électrochimique sur une zone restreinte d'un microcanal simple avant réoxydation puis séparation sous champ électrique et détection par ampérométrie, comme illustré en Figure 19.



*Figure 19 – Schéma du dispositif de couplage entre la déplétion pour la préconcentration et l'électrophorèse pour la séparation couplée à un mode de détection ampérométrique. Etape 1 = déplétion par réduction électrochimique des métaux sur électrode C/PDMS. Etape 2 = changement de milieu suivi de la redissolution par oxydation des métaux. Etape 3 = Migration des ions métalliques par application d'un champ électrique de séparation et activation de l'électrode de détection en bout de microcanal*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) Directive n° 2012/19/UE du 04/07/12 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) (refonte) | AIDA [http://www.ineris.fr/aida/consultation\\_document/487#Article\\_25](http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/487#Article_25). (accessed Aug 22, 2017).
- (2) Économie circulaire : comment ça marche ? <https://www.ademe.fr/economie-circulaire-comment-ca-marche> (accessed Mar 18, 2019).
- (3) Centre de traitement et de valorisation des DEEE à Saint-Sylvain d'Anjou (49) <http://www.ademe.fr/centre-traitement-valorisation-deeee-a-saint-sylvain-danjou-49> (accessed Aug 22, 2017).
- (4) Eco-conception <http://www.eco-systemes.fr/partenaires-et-professionnels/producteurs/eco-conception> (accessed Feb 13, 2019).
- (5) Ecologic. Les DEEE, des déchets issus des équipements électriques et électroniques <https://www.ecologic-france.com/citoyens/equipements-concernes.html> (accessed Feb 13, 2019).
- (6) Khaliq, A.; Rhamdhani, M. A.; Brooks, G.; Masood, S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources* **2014**, *3* (1), 152–179. <https://doi.org/10.3390/resources3010152>.
- (7) Hagelüken, Ch. Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. *World Metall. – ERZMETALL* **2006**, *59* (3).
- (8) Veolia. Les D3E se recyclent à plus de 80% à Angers <https://www.veolia.com/fr/DEEE-recyclage-dechets-electriques-electroniques> (accessed Aug 28, 2017).
- (9) Recyclage et affinage des métaux précieux | PX Group <https://www.pxgroup.com/fr/node/166> (accessed Feb 13, 2019).

- (10) Ogunniyi, I. O.; Vermaak, M. K. G.; Groot, D. R. Chemical Composition and Liberation Characterization of Printed Circuit Board Comminution Fines for Beneficiation Investigations. *Waste Manag.* **2009**, *29* (7), 2140–2146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.004>.
- (11) Yamane, L. H.; de Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of Spent Printed Circuit Boards from Mobile Phones and Computers. *Waste Manag.* **2011**, *31* (12), 2553–2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>.
- (12) Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; Veglio, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste Manag.* **2013**, *33* (11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- (13) Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y.; Deveci, H. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. *Miner. Eng.* **2012**, *25* (1), 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.
- (14) Bourse en direct, Cours actions et dérivés - Boursorama <http://www.boursorama.com/bourse/> (accessed Feb 15, 2018).
- (15) Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials - European Commission <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/community/document/critical-raw-materials-eu-report-ad-hoc-working-group-defining-critical-raw> (accessed Aug 22, 2017).
- (16) Union, P. O. of the E. Study on the review of the list of critical raw materials : final report. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/08fdab5f-9766-11e7-b92d-01aa75ed71a1> (accessed Jul 15, 2019).
- (17) Lu, Y.; Xu, Z. Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards: A Review for Current Status and Perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *113*, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>.
- (18) Williams, P. T. Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. *Waste Biomass Valorization* **2010**, *1* (1), 107–120. <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9003-0>.
- (19) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Lixivants – A Review. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (20) Ficeriová, J.; Baláž, P.; Gock, E. Leaching of Gold, Silver and Accompanying Metals from Circuit Boards (PCBs) Waste. *Acta Montan. Slovaca* **2011**, *16*.
- (21) Jadhav, U.; Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep14574>.
- (22) Quinet, P.; Proost, J.; Lierde, A. V. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes. *Miner. Metall. Process.* **2005**, *22*, 17.
- (23) Lu, Y.; Xu, Z. Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards: A Review for Current Status and Perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *113*, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>.
- (24) Kaya, M. Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *Waste Manag.* **2016**, *57*, 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>.
- (25) Ghosh, B.; Ghosh, M. K.; Parhi, P.; Mukherjee, P. S.; Mishra, B. K. Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status. *J. Clean. Prod.* **2015**, *94*, 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>.
- (26) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (27) Rapport annuel du registre des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques... <http://www.ademe.fr/rapport-annuel-registre-dechets-deequipements-electriques-electroniques-deee-donnees-2015> (accessed Aug 22, 2017).
- (28) Sortierkriterien für Elektroschrott <https://www.metaux-precieux.fr/criteres-de-selection-des-dechets-electroniques/> (accessed Feb 13, 2019).

- (29) Whitesides, G. M. The Origins and the Future of Microfluidics. *Nature* **2006**, *442* (7101), 368–373. <https://doi.org/10.1038/nature05058>.
- (30) Squires, T. M.; Quake, S. R. Microfluidics: Fluid Physics at the Nanoliter Scale. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77* (3), 977–1026. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.977>.
- (31) Colombo, C.; Oates, C. J.; Monhemius, A. J.; Plant, J. A. Complexation of Platinum, Palladium and Rhodium with Inorganic Ligands in the Environment. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **2008**, *8* (1), 91–101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>.
- (32) Pan, P.; Wood, S. A. Gold-Chloride Complexes in Very Acidic Aqueous Solutions and at Temperatures 25–300 °C: A Laser Raman Spectroscopic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55* (8), 2365–2371. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90112-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90112-I).
- (33) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>.
- (34) Breadmore, M. C. Capillary and Microchip Electrophoresis: Challenging the Common Conceptions. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1221*, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.062>.
- (35) Johnson, M. E.; Landers, J. P. Fundamentals and Practice for Ultrasensitive Laser-Induced Fluorescence Detection in Microanalytical Systems. *ELECTROPHORESIS* **2004**, *25* (21–22), 3513–3527. <https://doi.org/10.1002/elps.200406086>.
- (36) Martin, R. S.; Ratzlaff, K. L.; Huynh, B. H.; Lunte, S. M. In-Channel Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis Using an Electrically Isolated Potentiostat. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (5), 1136–1143. <https://doi.org/10.1021/ac011087p>.
- (37) Watanabe, T.; Shibano, S.; Maeda, H.; Sugitani, A.; Katayama, M.; Matsumoto, Y.; Einaga, Y. Fabrication of a Microfluidic Device with Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Analysis. *Electrochimica Acta* **2016**, *197*, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.035>.
- (38) Oliveira, R.; Sella, C.; Souprayen, C.; Ait-Yahiatene, E.; Slim, C.; Griveau, S.; Thouin, L.; Bedioui, F. Development of a Flow Microsensor for Selective Detection of Nitric Oxide in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Electrochimica Acta* **2018**, *286*, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.158>.
- (39) Wägli, Ph.; Homsy, A.; de Rooij, N. F. Norland Optical Adhesive (NOA81) Microchannels with Adjustable Wetting Behavior and High Chemical Resistance against a Range of Mid-Infrared-Transparent Organic Solvents. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156* (2), 994–1001. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.005>.
- (40) Deman, A.-L.; Brun, M.; Quatresous, M.; Chateaux, J.-F.; Frenea-Robin, M.; Haddour, N.; Semet, V.; Ferrigno, R. Characterization of C-PDMS Electrodes for Electrokinetic Applications in Microfluidic Systems. *J. Micromechanics Microengineering* **2011**, *21* (9), 095013. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/9/095013>.
- (41) Brun, M. Électrodes nanocomposites pour applications en microfluidique. phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- (42) Sameenoi, Y.; Mensack, M. M.; Boonsong, K.; Ewing, R.; Dungchai, W.; Chailapakul, O.; Cropek, D. M.; Henry, C. S. Poly(Dimethylsiloxane) Cross-Linked Carbon Paste Electrodes for Microfluidic Electrochemical Sensing. *Analyst* **2011**, *136* (15), 3177–3184. <https://doi.org/10.1039/C1AN15335H>.
- (43) Fu, L.-M.; Tsai, C.-H. Electrokinetic Sample Injection. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*; Li, D., Ed.; Springer US, 2014; pp 1–10. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0\\_429-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0_429-2).
- (44) Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Pandey, B. D. Selective Recovery of Gold from Waste Mobile Phone PCBs by Hydrometallurgical Process. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2011.10.034>.
- (45) Amatore, C.; Da Mota, N.; Sella, C.; Thouin, L. Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes under Laminar Flows. 1. Steady-State Regimes at a Single Electrode. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (22), 8502–8510. <https://doi.org/10.1021/ac070971y>.



**INTRODUCTION  
GÉNÉRALE /  
GENERAL  
INTRODUCTION**

Les sciences analytiques sont de plus en plus associées aux objectifs de production durable selon deux approches : (i) la caractérisation des produits et procédés avant et après une étape de recyclage, et (ii) le développement de nouvelles méthodologies analytiques vertes de recyclage en vue de leur revalorisation. En particulier, les déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E) sont aujourd'hui considérés comme des mines urbaines du fait de leur composition, riche en espèces métalliques d'intérêt. Concernant ces dernières, il existe différentes méthodes d'analyse, avant et après recyclage, qui mettent en œuvre des technologies classiques (ICP-AES, ICP OES, XRD, fluorescence de rayons X). Les circuits imprimés en particulier contiennent des métaux dits stratégiques, sujets à de fortes fluctuations économiques et à des risques d'approvisionnement élevés. Le platine (Pt), le palladium (Pd) et l'or (Au) sont particulièrement intéressants dans le sens où leur teneur dans les circuits imprimés sont importantes comparativement à d'autres sources. Ils représentent une plus-value non négligeable si récupérés lors d'un processus industriel, avec plusieurs dizaines de millions d'euros estimés dans les D3E collectés chaque année en France.

Dans le cadre d'un financement assuré par la chaire Mines Urbaines et l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), nous proposons dans ce travail d'apporter une contribution innovante dans le domaine du recyclage des D3E en développant des outils microfluidiques (ou laboratoires sur puce). Définie comme l'art de manipuler de faibles quantités de liquide (de l'ordre du nL) par le biais de microcanaux de taille micrométrique (jusqu'à 100 µm), la microfluidique présente plusieurs avantages, entre autres : (i) un microsystème peut contenir toutes les étapes d'un processus classique d'analyse, allant du traitement de l'échantillon à sa quantification, et peut servir de microréacteur pour modifier des espèces ; (ii) le design est très versatile et la microfabrication à partir de nouveaux types de polymères est facile et peu coûteuse ; (iii) des microélectrodes peuvent être intégrées dans une puce microfluidique à des fins de détection notamment, et le choix des matériaux d'électrodes est vaste ; (iv) les performances analytiques des outils microfluidiques peuvent être compétitives face aux méthodes analytiques classiques d'un laboratoire, de par le changement d'échelle notamment ; (v) l'automatisation de ces laboratoires sur puce est envisageable et (vi) plusieurs applications industrielles emploient des microsystèmes, comme microréacteurs ou méthodes d'analyse, afin de minimiser les volumes de produits chimiques et les risques chimiques, maîtriser précisément les conditions de réaction ou d'analyse par une réduction d'échelle, un contrôle des flux et de la température, et proposer des dispositifs sur site pour le contrôle des procédés.

Dans le contexte du traitement des lixiviats de D3E, l'analyse des lixiviats, produits issus de la dissolution des métaux d'intérêt par immersion des circuits imprimés dans des bains corrosifs, est primordiale pour leur traitement ultérieur. Ainsi, un microdispositif facile d'utilisation et automatisé permettra de contrôler la concentration en métaux stratégiques résiduels dans ces matrices, notamment les métaux précieux, l'indium, le néodyme ou le tantale. L'utilisation de ces outils peut aussi être envisagée pour la récupération des métaux sous leur forme métallique, par utilisation des propriétés intrinsèques au format microfluidique, avec une

circulation en flux laminaire des fluides en microcanal.

Afin de répondre aux différents objectifs précédemment cités, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à développer des méthodologies de fabrication, couplage et utilisation d'outils microfluidiques propres à l'analyse de lixiviats acides artificiels, mimant des lixiviats de circuits imprimés : (i) un outil d'analyse pour le suivi en temps réel d'un processus industriel de recyclage, et (ii) un outil de recyclage avec la potentielle récupération des métaux précieux (Pt, Pd et Au) sous forme solide par déplétion électrochimique. Les travaux ont été menés selon 4 axes principaux répartis dans 4 chapitres :

Le premier chapitre expose un état des lieux du recyclage des D3E avec un focus sur les circuits imprimés, exprimant l'intérêt de leur valorisation et justifiant le choix des métaux ciblés au cours de cette thèse. Un focus sur ces espèces est explicité, avec un descriptif des méthodologies de purification, de séparation et d'analyse par le biais de procédés usuels, industrialisables ou non, suivi d'une introduction à la microfluidique appliquée à l'analyse de ces mêmes espèces.

Le second chapitre présente les résultats d'une étude de spéciation des espèces ciblées dans des milieux modèles proches des lixiviats réels issus des procédés de recyclage. L'utilisation de techniques analytiques complémentaires (UV-Visible, électrophorèse capillaire et techniques électrochimiques) permettra de déterminer les propriétés optiques et électrochimiques de chloro-complexes et de complexes de thiourée des métaux précieux en fonction des milieux étudiés ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl, entre  $0,2$  et  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  thiourée) et de montrer l'intérêt de leur séparation électrocinétique pour la quantification des lixiviats, rendu compte par l'intégration d'un article en cours de soumission. Cette étude est d'autant plus importante qu'une meilleure connaissance des propriétés physicochimiques des complexes permettra de mieux appréhender leur étude au format microfluidique, que ce soit pour leur préconcentration, leur séparation ou leur détection.

Le troisième chapitre présente une méthodologie de microfabrication originale d'un système microfluidique dédié à l'analyse de métaux en milieu acide, avec le développement de microélectrodes composites à base de polymère et de poudre graphitique (C/PDMS) de moindre coût, dans un système réversible (avec reposition possible de l'électrode). La caractérisation des microélectrodes par microscopie électronique à balayage et par voie électrochimique ainsi que leur intégration sur un support réversible hybride (verre-NOA<sup>®</sup>) sont présentées, avec la preuve de concept de l'analyse d'une sonde électrochimique par couplage d'une séparation par électrophorèse avec un mode de détection ampérométrique, démontrant la faisabilité et la robustesse d'un tel système et rendu compte par l'intégration d'un article en cours de soumission.

Enfin, le quatrième chapitre présente la quantification des métaux dans un microsystème commercial d'électrophorèse avec détection électrochimique ainsi que l'applicabilité des microsystèmes développés en Chapitre III, en comparaison avec le système commercial plus coûteux et techniquement plus difficile à fabriquer. L'analyse d'échantillons réels est ainsi présentée afin de montrer que l'utilisation de puces maison est possible pour des problématiques environnementales. Un second microsystème a aussi été développé, cette fois-

ci dédié à la capture des métaux sur des électrodes intégrées en microcanal par réduction électrochimique avec l'étude de l'influence de différents paramètres (géométrie de microcanal / microélectrode, débit, potentiel de réduction), ainsi que la détermination des performances maximales de capture des métaux en comparaison avec les attentes théoriques obtenues par simulation numérique, en collaboration avec l'ENS.

\*

Analytical sciences are increasingly associated with sustainable production objectives through two approaches: (i) the characterization of products and processes before and after a recycling process, and (ii) the development of new green analytical recycling methodologies for their recovery. In particular, waste electrical and electronic equipment (WEEE) is nowadays considered as urban mine because of its composition, rich in metallic species of interest. For the latter, there are different methods of analysis, before and after recycling, using conventional technologies (ICP-AES, ICP OES, XRD, X-ray fluorescence). Printed circuit boards contain so-called strategic metals, which are subject to strong economic fluctuations and high supply risks. Platinum (Pt), palladium (Pd) and gold (Au) are particularly interesting in the sense that their content in printed circuit boards is high and represents a significant added value if recovered during an industrial process (with several tens of millions of euros estimated in the WEEE collected each year in France).

Within the framework of fundings provided by the Chaire Mines Urbaines and the Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), we propose in this work to make an innovative contribution in the field of WEEE recycling by developing microfluidic tools (or lab-on-a-chip). Defined as the art of handling small quantities of liquid (in the order of nL) through microchannels of micrometric size (up to 100 µm), microfluidics has several advantages, including: (i) a microsystem can contain all the steps of a conventional analytical process, from sample processing to quantification, and can serve as a microreactor to modify species; (ii) the design is very versatile and microfabrication from new types of polymers is easy and inexpensive; (iii) microelectrodes can be integrated into a microfluidic chip, and the choice of electrode materials is extensive; (iv) the analytical performance of microfluidic tools can be competitive with conventional laboratory analytical methods, including scale-up; (v) automation of a lab-on-a-chip is feasible; and (vi) several industrial applications use microsystems, such as microreactors or analytical methods, to minimize chemicals and chemical risks, precisely control reaction or analytical conditions through downscaling, flow and temperature control, and propose on-site devices for process control.

In the context of the treatment of WEEE leachate, leachate analysis (products resulting from the dissolution of metals of interest by immersion of printed circuit boards in corrosive baths) is essential for their subsequent treatment. Thus, an easy-to-use and automated microdevice will control the concentration of residual strategic metals in these matrices, including precious metals, indium, neodymium or tantalum. The use of these tools can also be considered for the recovery of metals in their metallic form, by using the intrinsic properties of the microfluidic format, with laminar flow circulation of microchannel fluids.

In order to meet the various objectives mentioned above, we are interested in developing methodologies for the manufacture, coupling and use of microfluidic tools for the analysis of artificial acid leachate mimicking printed circuit board leachate: (i) an analytical tool for real-time monitoring of an industrial recycling process, and (ii) a recycling tool with the potential recovery of precious metals (Pt, Pd and Au) in solid form by electrochemical depletion. The work was carried out according to 4 main axes divided into 4 chapters:

The first chapter presents an inventory of the recycling of WEEE with a focus on printed circuit boards, expressing the interest of their recovery and justifying the choice of metals targeted during this thesis. A focus on these species is explained, with a description of the methodologies for purification, separation and analysis using standard processes, industrializable or not, followed by an introduction to microfluidics applied to the analysis of these same species.

The second chapter presents the results of a speciation study of the target species in model environments close to real leachate from recycling processes. The use of complementary analytical techniques (UV-Visible, capillary electrophoresis and electrochemical techniques) will make it possible to determine the optical and electrochemical properties of chloro-complexes and thiourea complexes of precious metals according to the media studied ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl, between  $0.2$  and  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  thiourea), and to show the interest of their electrokinetic separation for leachate quantification, reported by integrating an article under submission. This study is important since a better knowledge of the physico-chemical properties of complexes will allow a better understanding of their study in microfluidic format, whether for their preconcentration, separation or detection.

The third chapter presents an original microfabrication methodology for a microfluidic system dedicated to metal analysis in an acidic environment, with the development of composite microelectrodes based on polymer and graphite powder (C/PDMS) at a lower cost. The characterization of microelectrodes by scanning and electrochemical electron microscopy and their integration on a hybrid reversible support (glass-NOA<sup>®</sup>) are presented, with the proof of concept of the analysis of an electrochemical probe by coupling a electrophoretic separation with an amperometric detection mode, demonstrating the feasibility and robustness of such a system and reported by the integration of a paper being submitted.

Finally, the fourth chapter presents the quantification of metals in a commercial microsystem and the applicability of the microsystems developed in Chapter III, compared to a more expensive and technically more difficult commercial system to manufacture. The analysis of real samples is thus presented in order to show that the use of homemade chips is possible for environmental problems. A second system is also explained, this time dedicated to the capture of metals on electrodes integrated in microchannels by electrochemical reduction with the study of the influence of different parameters (microchannel geometry / microelectrode, flow rate, reduction potential), as well as the determination of the maximum metal capture performances in comparison with the theoretical expectations obtained by numerical simulation, in collaboration with the ENS.

# CHAPITRE I

## ÉTAT DE L'ART / STATE OF THE ART

## SOMMAIRE

---

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>36</b>
<b>SYMBOLES &amp; ABREVIATIONS .....</b>	<b>37</b>
ABBREVIATIONS.....	37
SYMBOLES .....	38
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>39</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>40</b>
<b>I. LES DECHETS D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES .....</b>	<b>42</b>
I.1. GENERALITES.....	42
I.1.1. Catégories de D3E .....	43
I.1.2. Composition des D3E.....	44
I.1.3. Économie circulaire .....	45
I.1.4. Les métaux stratégiques.....	47
I.2. RECYCLAGE DES D3E.....	49
I.2.1. Collecte des D3E.....	49
I.2.2. Produits obtenus.....	51
I.2.3. Procédés industriels.....	51
I.3. CAS DES CIRCUITS IMPRIMÉS.....	52
I.3.1. Origine et constitution.....	52
I.3.2. Procédés de recyclage des métaux dans les PCBs .....	54
I.4. CHOIX DES METAUX A ANALYSER.....	65
<b>II. PROTOCOLE D'ANALYSE DES METAUX DISSOUS EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE .....</b>	<b>67</b>
II.1. PLATINE, PALLADIUM ET OR EN SOLUTION .....	67
II.1.1. Le platine .....	67
II.1.2. Le palladium.....	68
II.1.3. L'or .....	68
II.2. PURIFICATION DES LIXIVIATS ACIDES.....	69
II.2.1. Extraction liquide-liquide .....	71
II.2.2. Extraction sur phase solide .....	72
II.2.3. Précipitation .....	74
II.2.4. Cémentation.....	75
II.2.5. Conclusion .....	75
II.3. METHODES DE SEPARATION ELECTROCINETIQUES.....	76
II.3.1. Principe et méthodologie.....	76
II.3.2. Analyse des métaux précieux par EC .....	86
II.4. METHODES DE DETECTION DES METAUX PRECIEUX EN SOLUTION ACIDE .....	89
II.4.1. Plasma à couplage inductif (ICP) .....	89
II.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique (AAS) .....	90
II.4.3. Voltampérométrie par adsorption .....	90
II.4.4. Analyse par activation neutronique .....	91
II.5. ANALYSE SUR PUCE.....	91
<b>III. DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE DE SUIVI DES PROCEDES DE RECYCLAGE .....</b>	<b>91</b>
III.1. INTRODUCTION A LA MICROFLUIDIQUE .....	92

III.2. ARCHITECTURE DU SYSTEME MICROFLUIDIQUE .....	93
III.1.1. Zone de concentration .....	93
III.1.2. Zone de séparation .....	94
III.1.3. Zone de détection .....	94
III.3. MATERIAUX DE FABRICATION .....	95
III.3.1. Les matériaux inorganiques : Silicium et verre.....	95
III.3.2. Les élastomères.....	98
III.3.3. Les thermoplastiques .....	100
III.3.4. Les thermodurcissants.....	103
III.3.5 – Le papier .....	106
III.4. TECHNIQUES DE SEPARATION EN MICROFLUIDIQUE.....	107
III.4.1. Chromatographie sur puce .....	107
III.4.2. Électrophorèse sur puce (EP).....	112
III.5. DISPOSITIFS MINIATURISES POUR L'EXTRACTION ET L'ANALYSE DES METAUX PRECIEUX EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE.....	120
III.4.1. Extraction liquide-liquide.....	120
III.4.2. Séparation et analyse.....	121
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>122</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>123</b>

## SYMBOLES & ABREVIATIONS

---

### Abbréviations

<b>ADEME</b>	Agende de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique
<b>Br</b>	Bromure
<b>C4D</b>	Détection par mesure de conductivité sans contact à couplage capacitif
<b>CEM</b>	Chromatographie électrocinétique micellaire
<b>Cl-</b>	Chlorure
<b>CN-</b>	Cyanure
<b>COC</b>	Copolymère d'oléfine cyclique
<b>D3E</b>	Déchets d'équipements électriques et électroniques
<b>EC</b>	Électrophorèse capillaire
<b>ECh</b>	Electrochromatographie
<b>ECZ</b>	Electrophorèse capillaire de zone
<b>EEE</b>	Équipements électriques et électroniques
<b>EG</b>	Électrophorèse sur gel
<b>EP</b>	Électrophorèse sur puce
<b>Fds</b>	Formamidine disulfide
<b>feo</b>	Flux électroosmotique
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peroxyde d'hydrogène
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique

<b>HAP</b>	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>HClO<sub>4</sub></b>	Acide perchlorique
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Acide nitrique
<b>HSAB</b>	Théorie des acides et bases durs et mous (Hard and soft acid and base theory)
<b>I</b>	Iodure
<b>LD</b>	Limite de détection
<b>MALDI</b>	Désorption/ionisation laser assistée par matrice (Matrix assisted laser desorption/ionization)
<b>Na</b>	Sodium
<b>NaClO</b>	Hypochlorite de sodium
<b>NOA</b>	Adhésif optique NORLAND® (Norland optical adhesive)
<b>PC</b>	Polycarbonate
<b>PCBs</b>	Circuits imprimés (Printed circuit boards)
<b>ICP</b>	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma)
<b>PDMS</b>	Polydiméthylsiloxane
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PFPE</b>	Perfluoropolyether
<b>pH</b>	Potentiel Hydrogène
<b>pI</b>	Point isoélectrique
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyl
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>RoHS</b>	directive 2002/95/CE (Restriction of Hazardous Substances)
<b>AAS</b>	Spectrométrie d'absorption atomique (Atomic absorption spectroscopy)
<b>AES</b>	Spectrométrie d'émission atomique (Atomic emission spectroscopy)
<b>MS</b>	Spectrométrie de masse (Mass spectrometry)
<b>tu</b>	Thiouurée
<b>Tv</b>	Température de transition vitreuse
<b>UE</b>	Union Européenne

## Symboles

<b>Ag</b>	Argent	<b>Fe</b>	Fer	<b>O</b>	Oxygène
<b>Al</b>	Aluminium	<b>Ga</b>	Gallium	<b>Pb</b>	Plomb
<b>Ar</b>	Argon	<b>Gd</b>	Gadolinium	<b>Pr</b>	Praséodyme
<b>Au</b>	Or	<b>Ge</b>	Germanium	<b>Pt</b>	Platine
<b>Br</b>	Brome	<b>H</b>	hydrogène	<b>Rh</b>	Rhodium
<b>C</b>	Carbone	<b>Hg</b>	Mercure	<b>Si</b>	Silicium
<b>Ce</b>	Cérium	<b>I</b>	Iode	<b>Sn</b>	Etain
<b>Cl</b>	Chlor	<b>In</b>	Indium	<b>Sn</b>	Etain
<b>Co</b>	Cobalt	<b>La</b>	Lanthane	<b>Ta</b>	Tantale
<b>Cr</b>	Chrome	<b>Li</b>	Lithium	<b>Tb</b>	Terbium
<b>Cu</b>	Cuivre	<b>N</b>	azote	<b>W</b>	tungstène

<b>Dy</b>	Dysprosium	<b>Nd</b>	Neodyme	<b>Y</b>	Yttrium
<b>Eu</b>	Europium	<b>Nd</b>	Néodyme	<b>Zn</b>	Zinc
<b>F</b>	Fluor	<b>Ni</b>	Nickel		

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Répartition du tonnage total de DEEE collectés par catégorie et par année <sup>2</sup> .....	44
Figure 2 – Infographie extraite du document « L'économie circulaire : Comment ça marche ? » publié par l'ADEME <sup>8</sup> .....	47
Figure 3 – Risque d'approvisionnement de certains matériaux en fonction de leur importance économique. Les métaux dits stratégiques apparaissent dans l'encadré, conjointement à d'autres matériaux. Adapté de [10].	48
Figure 4 - Fractions typiques obtenues après tri en centre de recyclage <sup>17</sup> .....	51
Figure 5 - Pourcentage en masse de la composition des PCBs en métaux. Moyennes estimées dans différents articles <sup>26-29</sup> .....	54
Figure 6 – PCBs (A) avant pyrolyse ; (B) après pyrolyse et (C) après tri des fractions métalliques restantes <sup>42</sup> .	56
Figure 7 - Structures des molécules de thiourée et de formamidine disulfide.....	58
Figure 8 – Pourcentage en coût moyen des différents métaux présents dans les PCBs en fonction de leur pourcentage (croisement des données de la bourse au 22-07-2019 et de la Figure 5) .....	65
Figure 9 – Schéma conceptuel de la séparation et de la récupération de Au, Pd et Pt par extraction liquide-liquide de solutions lixiviats acides. Adapté de [102].	72
Figure 10 – Photographie de Au(III) réduit en Au(0) à la surface du gel de tanin de kaki modifié. Adapté de 105.....	74
Figure 11 – Schéma (a) de l'instrumentation en EC et (b) de la migration d'un ion dans un capillaire en silice virge et des différentes contributions à sa mobilité apparente.....	77
Figure 12 – Représentation de la double couche cationique formée à la surface d'un capillaire chargé négativement (modèle de Stern) <sup>127</sup> .....	78
Figure 13 – Représentation schématique des profils des féo en (a) poussée hydrodynamique et (b) déplacement électrophorétique .....	79
Figure 14 – Séparation électrophorétique de PGM sous forme chloro-complexés. (1) Pt(II) (10 ppm), (2) Os(IV) (3 ppm), (3) Pt(IV) (2ppm), (4) Ir(III) (5 ppm), (5) Pd(II) (4 ppm), (6) Pt(IV) (produits d'hydrolyse), Rh(III) (2 ppm).....	87
Figure 15 – Architecture du système microfluidique destiné à l'analyse et au recyclage des métaux stratégiques dans les D3E. ....	93
Figure 16 - Micrographie du profil de cavités de verre de Pyrex 7740 (a) 100 µm et (b) 50 µm. Adapté de [174] .....	97
Figure 17 – Structure chimique du PDMS.....	98
Figure 18 – Structure chimique du PFPE (a) ramifié et (b) linéaire.....	99

Figure 19 – Structures chimique du (a) Copolymère d'oléfine cyclique, (b) PS, (c) PC, (d) PMMA et (e) Dynéon THV .....	100
Figure 20 – Structure chimique d'une chaîne de SU-8.....	104
Figure 21 –Schéma du procédé de fabrication d'un contre-moule de SU-8 sur substrat de Si par procédé photolithographique.....	105
Figure 22 – Image MEB d'une coupe de microcanal de verre avec dépôt de sol-gel en surface. Adapté de [225] .....	109
Figure 23 – Photographie d'un goulot d'une phase solide à base de billes empaquetées en système microfluidique.....	110
Figure 24 – Image MEB d'un monolithe (à base de méthacrylate) intégré dans un microcanal de COC.....	111
Figure 25 – Image Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de pilliers supports de chromatographie en microsystème à base de verre. ....	111
Figure 26 – Méthode d'injection sur un microsystème avec une jonction en « T ».....	113
Figure 27 – Méthode d'injection « floated » sur un microsystème avec une jonction en croix.....	113
Figure 28 - Méthode d'injection « pinched » sur un microsystème avec une jonction en croix.....	114
Figure 29 - Méthode d'injection « gated » sur un microsystème avec une jonction en croix.....	114
Figure 30 – Différentes géométries possibles de systèmes microfluidiques, pour des applications d'électrophorèse sur puce (et pour des modes d'injection différents) – liste non exhaustive.....	115
Figure 31 – Représentation schématique des différents placements de l'électrode de détection pour la chronoampérométrie couplée à l'électrophorèse en microsystème.....	117
Figure 32 – Schéma d'un (a) détecteur C4D à base d'électrodes en aluminium (b) en microsystème en polyester.....	119
Figure 33 – Principe de l'extraction liquide-liquide au format microfluidique. Profil d'un canal d'extraction généralement employé. ....	120
Figure 34 – Structure chimique de l'Alamine 336.....	121
Figure 35 – Schéma du dispositif d'analyse électrophorétique en verre d'ions métalliques par chimiluminescence.. ....	121
Figure 36 – (a) Illustration et (b) photographie d'un système papier pour la détection de l'ion Au(+III). ....	122

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 1 – Catégories des EEE décrits dans la directive 2012/19/UE <sup>1</sup> .....	42
Tableau 2 – Composition moyenne des D3E ménagers collectés en 2015 <sup>2</sup> .....	45
Tableau 3 – Liste de métaux rares ou précieux et des matrices de D3E qui les contiennent <sup>11</sup> .....	49
Tableau 4 – Tableau synthétique des principales méthodes de lixiviation de métaux précieux contenus dans les PCBs .....	62

Tableau 5 - Tableau synthétique des principales méthodes de purification de métaux précieux dans les lixiviat de PCBs.....	70
Tableau 6 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'injection en EC .....	81
Tableau 7 – Avantages, inconvénients et limites de détection de différents modes de détection couplés à la CE .....	85
Tableau 8 – Synthèse de la littérature sur la séparation électrophorétique des métaux précieux en milieu chloré .....	86
Tableau 9 - Synthèse de la littérature sur la séparation électrophorétique des métaux précieux en milieu cyano .....	88
Tableau 10 – Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux inorganiques .....	97
Tableau 11 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux élastomères .....	99
Tableau 12 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux thermoplastiques.....	103
Tableau 13 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux thermodurcissants .....	106
Tableau 14 – Récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque phase pour la chromatographie sur puce <sup>223</sup> .....	108
Tableau 15 – Liste des avantages et inconvénients des techniques d'injections électrocinétiques sur jonction en croix .....	115

# I. LES DECHETS D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES

## I.1. Généralités

Les Équipements Électriques et Électroniques (EEE) englobent un grand nombre d'appareils à usage domestique et industriel, tels que les téléphones portables, les écrans de télévision ou les ampoules. Un item est qualifié de EEE s'il « fonctionne grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou s'il s'agit d'un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1000 V en courant alternatif et 1500 V en courant continu »<sup>1</sup>. Les EEE sont par conséquent l'objet d'un renouvellement technologique permanent, la société ayant fortement évolué et s'étant accoutumée d'un usage intensif de ces objets que rien ne peut substituer, hormis de meilleures performances. Une classification de ces équipements est proposée dans la directive d'où est issue la définition des EEE, reportée dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

Le recyclage de ces produits courants revêt une importance de plus en plus grande au sein de la conscience collective. De nombreuses enseignes nationales et internationales ont mis en place durant les dernières décennies des plans de récupération de ces produits à des fins de recyclage ou de réemploi, en témoignent les nombreux organismes fondés agréés et destinés à la collecte et au retraitement des déchets EEE – ou D3E (EcoSystème, EcoLogic...). L'objectif est de participer au développement durable même si

*Tableau 1 – Catégories des EEE décrites dans la directive 2012/19/UE<sup>1</sup>. Cette classification rend compte de l'hétérogénéité des EEE, lesquels sont utilisés pour des usages très diversifiés, d'où l'importance d'une catégorisation pour déterminer des méthodes de tri et de traitement adéquats.*

11 catégories d'EEE valables du 01/01/2015 au 14/08/2018	7 catégories d'EEE valables dès le 15/08/2018
1 Gros appareils ménagers	1 Équipements d'échanges thermiques Écrans, moniteurs et équipements
2 Petits appareils ménagers	2 comprenant des écrans d'une surface supérieure à 100 cm <sup>2</sup>
3 Équipements informatiques et de télécommunications	3 Lampes
4 Matériel grand public	4 Gros équipements
5 Matériel d'éclairage	5 Petits équipements
6 Outils électriques et électroniques	6 Petits équipements informatiques et de télécommunications
7 Jouets, équipements de loisirs et de sports	7 Panneaux photovoltaïques
8 Dispositifs médicaux	
9 Instruments de surveillance et de contrôle	
10 Distributeurs automatiques	
11 Panneaux photovoltaïques	

l'on ne peut nier les intérêts économiques que peut présenter la récupération de certaines ressources valorisables jusqu'alors négligées.

Outre la directive 2002/96/CE – aussi dénommée directive DEEE – qui s'applique aux états membres de l'Union Européenne (UE), une seconde directive – 2002/95/CE, ou directive « Restriction of Hazardous Substances » (RoHS) - détermine une liste de produits prohibés lors de la conception des EEE, ou dont les utilisations sont très restreintes. L'impact sanitaire et environnemental de certaines substances étant parfois jugé préoccupant (destruction de l'ozone, pollution aquatique...), leur suppression grâce aux textes de directive montre bien que le projet de recyclage s'inscrit dans un souci de développement durable. Cette liste est bien entendue susceptible d'être modifiée en fonction des problématiques contemporaines (émission de nanoparticules, ...).

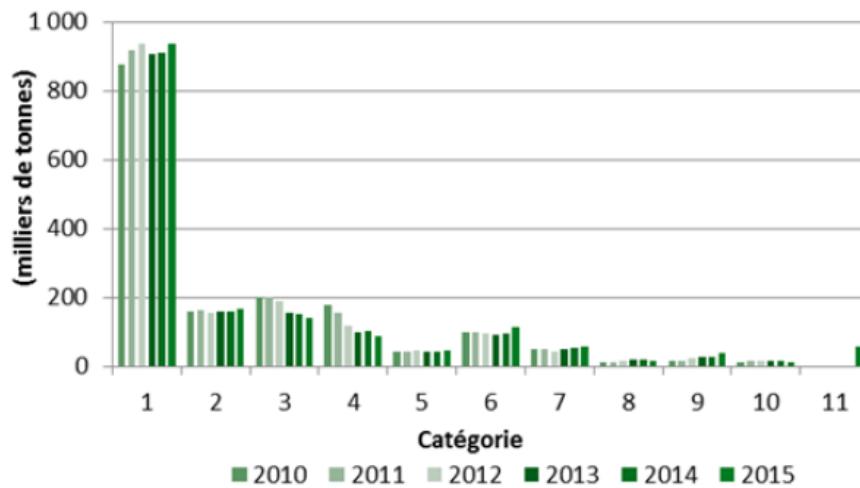
Les D3E, qui regroupent donc une grande variété de produits usagés, contiennent de nombreux composés, aussi bien des fractions plastiques que métalliques et céramiques, dont la récupération comme ressources valorisables présente un intérêt économique. En 2017, ce sont plus de 835 millions d'EEE qui ont transité sur le marché Français, représentant une masse globale d'environ 1,88 millions de tonnes (soit l'équivalent de 186 tours Eiffel). La quantité totale de D3E récoltés lors de cette même année représente plus de 0,75 millions de tonnes, soit 40% des ventes annuelles du marché Français<sup>2</sup>. Avec un poids moyen de 7,5 kg par habitants et par an, la France parvient ainsi à remplir l'objectif fixé par la DIRECTIVE 2012/19/UE, qui était de 4 kg récupéré par habitant et par an.

### I.1.1. Catégories de D3E

Les EEE sont classifiés dans différentes catégories, qui sont fonction de leur usage et indirectement de leur composition (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La nouvelle classification n'étant entrée en vigueur qu'en 2018, les données présentées par la suite sont basées sur l'ancienne classification des D3E. Le traitement de ces derniers ne sera pas le même qu'il s'agisse d'un petit appareil ménager ou d'un matériel d'éclairage : ceci est valable depuis l'étape de collecte, avec des systèmes mis en place en France tel que Recylum pour les lampes ou Eco-systèmes pour les déchets électroniques d'usage commun, mais aussi pour le recyclage des matières plastiques et métalliques avec des procédés industriels aujourd'hui fonctionnels. L'acheminement des D3E vers les sites de recyclages commence par l'intervention de la population (tri sélectif) ou des industriels.

La première étape de récupération des D3E est cruciale pour le reste du procédé de recyclage. Il s'agit d'un premier tri effectué par les consommateurs ainsi que par les vendeurs, qui peuvent aujourd'hui se débarrasser proprement de leurs ampoules usagées, leurs piles et batteries, etc. Ces classes de D3E ont été déterminées à partir des compositions caractéristiques de ces derniers, et sont divisées en sous-catégories pour des déchets particuliers (gaz réfrigérant, lampe...). Un exemple concret du recyclage des D3E porte sur la

collecte des réfrigérateurs, qui répond au principe du « un pour un ». En effet, en France, un vendeur s'engage lors de la vente d'un réfrigérateur à récupérer l'ancien modèle du consommateur, et ce afin de l'acheminer vers un centre de démantèlement et de récupération des matières valorisables et des polluants organiques et inorganiques. Cette procédure est effective et décrite dans l'article R.543-180 du code de l'environnement : « En cas de vente d'un équipement électrique ou électronique ménager, le distributeur, y compris en cas de vente à distance, reprend gratuitement ou fait reprendre gratuitement pour son compte les D3E dont le consommateur se défaît, dans la limite de la quantité et du type d'équipement vendu ».



*Figure 1 – Répartition du tonnage total de D3EE collectés par catégorie et par année<sup>2</sup>*

La Figure 1 indique que la grande majorité des D3E collectés chaque année fait partie quasi exclusivement des 4 premières catégories mentionnées en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** : gros appareils et petits appareils électroménagers, équipements informatiques et de télécommunication et les matériels grand public. Il faut toutefois garder à l'esprit que plus la technologie évolue et plus les EEE deviennent petits et légers (smartphones, ...), ce qui revient à dire que la masse totale de D3E collectée n'est pas un indicateur direct de l'efficacité des collectes, même s'il est vrai que le tonnage de D3E traités ne cesse de croître chaque année depuis 2006<sup>2</sup> (de 20 kilotonnes en 2006 à 622 kilotonnes en 2015).

### I.1.2. Composition des D3E

Les EEE, riches d'une diversité dans les matériaux de conception, sont une source non négligeable de composés métalliques et plastiques. Aussi bien pour leur forme que pour leurs fonctions, ces composés sont utiles dans de vastes domaines d'applications, et certains d'entre eux seront caractéristiques d'une classe d'EEE. Par exemple, la classe 5 qui regroupe le matériel d'éclairage sera représentée par des éléments chimiques aux propriétés optiques d'intérêt (halogène / W...), dont certains sont aujourd'hui jugés « préoccupants » pour la santé et l'environnement<sup>3</sup>. Le mercure (Hg) par exemple peut provoquer, si inhalé à

forte dose, des inflammations des voies respiratoires ainsi que des lésions internes entre autres symptômes. Même s'il est difficile d'estimer l'effet d'une ampoule cassée sur l'environnement proche, des risques majeurs sont prévisibles en cas de déversement incontrôlé dans la nature. La collecte des D3E revêt donc non seulement une importance économique, mais aussi sanitaire et environnementale.

La conception d'un EEE est conditionnée par sa fonction, mais aussi par le design souhaité. Ainsi, la grande majorité des ustensiles électriques et électroniques que les usagers emploient couramment sont aussi constitués de matières plastiques qui n'ont pour fonction que de protéger les composants internes d'éventuelles agressions externes et de rendre l'équipement présentable. En 2013, plus de 46,3 Mtonnes de plastiques (polyéthylène PE, polystyrène PS, ...) étaient consommées en Europe pour la production de tout type de produits ; 5,6 % de ce tonnage étaient exclusivement destinés à l'électronique, et plus de 40 % pour le packaging en général<sup>4</sup>.

D'après un rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), la composition moyenne des D3E ménagers collectés est décrite dans le Tableau 2.

**Tableau 2 – Composition moyenne des D3E ménagers collectés en 2015<sup>2</sup>**

Matière	% en masse
Métaux Ferreux	48
Plastiques	17
Résidus de Broyage	13
Verres	10
Métaux non Ferreux	7
Fraction minérale	2
Cartes de circuits imprimés	2
Autres	1

Une grande proportion des D3E est constituée de métaux (>50%) et les matières plastiques occupent une place importante avec plus de 17% de la masse d'un D3E en moyenne. Avec le taux de récupération actuel en déchets par année, on peut estimer à environ 286 000 tonnes la masse totale en métaux contenues dans ces déchets, et 88 000 tonnes celle des plastiques.

### I.1.3. Économie circulaire

Il est important pour comprendre le concept d'économie circulaire – qui tend à être de plus en plus adopté par les industriels – de définir le concept d'économie linéaire, sur lequel reposent actuellement nos systèmes économiques.

Inscrite dans l'inconscient collectif et parfois imposée par les fabricants, l'économie linéaire fait mention de l'acte de jeter un objet sans se soucier de son devenir. Ainsi, les fabricants achètent des ressources premières pour concevoir un produit, qui sera ensuite vendu à un particulier et qui finira après usage par le

jeter sans que le processus de recyclage soit assuré. La matière première ainsi utilisée est souvent rejetée dans la nature sans avoir été revalorisée. L'objet n'a qu'une fonction et n'a pas de seconde vie, malgré sa composition qui peut être intéressante, notamment en termes de matières plastiques et métalliques. Les pertes sont donc considérables et l'impact marquant ; l'idée d'une économie linéaire va à l'encontre du concept de développement durable.

L'économie circulaire se base sur l'idée que tout objet en cours de consommation ou consommé peut être revalorisé de bien des manières. Que ce soient par de simples réparations à l'échelle du particulier ou d'une prise en charge par les sociétés de recyclage, il est possible de réutiliser un objet ou bien de changer sa fonction pour lui conférer une nouvelle utilité, prolonger sa durée de vie, etc... Le schéma présenté en Figure 2 illustre le concept d'économie circulaire. Il passe par le travail des industries pour penser différemment les EEE, notamment par diminution du nombre de pièces, la simplification du design, etc. D'après la fondation Ellen Macarthur<sup>5</sup>, sur plus de 72 millions de tonnes de plastiques produits chaque année dans le monde, seul 14% sont destinés au recyclage, contre 86% qui sont soit perdus dans la nature, soit mis en décharge ou soit incinérés. Sur les 14% restants, seuls 2% sont réemployés en raison des pertes lors des procédés de recyclage, en plus de ne pas être optimal en raison de la diversité des plastiques utilisés.

On retrouve dans cette notion d'économie circulaire l'idée d'écoconception, définie par la directive 2009/125/CE comme « l'intégration des caractéristiques environnementales dans la conception du produit en vue d'améliorer la performance environnementale du produit tout au long de son cycle de vie ». Il s'agit de concevoir un objet en prenant en compte l'impact que ce dernier aura sur l'environnement, et ainsi minimiser cet impact par le biais d'une analyse du cycle de vie. Cet impact peut se manifester par une consommation énergétique importante, une pollution environnementale avec un effet direct ou non sur la faune et la flore, etc. Il s'agit avant tout d'une démarche préventive par simple considération de la « qualité » écologique du produit, démarche qui s'inscrit dans un processus de développement durable et donc d'économie circulaire. Nombres d'organismes agissent aujourd'hui pour le développement de ce modèle économique, notamment par des actions auprès des collectivités, des entreprises mais aussi des consommateurs. L'ADEME a par exemple lancé en collaboration avec le Ministère de l'environnement des appels à projet afin de cibler les collectivités qui désirent s'inscrire dans une démarche de transition énergétique par la minimisation de leur déchet, via la prévention et le recyclage. L'apport de notions telles que l'écologie industrielle et territoriale auprès des industries permet de réduire l'impact environnemental par mise en relation de différentes industries au sein d'un même territoire<sup>6</sup>. L'éco-organisme Eco-Système a quant à elle contribué à l'apport d'outils pour l'aide à l'éco-conception, que ce soit pour estimer l'efficacité d'un produit éco-conçu ou par l'accompagnement des différents acteurs dans leur démarche éco-responsable (intermédiaire relationnel)<sup>7</sup>.

## L'ÉCONOMIE CIRCULAIRE : FAIRE PLUS ET MIEUX AVEC MOINS

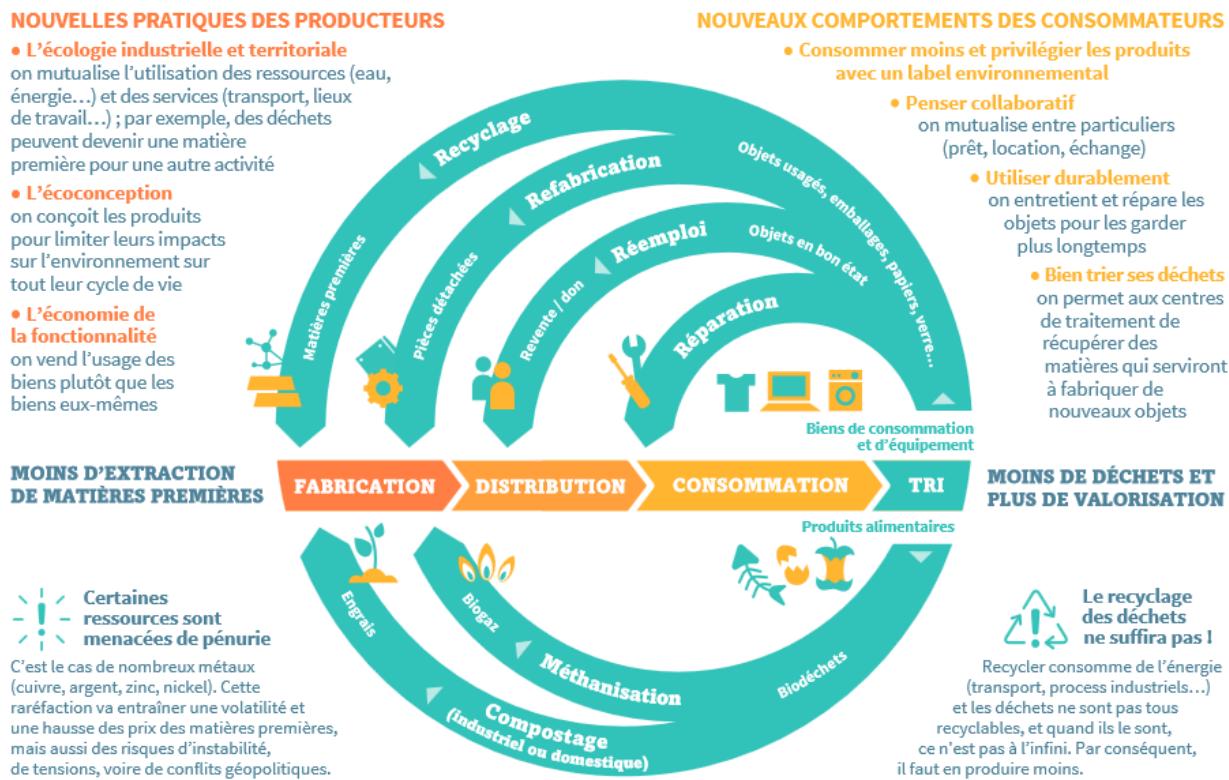
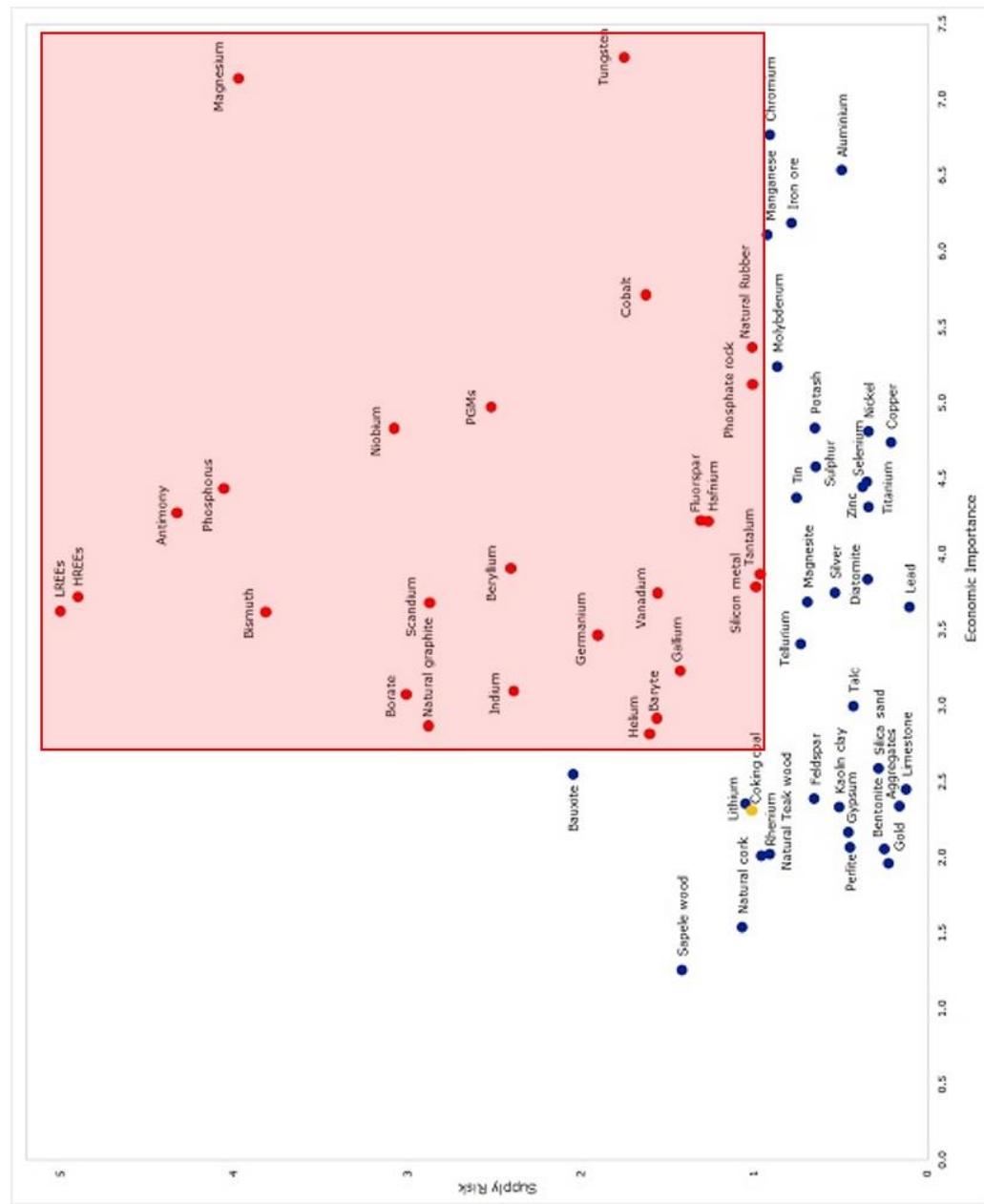


Figure 2 – Infographie extraite du document « L'économie circulaire : Comment ça marche ? » publié par l'ADEME<sup>8</sup>.

### I.1.4. Les métaux stratégiques

Le cœur du sujet de cette thèse se situe au niveau d'une catégorie de métaux qui sont sujets à de fortes fluctuations économiques et à des risques en termes d'approvisionnement. Définis par la Commission Européenne dans un document mis à jour en 2017<sup>9</sup>, les métaux stratégiques sont définis par la mesure de l'importance économique ou des conséquences néfastes d'une pénurie en fonction des risques de fluctuations économiques. Sur plus de 50 éléments considérés pour cette étude, quatorze métaux stratégiques ont été répertoriés sous la forme d'un graphique (Figure 3) montrant les variables précédentes et traduisant la préoccupation de ces éléments dans un avenir proche (attention toutefois, certains matériaux représentés dans ce graphique ne sont pas des métaux).

*Figure 3 – Risque d’approvisionnement de certains matériaux en fonction de leur importance économique. Les métaux dits stratégiques apparaissent dans l’encadré, conjointement à d’autres matériaux. Adapté de [10].*



Il est à noter que de fortes disparités existent entre pays quant à la contribution de chacun à l'extraction et à la disponibilité en métaux stratégiques. Premiers producteurs de terres rares au monde, la Chine en fournit aujourd’hui plus de 49% à travers le monde. Les enjeux dépassent l'échelle continentale pour rejoindre le monde entier, terrain sur lequel la situation géopolitique entre deux pays peut avoir de graves conséquences, et notamment des retombés sur d'éventuels risques d'approvisionnement en matières jugées critiques, d'où l'utilité du recyclage des produits contenant ces derniers, en vue de gagner en indépendance vis-à-vis des autres pays. Par l'application d'objectifs de collecte et de recyclage des D3E, on est en mesure de réduire les risques de pénuries en plus des risques sanitaires et environnementaux. En effet, les D3E

représentent une source conséquente de métaux stratégiques étant donné que certains équipements technologiques ont besoin de ressources particulières et parfois coûteuses pour fonctionner.

Quelques exemples de métaux stratégiques et d'applications sont consignés dans un rapport de l'ADEME<sup>11</sup>, ici listés dans le Tableau 3. On peut y trouver des métaux précieux tels que l'argent (Ag), l'or (Au) ou le platine (Pt), mais aussi des espèces appartenant au groupe des terres rares (Néodyme Nd, Terbium Tb) et des métaux aux applications spécifiques (films d'oxyde d'indium dopé à l'étain, ITO). Ces exemples sont des cas particuliers qui ont fait l'objet d'une étude poussée concernant l'intérêt de leur recyclage. Les D3E peuvent être considérés comme de véritables mines, dans lesquelles de plus en plus de compagnies investissent, en R&D notamment. Certaines catégories d'équipements sont au centre de nombreuses études quant à des fins de recyclage par divers procédés de toute sorte, et d'autres sont moins explorées, car jusqu'alors jugées peu préoccupantes. Ce même rapport indique que pour inciter au recyclage des D3E, deux voies sont possibles : (i) en instaurant des objectifs de recyclage sur certains métaux, ou (ii) en favorisant par le biais d'aides financières la récupération d'espèces dont les techniques de recyclage actuelles ne sont pas rentables pour les professionnels.

*Tableau 3 – Liste de métaux rares ou précieux et des matrices de D3E qui les contiennent<sup>11</sup>*

Matrice	Élément
Accumulateur Li-ion	Co, Li
Aimants [Nd-Fe-B]	Dy, Nd, Pr, Tb
Cartes électroniques	Ag, Palladium (Pd), Pt, Ga
Condensateurs	Ta
Écrans LCD	In
Lampes Fluo compactes	Tb, Y, Eu, Gd, La, Ce
LED	Ga, Ge
Panneaux photovoltaïques	Ag, Ga, Ge, In
Pots catalytiques	Pt, Pd, Rh, Ce, La, Pr
Poudres de polissage	La, Ce, Pr

## I.2. Recyclage des D3E

### I.2.1. Collecte des D3E

En France, certains organismes ont pour mission la mise en place de systèmes de collectes et de tri de D3E. Pour n'en citer qu'un, Eco-systèmes fait figure de référence pour ce qu'il s'agit du recyclage d'une majorité des classes de D3E. Éco-organisme agréé par les pouvoirs publics depuis plus de dix ans, Eco-systèmes a su se déployer à travers l'ensemble du pays, permettant ainsi le montage d'un réseau national qui relie les consommateurs aux industries, la collecte au tri, et tend à induire le recyclage comme une banalité. Eco-systèmes a pour mission « la mise en place sur tout le territoire français d'un dispositif national pour collecter, dépolluer et recycler les déchets d'équipements électriques et électroniques »<sup>12</sup>.

Différents éco-organismes ont été créés en France, certains étant focalisés sur des classes de D3E spécifiques (Recylum pour les lampes principalement, Eco-Systèmes<sup>13</sup> et Ecologic<sup>14</sup> pour les D3E, Corepile<sup>15</sup> pour les batteries portables et les piles). Il est possible pour ces organismes de planifier et de rendre accessible la collecte des D3E, qui peut se faire en partie auprès des déchetteries. Le rôle de ces derniers, en plus d'organiser l'acheminement des D3E pour des finalités de recyclage, est de créer un réseau national (voir international) entre les consommateurs et les acteurs du recyclage.

#### ***I.2.1.1. Broyage et tri grossier***

Une fois les D3E acheminés dans les centres de récupération, diverses opérations peuvent être effectuées en vue de la récupération des matières d'intérêts. Dépendant des D3E traités, l'une d'elle consiste simplement à broyer les déchets ensemble pour obtenir des fractions métalliques et plastiques. Le broyage a pour effet de casser les liens entre les pièces métalliques et plastiques des D3E, si bien qu'un démantèlement manuel n'est alors plus utile.

Cette étape est essentielle pour le traitement de grandes quantités et d'une grande variété de déchets, car elle simplifie l'étape de tri.

En fonction des centres de retraitement, les techniques de broyage et de tri ne sont pas les mêmes. Certaines entreprises vont broyer grossièrement les D3E pour permettre une identification optique simplifiée pour les employés en charge de trier les différents métaux et plastiques. Quant à d'autres, elles vont broyer les D3E beaucoup plus finement afin d'effectuer un tri automatique des pièces par l'utilisation de champs magnétiques pour la récupération des métaux ferreux, et de courant de Foucault (champ magnétique) pour les autres métaux.

Les centres de tri obtiennent ainsi des métaux et des plastiques sous des formes relativement pures, notamment pour les espèces majoritaires. Le cuivre (Cu), le fer (Fe), les plastiques seront ensuite valorisés par des entreprises qui fabriqueront de nouveaux produits destinés ou non à la consommation.

#### ***I.2.1.2. Cas particuliers***

À cause de la diversité des D3E générés et des différences technologiques, certains déchets ne peuvent pas être triés par simple broyage mais nécessitent des chaînes de traitement spécifiques, notamment des éléments particuliers qui présentent des effets nocifs notables sur la santé et l'environnement, comme les écrans plats (contenant du Hg) ou les réfrigérateurs (contenant des hydrofluorocarbures). Ces différents D3E bénéficient de traitements particuliers, pour éviter toute émission de substances potentiellement dangereuses avant éventuellement de rejoindre le reste des D3E sur la chaîne de traitement. Eco-Systèmes recense ainsi 19 centres de traitements en France pour les gros appareils hors-froid, 11 pour les gros appareils de froid, 25 pour les écrans et 17 pour les plus petits appareils, dans le respect de l'environnement en assurant une dépollution de ces appareils et un taux de récupération maximal des matières premières réutilisables<sup>16</sup>.

## I.2.2. Produits obtenus

En fonction de la méthode de broyage et de tri employée, des mélanges plus ou moins complexes peuvent être obtenus. On peut ainsi espérer des fractions contenant les autres composants des EEE, à savoir du verre, des circuits imprimés (Printed circuit board, PCBs), des métaux, des câbles, etc... qui seront ensuite acheminés dans des centres de retraitement spécialisés (Figure 4).



*Figure 4 - Fractions typiques obtenues après tri en centre de recyclage<sup>17</sup>. Le démantèlement manuel est utile à la récupération de produits entiers tels que les piles ou à la séparation des pièces de gros appareils, tandis que le broyage couplé à des techniques séparatives automatiques générera des sous-ensembles de matrices, facilitant ainsi leur recyclage*

Le tri est une étape indispensable pour éviter les mélanges trop complexes, et pouvoir ainsi dédier une méthode de recyclage bien spécifique, par exemple, à la récupération du Fe.

## I.2.3. Procédés industriels

Il existe à l'heure actuelle différents procédés industriels qui permettent le traitement de D3E, lesquels ont été recensés par Khalil et al.<sup>18</sup>. Des procédés pyrométallurgiques permettent un premier tri pour le recyclage de Cu et de Fe principalement. Des traitements hydrométallurgiques et de l'électro-affinage sont ensuite réalisés pour la conversion de ces espèces en métaux pures et la récupération de métaux bien plus rares et précieux, comme les métaux du groupe du Pt (Platinum Group Metals, PGM). Par exemple, la société Umicore s'occupe du retraitement de résidus non ferreux de l'industrie, mais aussi de PCBs. Le procédé permet le recyclage de plus de 50 tonnes de PGM par an, mais aussi de 100 tonnes d'Au et 2400 tonnes d'Ag<sup>19</sup>. Le procédé fait intervenir la lixiviation du Cu après la fonte des matrices, qui est ensuite traité par électroaffinage avant collecte de résidus contenant les métaux précieux, lesquels sont raffinés par coupellation (chauffage thermique par oxydation) et par des techniques « in-house » (non dévoilées).

En France, au centre de tri du site de Saint-Sylvain d'Anjou, l'organisme Triade électronique (Veolia) assure le démantèlement de différents D3E sur des lignes de traitement adaptées aux appareils concernés<sup>20</sup>. La dépollution des réfrigérateurs y est assurée, ainsi que le démontage d'écrans plats et le broyage de déchets

divers. Mais l'un des attraits les plus remarquables du site est sa capacité de séparer différentes matières plastiques par des techniques d'analyses infrarouge et rayon X pouvant discerner les formulations de ces matériaux qui, pour rappel, représentent 17% de la masse totale des D3E environ. Les matières plastiques étant constituées de différentes structures chimiques arrangées sous forme de polymère, la connaissance de ces dernières couplée à des méthodes d'analyse optiques permet cette distinction, montrant ainsi la place qu'occupe la chimie analytique dans les méthodes de recyclage et l'importance de la cohabitation entre les sciences et la société. Le centre de tri des D3E basé à Angers assure ainsi obtenir des fractions plastiques ayant des taux de pureté supérieurs à 99%<sup>21</sup>, tandis que les fractions métalliques sont revendues à des affineurs qui sont capables d'extraire les métaux les plus rares, souvent par traitement à haute température (fonderies), ou par traitements chimiques et électrochimiques<sup>22</sup>. Une autre chaîne de tri remarquable du site Triade concerne le démantèlement des réfrigérateurs, qui assure avoir recyclé 11610 tonnes d'équipements froids en 2016, avec l'élimination de plus de 769 tonnes de matières<sup>23</sup>, dont les gaz et autres polluants aux propriétés dévastatrices pour la santé et l'environnement. Autre exemple, les cartouches d'encre Toner® sont prises en charge par la société APF Entreprise 34, assurant le recyclage de ces dernières et garantissant une qualité des cartouches recyclées équivalente à celles fournies par le constructeur (avec plus de 150000 cartouches par an<sup>24</sup>).

### I.3. Cas des circuits imprimés

#### I.3.1. Origine et constitution

Les PCBs ont été développées au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, par le biais de plusieurs ébauches qui possédaient en commun une base isolante servant de support aux composés électriques. Crées lors de l'apparition des modes de télécommunication, ces cartes ont subi de nombreuses transformations au cours du siècle dernier avant d'être structurées telles quelles. Que ce soit le support isolant ou la couche conductrice, le mode de dépôt ou le nombre de couches, les PCBs ont suivi un développement long avant de donner les circuits caractéristiques que l'on a l'habitude d'utiliser<sup>25</sup>.

A l'heure actuelle, les PCBs sont constituées de résines époxy pour la partie isolante, de métaux – et plus particulièrement de Cu – pour la partie conductrice et électronique ainsi que de céramiques, dépendant de l'application et des composés présents sur la carte. Les métaux stratégiques tels que le Pt et le Pd entrent quant à eux dans la composition de composants de haut niveau technologique, tels que les disques durs, les condensateurs ou même les diodes. Reportée dans un article de I.O. Ogunniyi et al.<sup>26</sup>, la composition des PCBs varie en fonction de l'origine géographique et de l'ancienneté des D3E desquels ils sont issus. C'est pourquoi leur composition exacte est difficile à établir, d'où l'utilité d'un moyennage.

##### I.3.1.1. Constitution moyenne des PCBs en métaux

La constitution exacte d'un PCBs étant déterminée par son application, il est possible de connaître leur composition approximative, et d'estimer la proportion de certaines espèces nobles qui trouvent des

applications très novatrices. Toutefois, il vaut mieux dans l'optique d'un recyclage considérer un mélange de PCBs représentatif de l'ensemble des circuits, lesquels seront mixés et broyés lors du processus de valorisation, si bien que de nombreux exemples dans la littérature vont soit cibler une catégorie de PCBs provenant d'un D3E caractéristique, ou bien travailler sur des mélanges pour montrer la grande variété d'espèces élémentaires présentes sur ces matrices d'intérêt.

Diverses techniques peuvent être employées pour déterminer la composition de la fraction métallique constituant les cartes électroniques. Mettant en jeu différentes techniques d'extraction et de détection (dissolution à l'eau régale et analyse Spectrométrie à Plasma à couplage Inductif – PCI – par exemple), des valeurs ont été reportées dans la littérature et permettent d'estimer une moyenne globale, exprimée en pourcentage de masse dans la matrice. La diversité des techniques employées montre un réel intérêt pour la caractérisation des PCBs. La

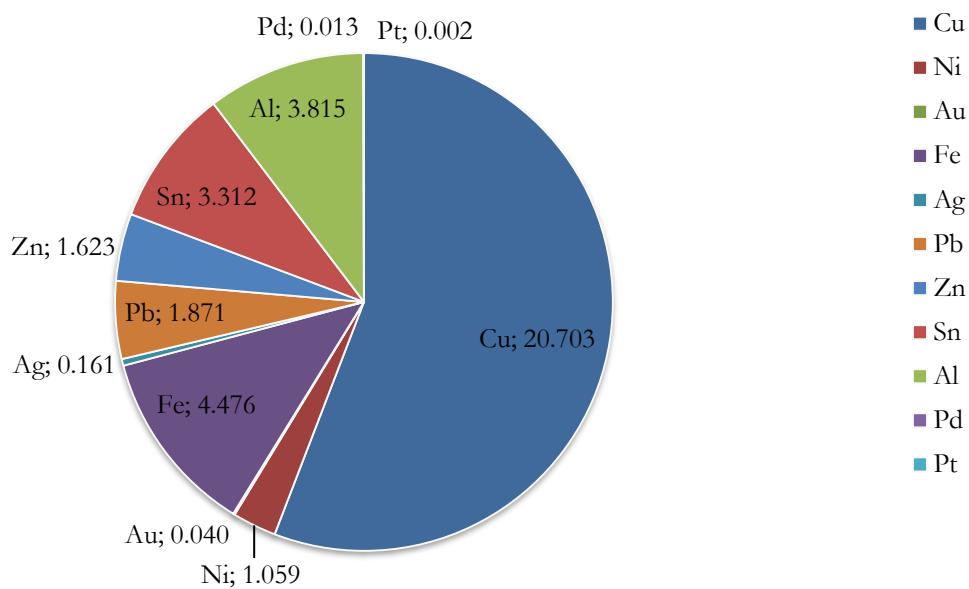
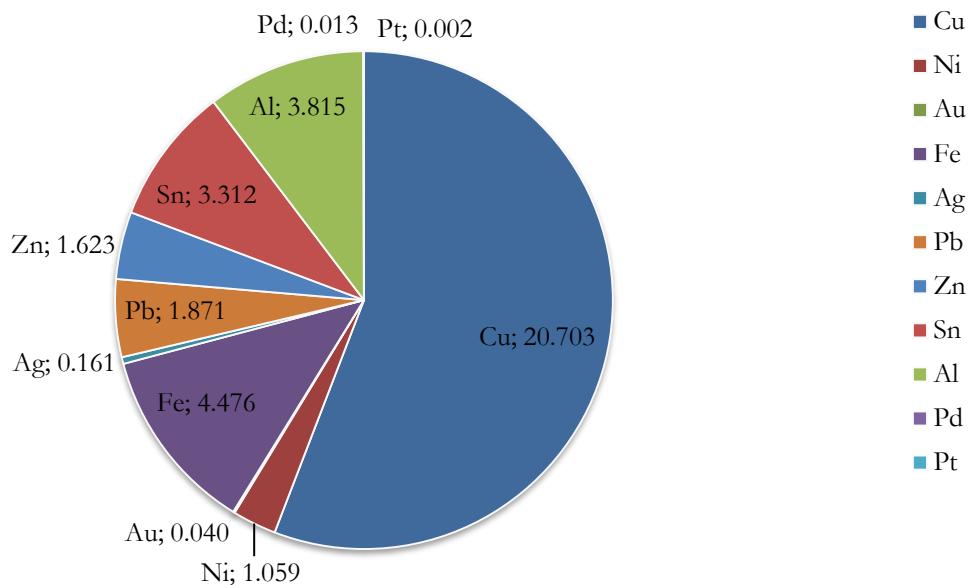


Figure 5 illustre la complexité des PCBs en termes de composition, avec une majorité de Cu (1/5<sup>ème</sup> de la masse des PCBs), qui sert principalement à assurer la conductivité électrique entre les différents constituants.



**Figure 5 - Pourcentage en masse de la composition des PCBs en métaux. Moyennes estimées dans différents articles<sup>26-29</sup>**

### I.3.1.2. Classification des PCBs

Liée à l'évolution des PCBs, la richesse de ces matériaux varie en fonction des progrès technologiques. En effet, il est possible de classifier les PCBs en deux catégories qui se distinguent par des compositions plus ou moins importantes en métaux précieux ; ils sont alors dits riches ou pauvres. Comme il a été précisé plus tôt, la diversité des composants électroniques fixés aux PCBs va varier en fonction des applications. C'est ainsi que les entreprises de rachat des PCBs – spécialisées dans la récupération de certains métaux précieux – vont estimer le prix des cartes.

Les cartes sont dites riches lorsqu'elles contiennent des connectiques dorées visibles à l'œil, souvent caractéristiques des cartes les plus techniques telles que les cartes mères et les barrettes de mémoire vive des ordinateurs, etc. De telles cartes présenteront des quantités de Au et d'autres métaux précieux, tels que le Pt ou le Pd, plus élevées que dans des cartes dites pauvres, qui sont en général représentatives des systèmes électroniques les plus simples comme les télécommandes par exemple<sup>30</sup>. Les prix d'achat peuvent varier de moins de 1 euro/kg à plusieurs dizaines d'euros/kg<sup>31</sup>.

### I.3.2. Procédés de recyclage des métaux dans les PCBs

La diversité des méthodes de recyclage des métaux des PCBs est à la mesure de la diversité de la composition de ces derniers. Des méthodes de diverses natures ont été appliquées à la récupération des métaux, par voie thermique, physique ou chimique, présentant chacune des avantages et des inconvénients

inhérents aux conditions de mise en œuvre. Dans cette partie est présenté un panorama des techniques utilisées sur les PCBs issus des D3E, dans l'optique de la valorisation des métaux précieux, qui paraissent en partie dans la revue de Y. Lu et Z. Xu<sup>32</sup>.

### ***I.3.2.1. Traitement mécanique***

Cette étape n'est pas propre qu'aux PCBs, mais aux D3E en général. Néanmoins, le traitement mécanique des PCBs seuls permet d'obtenir des granules différents de ceux recueillis après broyage des D3E. La séparation des différents constituants des cartes va s'effectuer en fonction des propriétés physiques des matériaux, et va au-devant d'avantages considérables en termes de coût et de bénéfices. En effet, cette phase permet, en plus de séparer les différents types de métaux des constituants plastiques, de faciliter d'éventuelles étapes de traitement ultérieures en simplifiant la matrice, en éliminant d'éventuels interférents et en améliorant la pureté finale.

Le traitement mécanique passe en premier lieu par un traitement manuel ou automatisé des déchets afin d'éliminer d'éventuels polluants<sup>33,34</sup>. L'importance de cette étape vient du fait qu'elle permet de retirer un certain nombre de constituants potentiellement réutilisables dans leur état, mais aussi potentiellement dangereux. On considère ici que les polluants sont les métaux lourds (Plomb Pb, Hg...) ainsi que les substances organiques tout aussi toxiques (Hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, Agents ignifuges bromés...)<sup>35</sup>. Certains composants électroniques peuvent donc être préalablement éliminés de la chaîne de recyclage lorsque l'on sait par exemple que les métaux lourds sont très présents dans les tubes cathodiques ou utilisés pour stabiliser des matières plastiques, tandis que les condensateurs contiennent une part importante d'agents ignifuges.

Des études ont été menées pour tenter de créer des systèmes capables de démonter des PCBs ou de les analyser avec plus ou moins d'efficacité<sup>36,37</sup>. La Chine semble s'investir de plus en plus dans le développement de méthodes de retraitements mécaniques optimisés pour les PCBs, comme le montre la revue de K. Huang et al.<sup>38</sup> qui met en avant la situation actuelle du recyclage des PCBs dans ce pays.

Le broyage est ensuite envisagé en raison de la facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle comparativement à d'autres méthodes plus exigeantes. Il a été présenté en 2010<sup>39</sup> un procédé compatible à l'échelle industrielle qui résume en grande partie les techniques possibles et envisageables de broyage et de tri des PCBs. Il débute par des broyages successifs sur différents modules, ayant pour but de diminuer au maximum la granulométrie des résidus de PCBs obtenus, étant donné que la taille de particule influe sur les rendements finaux. Puis ces poussières sont triées par séparation électrostatique Corona, pour obtenir des fractions riches en métaux ferreux, d'autres en métaux non ferreux et une dernière de résidus de plastique.

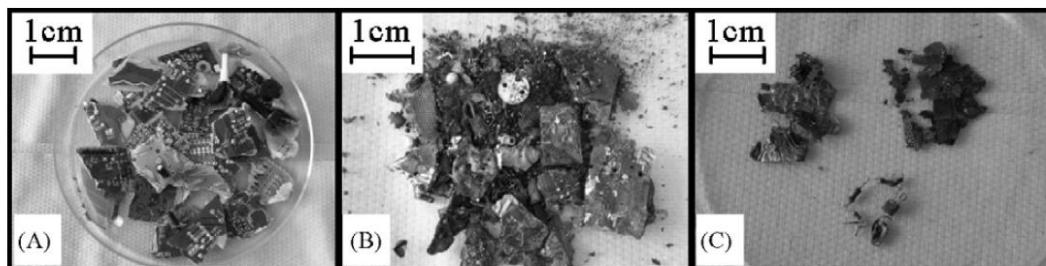
### ***I.3.2.1. Traitement pyrométallurgique***

Des alternatives au traitement mécaniques sont envisagées dans l'optique d'une revalorisation énergétique de la partie organique des PCBs. En effet, plus de 30% de la masse globale des déchets électroniques tels que les PCBs est composée de matière plastiques (PE, polypropylène PP, époxydes...). De par leur complexité et leur nature, il est extrêmement difficile d'envisager un recyclage direct de cette matière sans avoir recours à des procédés coûteux. C'est pourquoi l'une des alternatives proposées est d'éliminer ces matières plastiques par pyrolyse, ce qui permet d'un côté de récupérer les matières métalliques des PCBs sans encombre, mais aussi de récupérer les gaz émis pour en faire une source énergétique. En effet, la pyrolyse est un « traitement thermal qui permet de détériorer la phase organique des PCBs en absence d'oxygène pour produire du charbon, des huiles et des gaz ainsi qu'un résidu solide contenant les métaux et d'autres matières solides »<sup>40</sup>, comme illustré en Figure 6. Néanmoins, ces procédés sont relativement énergivores du fait de hautes montées en température et ne s'engagent pas nécessairement dans une démarche éco-responsable.

La composition des PCBs a été déterminée en 2000 par diverses méthodes d'analyses élémentaires<sup>42</sup> puis l'analyse des résidus de pyrolyse gazeux et solides après 30 minutes à différentes températures allant de 350 à 800 °C a été effectuée pour déterminer la composition des produits de réaction. Il a ainsi été rendu compte, au cours des dernières décennies<sup>41,43,44</sup>, de l'utilité que peut avoir la pyrolyse vis-à-vis des substances liquides et solides qui peuvent servir de combustibles ou, après purification, de produits chimiques organiques de synthèse (avec une conversion des PCBs de départ d'environ 40% en huiles et 30% en gaz).

Toutefois, cette méthode de traitement a besoin d'un encadrement sécurisé en raison de l'émission de composés organiques et inorganiques présentant un danger pour la santé et l'environnement<sup>45,46</sup>. Parmi les substances générées lors de la pyrolyse, les espèces majoritaires sont des gaz chlorés ou bromés, des acides inorganiques ainsi que des composés organiques halogénés, en raison notamment de la présence d'agents ignifuges bromés dans les résines plastiques.

Une revue de P. T. Williams<sup>40</sup> regroupe un ensemble d'articles concernant la pyrolyse des PCBs développée dans les années 2000, en indiquant la composition des phases solides finales obtenues après traitement thermique. Il affirme que la pyrolyse permet d'obtenir des phases solides riches en métaux ainsi que des huiles qui peuvent servir de combustibles, bien qu'elles soient susceptibles d'être contaminées, notamment



**Figure 6 – PCBs (A) avant pyrolyse ; (B) après pyrolyse et (C) après tri des fractions métalliques restantes<sup>41</sup>**

par les agents ignifuges. Il ne mentionne pas toutefois le coût énergétique que représente la pyrolyse, dont les températures peuvent atteindre 800°C<sup>41</sup>.

D'après le livre “Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook”<sup>47</sup> datant de 2012, les techniques de pyrométallurgie sont particulièrement adaptées à la récupération des métaux non ferreux.

### ***I.3.2.2. Traitement hydrométallurgique***

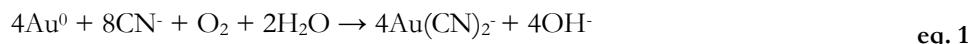
Le traitement hydrométallurgique des PCBs est très largement inspiré des procédés usuels de purification des minerais<sup>48</sup>. Que ce soit pour Cu<sup>49</sup>, Fe ou des métaux plus rares comme Au, Ag ou Pt, le traitement hydrométallurgique pour l'extraction des métaux consiste généralement en différentes étapes qui permettent l'obtention de phases très pures comparativement à d'autres procédés (dont la pyrométallurgie, qui ne permet pas de séparer les métaux entre eux mais d'éliminer la fraction organique des PCBs). En premier lieu, l'étape de lixiviation permet de solubiliser les métaux par voie chimique. En second lieu, les métaux dissous peuvent être séparés dans différentes phases par des procédés de purification qui peuvent faire intervenir aussi bien des extractions liquide-liquide que des précipitations sélectives. Selon les minerais exploités et les moyens employés, ces étapes peuvent servir àachever le procédé hydrométallurgique. Si ce n'est pas le cas, des électrolyses peuvent servir à récupérer certains métaux. L'utilisation d'agents de complexation sélectifs de certains métaux va permettre la lixiviation sélective de ces derniers par la stabilisation des espèces métalliques ioniques générées, pouvant assurer une grande pureté des solutions qui contiendront certaines espèces sous des formes chélatées.

Dans le cas des PCBs, de nombreuses publications ont recensé<sup>50</sup> l'utilisation de procédés hydrométallurgiques pour la dissolution des métaux. Ont été comparés différents agents de lixiviation, différentes méthodes de purification et, parfois, des techniques de récupération sous forme solide ont été proposées. Les métaux présents dans les PCBs ne sont pas lixiviés de façon homogène, l'efficacité de la dissolution dépendant de la composition du lixiviat, d'où l'importance de bien choisir les milieux de solubilisation pour une matrice particulière. Dans le rapport d'une conférence de 2012<sup>51</sup>, Y. Zhang a résumé différentes solutions pouvant être employées pour réaliser l'opération de solubilisation, rappelant aussi la composition des PCBs et l'intérêt que leur recyclage représente étant donné la richesse de certains PCBs en métaux précieux (40 tonnes de Au dans 500 000 tonnes de PCBs). La lixiviation peut donc s'effectuer par utilisation de cyanure (CN<sup>-</sup>), de thiourée, de thiosulfate et d'halogénures. Ces différentes méthodes ont été reportées dans une revue de A. Akcil & al<sup>52</sup>, présentant l'intérêt de l'une ou l'autre des méthodes de lixiviation ainsi que des exemples d'application.

#### ***Lixiviation au cyanure***

CN<sup>-</sup> est utilisé dans l'industrie minière pour la lixiviation de Au<sup>53</sup>, mais son usage est controversé en raison des incidents liés à son usage<sup>54</sup>. Indiqué comme composé毒ique<sup>55</sup>, l'utilisation de CN<sup>-</sup> n'en demeure

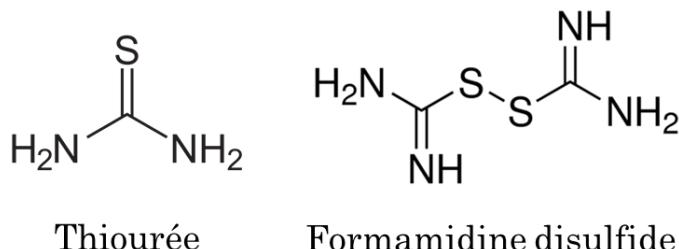
pas pour autant prohibée, notamment dans le cas de la lixiviation de métaux précieux. Depuis longtemps employé à des fins de purification, la lixiviation de Au par CN<sup>-</sup> a été étudiée il y a plusieurs décennies. Le mécanisme de dissolution de Au par CN<sup>-</sup> a été déterminé depuis en condition alcaline<sup>29,56</sup> (eq. 1):



Akcil a rapporté deux exemples de lixiviation des PCBs par CN<sup>-</sup> dans la littérature scientifique. Une première<sup>57</sup> a permis d'obtenir de bons rendements de solubilisation pour des métaux précieux comme Au, Ag et Pd (97,1%, 95,2% et 94,0% respectivement, par lixiviations successives) issus de D3E, avec un mélange tandis qu'une seconde<sup>58</sup> présente l'usage d'une solution commerciale à base de CN<sup>-</sup> pour un rendement d'environ 60% en Au. Pour ce dernier, ce rendement a été calculé en prenant en compte un rendement maximal de 100% lorsque la lixiviation est effectuée dans de l'eau régale (mélange d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et d'acide chlorhydrique HCl en proportion 1:4), à titre de comparaison, qui est généralement utilisée comme référence dans la lixiviation des métaux précieux<sup>59</sup> sans pour autant être sélective.

### **Lixiviation à la thiourée**

La thiourée (« tu » dans les formules chimiques, structure en Figure 7) est connue pour partager de fortes interactions avec certains métaux, dont le Pd et le Pt.

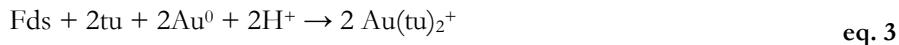


**Figure 7 - Structures des molécules de thiourée et de formamidine disulfide**

Son utilisation se fait le plus souvent en milieu acide, et serait plus efficace que le CN<sup>-</sup><sup>60</sup>. N'étant pas aussi毒ique que ce dernier (mais potentiellement cancérogène), la thiourée est étudiée en raison de la rapidité de réaction de lixiviation sur les métaux précieux, pouvant être augmentée par ajout d'ion ferreux en solution. En effet, la thiourée peut réagir sur elle-même en présence d'un oxydant (Fe<sup>3+</sup>)<sup>61</sup> pour donner de la formamidine disulfide (Fds, structure en Figure 7) selon la réaction suivante (eq. 2) :



La Fds peut réagir avec différents métaux (comme Au) pour donner le complexe suivant (eq. 3) :

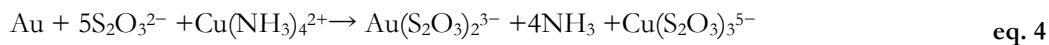


L. Jing-Ying et al<sup>62</sup> ont contribué au sujet en optimisant une méthode de lixiviation à base de thiourée et d'ions ferreux en solution acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour la récupération de Ag et de Au contenus dans des PCBs d'anciens téléphones portables. L'acidité du milieu joue un rôle important dans l'oxydation de la thiourée, d'où l'utilité de travailler à potentiel Hydrogène (pH) bas. Après 2h de réaction d'une solution à 24g/L en thiourée et 0,6% en ion  $\text{Fe}^{3+}$ , plus de 90% de Au a été dissous. Suivant une méthodologie semblable, M. Gurung et al<sup>63</sup> ont obtenu des rendements en Au du même ordre de grandeur après lixiviation, ajoutant que la teneur en Fe déjà présente dans les PCBs joue un rôle dans l'amélioration des rendements de dissolution.

Behnamfard et al.<sup>28</sup> ont décrit dans un procédé de recyclage la lixiviation effective de Au dans une solution contenant de la thiourée, des ions ferreux dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Il faut toutefois rendre compte de la faible stabilité chimique de la thiourée dans ces conditions, ce qui la rend moins attractive que  $\text{CN}^-$ .

### ***Lixiviation au thiosulfate***

Tout comme la thiourée, le thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) en solution présente l'avantage d'être moins毒ique que le  $\text{CN}^-$ ; toutefois, il est plus cher et donc plus difficile d'envisager son utilisation à plus grande échelle. Mais ce procédé de lixiviation a suffisamment été étudié<sup>64–66</sup> pour affirmer qu'il s'agit d'une alternative viable et efficace pour la lixiviation des métaux précieux. Il est à noter que la réaction de lixiviation, à l'origine une réaction redox entre le métal et le thiosulfate, peut-être catalysée en présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  selon la réaction suivante<sup>67</sup> (eq. 4) :



Le Cu est ensuite régénéré par réaction avec le dioxygène. Par ailleurs, cette réaction est souvent menée à des pH proches de 10 en présence d'ammoniac, puisque le thiosulfate se dégrade à des pH faibles et que la réaction est alors largement catalysée du fait de la stabilité du complexe de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  formé<sup>68</sup> dans ces conditions ( $\log K = 13.00$ )<sup>69</sup>.

### ***Lixiviation aux halogénures et en milieu acide***

L'utilisation d'halogénures a montré de bonnes performances en matière de lixiviation, notamment pour des métaux comme Au et Pd. Différents halogénures ont été étudiés, pour différentes applications : iodure ( $\text{I}^-$ )<sup>70</sup>, bromure ( $\text{Br}^-$ )<sup>71</sup>, mais surtout chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). La majorité des procédés de lixiviation développés avec des halogénures l'ont été en présence d' $\text{HCl}$  et d'autres formes particulières, dont des oxydants (acide perchlorique,  $\text{HClO}_4$ ).

Quinet et al.<sup>57</sup> ont ainsi utilisé, sur des échantillons de PCBs, un milieu à base d' $\text{HCl}$  avec ajout d'oxydants ( $\text{HNO}_3$  et peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à 75°C pour la solubilisation de Pd avec des rendements

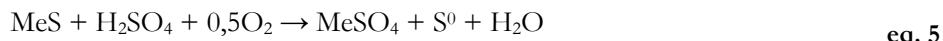
supérieurs à 90%. A. Behnamfard et al.<sup>28</sup> ont obtenu des lixiviat à des teneurs de 3,13 mg/L de Pd en utilisant une liqueur à 5 mol/L HCl avec 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et 10% d'hypochlorite de sodium (NaClO). D'autres essais de solutions à base de Cl<sup>-</sup> ont été utilisées pour solubiliser les PGM, notamment sur les catalyseurs<sup>72</sup>.

A. Tuncuk et al.<sup>29</sup> ont reporté diverses techniques de lixiviation acide dans la littérature, dont une<sup>73</sup> montrant qu'en employant un lixiviat à base d'eau régale, Pd peut être dissout mais que la présence d'autres métaux interférents, tels que le zinc (Zn) ou le nickel qui sont aussi présents dans les PCBs, peut générer l'apparition d'un précipité de Pd(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. L'éventualité d'un recyclage sous forme complexée solide n'est toutefois pas à rejeter, car ce serait un moyen – si sélectif – de récupérer des métaux purifiés.

### **Biolixivation**

D'autres études particulières ont montré qu'il était possible de lixivier des métaux dans des milieux acides à l'aide d'une assistance biologique. Envisagée comme solution plus écologique, la biolixivation se montre moins efficace que certaines lixiviations classiques<sup>52</sup> mais peut être aussi plus sélective. I. de Vargas et al.<sup>74</sup> ont étudié la biosorption du Pd et du Pt sur des espèces de *Desulfovibrio*, notamment en jouant sur la quantité de Cl<sup>-</sup> en solution acide (pH 3). H. Brand et al.<sup>75</sup> ont étudié l'utilisation de bactéries et de champignons pour effectuer la biolixivation de déchets électroniques et ont rapporté des rendements variant de 60 à 90% en différents métaux (Cu, Pb, ...).

Le mécanisme de biolixivation est associé à l'oxydation du métal sous forme complexée décrit par les équations suivantes<sup>50</sup> (eq. 5, eq. 6, Me = métal) :



L'espèce biologique intervient ici directement par interaction à la surface de la membrane cellulaire ou absorption, catalysant la réaction de génération des formes oxydées en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par exemple.

Mais comme pour d'autres procédés de lixiviation, celle-ci peut être catalysée par ajout d'espèces oxydantes ; en effet, la cellule vivante peut être utilisée comme moteur de la réaction suivante en contact avec du Fe<sup>3+</sup><sup>76</sup> (eq. 7) :



La cellule va régénérer par phénomène de catalyse le Fe<sup>3+</sup> par la réaction suivante<sup>76</sup> (eq. 8) :



Le Tableau 4 résume les procédés de lixiviation des métaux précieux effectués sur des PCBs et reportés dans ce rapport.

Il existe d'autres milieux lixiviant adaptés à la dissolution des métaux précieux, mais qui sont bien moins décrits dans la littérature. Par exemple, l'utilisation de thiocyanate dans un milieu lixiviant est envisageable pour la dissolution de Au<sup>77</sup>, voire même couplé à de la thiourée pour un taux de dissolution plus élevé que pour la thiourée seule<sup>78</sup>. Aucune application pour la dissolution des métaux dans les PCBs n'a cependant été relevée dans la littérature. L'extraction au sulfate de Cu du Pd dans les PCBs préalablement traités pour obtenir une phase métallique a été montrée en 2014<sup>79</sup>, présentée comme une alternative aux solvants acides ou cyanurés.

*CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART / STATE OF THE ART*

*Tableau 4 – Tableau synthétique des principales méthodes de lixiviation de métaux précieux contenus dans les PCBs*

	Matrice	Méthode de Lixiviation (S/L en g/mL)	Métaux précieux ciblés	Concentration / Rendements	Interférents	Teneur initiale (mg / g PCBs)	Avantages	Inconvénients	Rejets toxiques / consommation	Ref
CYANURE	Téléphones mobiles PCBs broyés < 1mm	10g PCB Ratio S/L = 1/20  Solution : Commercial Cyanide Galvatripper (6-8% KCN) pH 12,6 25°C, 4h	Au	29,5 mg/L* / 60%	NR	0,88	-	-	Solution commerciale	58
	Téléphones mobiles PCBs broyés 0,3mm	Ratio S/L = 1/5* (solide issu d'un précédent traitement)  Solution : 0,1M NaCN pH 11 20°C, 24h	Au	120 mg/L / 97,1%	Cu, Ag, Pd	-	Adaptée à la lixiviation de Au/Ag	-	19kg NaCN / ton PCB	57
THIOURÉE	Ordinateur PCBs broyés < 0,3 mm	Ratio S/L = 1/7* (solide issu d'un précédent traitement)  Solution : 20g/L thiourée 6g/L ions ferriques 10g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25°C, 3h, 200 rpm	Au	15,49 mg/L / 84,31%	Cu	0,13	Pas besoin d'éliminer le plastique	Solutions acides	-	28
	Téléphones mobiles PCBs broyés & pyrolyse (750°C, 6h) < 75µm	Ratio S/L = 1/350  Solution : Thiourée 0,5M 0,05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 45°C, 6h, 150 rpm (Au) 60°C, 4h, 150 rpm (Au)	Ag	70,96 mg/L / 71,36%		0,70				
			Pd	0,08 mg/L / 2,13%		0,03				
	Téléphones mobiles PCBs broyés et séchés (100°C, 1h) <0,149mm	Ratio S/L = 1/80  Solution : Thiourée 24g/L 0,6% Fe(III) 25°C, 2h	Au	9,14 mg/L* / 92,2%	Cu / Ni	3,47	Substances chimiques "environmentally friendly"	-	-	63
			Ag	19,43 mg/L* / 94,8%		7,17	Matériaux bon marché			
			Pd,	-		0,92				
			Pt	-		0,39				
			Au	0,48 mg/L* / 89,67%	NR	0,04	Vitesse de lixiviation rapide, efficace et bonne sélectivité	-	-	62
			Ag	3,26 mg/L* / 48,3%		0,54	Faible toxicité / coût			

*CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART / STATE OF THE ART*

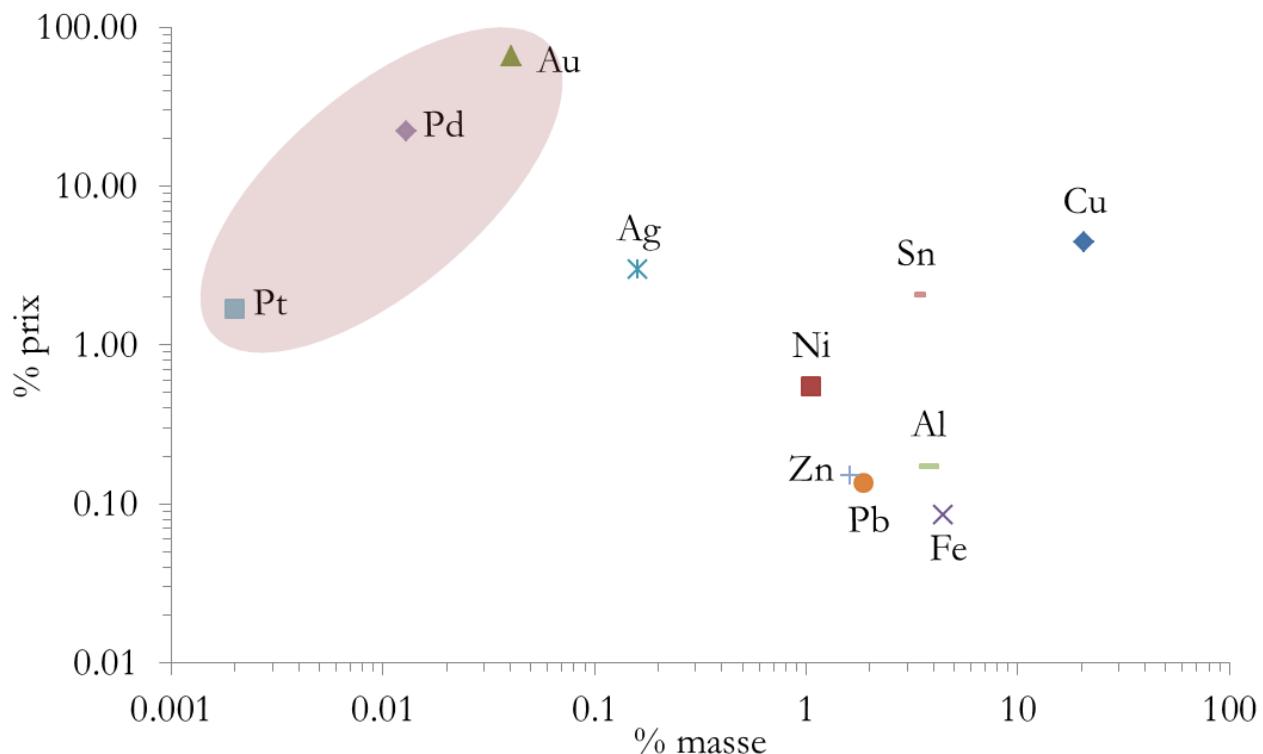
	Ordinateur PCBs broyés < 2mm	Ratio S/L = 1/10 (solide issu d'un précédent traitement)	Au	20,1 mg/L / 84,5%*	Cu,Ni, Sn, Zn, Pb	024	-	Cuivre = interférent (décomposition de thiourée et Fds)	-	-	80	
		Solution : Thiourée 20g/L Fe(III) 6g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M 25°C, 500 rpm	Ag	7,9 mg/L / 11,5%*		0,69						
	Circuits intégrés Pyrolyses, broyés et séparation magnétique (fraction non magnétique) < 0,149 mm	Ratio S/L = 1/100	Au	8,60 mg/L* / 100%	Cu	0,86	-	-	-	-	81	
		Solution : Thiourée 70g/L Sulfate de fer 13g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3,6M 25°C, 7h, 150 rpm	Ag	13,23 mg/L* / 100 %		1,32						
	Ordinateurs PCBs broyés 0,3 mm	Ratio S/L = - (solide issu d'un précédent traitement)	Au	16,48 mg/L / 80%	Cu	0,14	-	-	-	-	82	
		Solution : Thiourée 20g/L Fe(III) 6g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M 25°C, 200 rpm, 1h	Ag	57,6 mg/L / 55,73%		0,69						
THIOSULFATE	Déchets divers PCBs broyés < 800µm	Ratio S/L ≈ 1/11	Au	10,98 mg/L* / 98%	-	0,14	Bonne sélectivité	-	-	-	83	
		Solution : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0,2 M NH <sub>3</sub> 1M, pH 9	Ag	59,92 mg/L* / 93%		0,80						
	Téléphones mobiles PCBs entier	40°C, 48h, 500 rpm Ratio S/L = 1/15	Pd	-		0,03						
		Solution : Cu(II) 20mM Thiosulfate 0,12M Ammoniac 0,2M pH 10 25°C, 10h, 200 rpm	Au	72 mg/L* / 90%	-	1,20					84	
	Téléphones mobiles PCBs broyés < 1mm	Ratio S/L = 1/10	Au	13,2 mg/L* / 15%	-	0,88	-	-	-	-	58	
		Solution : Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1M NH <sub>4</sub> OH 0,2M CuSO <sub>4</sub> 0,015-0,03M	Ag	0,82 mg/L* / 3%		0,27						

*CHAPITRE I – ÉTAT DE L'ART / STATE OF THE ART*

	Ordinateur PCBs broyés, séparation électrostatique et magnétique (fraction non magnétique) < 1mm	Ratio S/L = 1/200  Solution : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2M NH <sub>4</sub> OH 0,4M CuSO <sub>4</sub> 0,02mM 40°C, pH 10	Au  Ag  Pd	1,08 mg/L* / 95%  3,49 mg/L* / 100%  0,09	-  0,70  0,09	0,23	-	-	-	-	85
<b>CL-</b>	Téléphones mobiles PCBs découpés 2-3mm	Ratio S/L ≈ 1/6  Solution : HCl 0,1M Cl <sub>2</sub> (électrogénéré) 25°C, 500 rpm	Au	67 mg/L / 93%	Cu	0,45	-	-	-	-	86
	Ordinateur PCBs broyés < 0,3mm	Ratio S/L = 1/10  Solution : HCl 5M 1%v. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%v NaClO 90°C, 3h, 300 rpm	Au  Ag  Pd	0,935 mg/L / 6%  10,18 mg/L / 16,48%  3,13 mg/L / 97,87%	-  0,70  0,03	0,13	Pas de pyrolyse préalable	Génération d'eaux usées acides	-	-	28
	Téléphones mobiles PCBs broyés 0,3 mm	Ratio S/L = 1/3  Solution : HCl 2M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20,5kg/ton  75°C, 3h	Pd	110 mg/L / 93,1%	Cu	-	Bonne sélectivité	-	-	-	57
	Déchets divers PCBs entier	Ratio S/L = - (100 mL leach solution for 16 cm <sup>2</sup> PCBs)  Solution : HCl 1M 25°C, 150 rpm, 22h	Au  Pd  Ag	- / 100%  - / 100%  - / 100%	Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, Fe, Al	0,0075  0,012  0,02	-	-	-	-	87

## I.4. Choix des métaux à analyser

La composition des PCBs montre qu'ils sont une source en métaux stratégiques relativement importante. Le tonnage global en PCBs composant les D3E récoltés par an en France est de l'ordre de la dizaine de tonnes. En considérant le Pd et le Pt présents dans ces PCBs, et leurs proportions reportées en



*Figure 8 – Pourcentage en coût moyen des différents métaux présents dans les PCBs en fonction de leur pourcentage (croisement des données de la bourse au 22-07-2019 et de la Figure 5)*

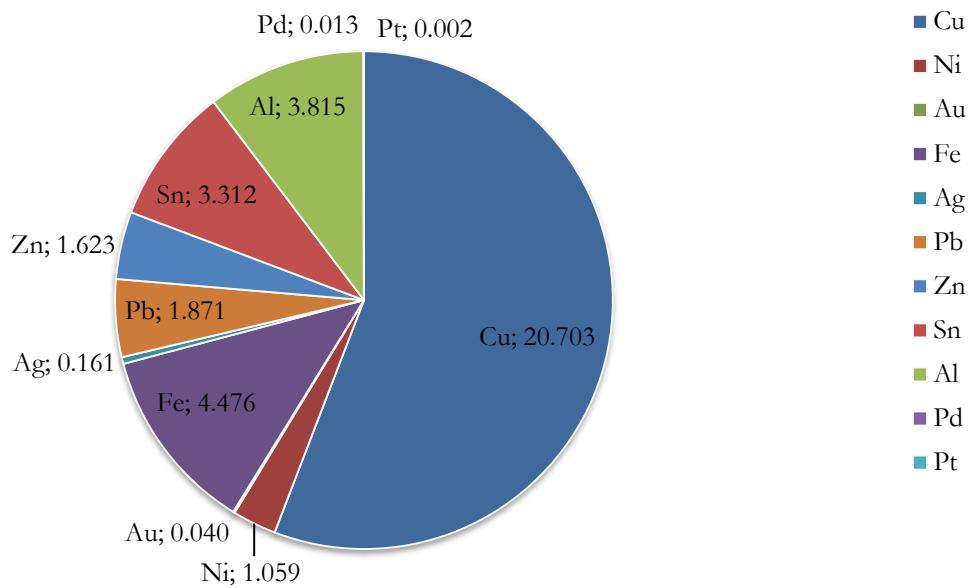


Figure 5, on peut estimer à 1,3 et 0,2 le nombre de tonne de Pd et de Pt respectivement potentiellement valorisables par an. Ceci représente un peu plus de 61 et 5 millions d'euros (montant estimé par la bourse au 22/07/2019) qui sont disséminés dans nos dispositifs électriques. C'est sans compter les autres métaux présents, que ce soit le Cu qui représente la plus grande proportion de matière métallique dans ces déchets, ou Au, métal précieux non classifié comme stratégique mais tout aussi couteux que Pd par exemple (44851 €/kg au 22/07/2019). À titre de comparaison, le Cu représente un total, selon les mêmes estimations, de 11 millions d'euros. Il faut toutefois noter qu'il s'agit ici de calculs basés sur des teneurs moyennes en métaux dans les PCBs. Ces chiffres varient en fonction de la nature des D3E qui incluent les PCBs, de leur âge qui détermine leur niveau de richesse (classification en I.3.1.2.). Plus la technologie a évolué au cours du vingtième siècle, et moins Au a été utilisé en électronique. A contrario, plus les processeurs et autres composés informatiques sont devenus performants, et plus la teneur en métaux stratégiques (dont Pd et Pt) a crû pour donner aujourd'hui des D3E à forte valeur ajoutée, véritables mines dont la valorisation peut rapporter une somme conséquente ainsi que des bénéfices au niveau de l'approvisionnement parfois limité en métaux stratégiques qui, comme dit en I.1.4, sont sujets à des risques d'approvisionnement et donc à d'importantes fluctuations économiques. On peut constater sur la Figure 8 que les métaux les moins présents (Pt, Pd & Au) représentent en termes de coût la plus grande proportion, du fait des coûts élevés de ces métaux précieux.

Pour ces raisons, **Pt et Pd ont été retenus comme métaux de choix dans mon travail de thèse pour des essais préliminaires de mise au point d'un système d'analyse pour le suivi des procédés de lixiviation des PCBs en vue de leur recyclage.** Le milieu d'étude sera un milieu HCl étant donné les bons

rendements d'extractions mentionnés dans la littérature faisant état de bonnes performances en termes de dissolution, mais aussi comme milieu de récupération après purification. La preuve de concept sera effectuée sur ces deux métaux. Par ailleurs, **Au étant un métal précieux souvent référencé aux cotés des espèces précédemment citées, son analyse sera aussi déterminée**, la spéciation de Au en milieu acide étant assez bien référencée.

## II. PROTOCOLE D'ANALYSE DES METAUX DISSOUS EN SOLUTION AQUEUSE ACIDE

---

En raison des procédés hydrométallurgiques employés pour la solubilisation des métaux issus des PCBs et leur purification, l'analyse de ces derniers se fait généralement dans des milieux corrosifs. Les acides forts ainsi que les oxydants présentent des avantages devant l'utilisation d'autres types de solutions lixiviantes (voir I.3.2.2.). Il faut aussi prendre en compte que les métaux lixiviés et d'éventuels interférents matriciels peuvent différer d'un procédé à un autre.

### II.1. Platine, palladium et or en solution

Avant de discuter des techniques d'analyse des métaux dissous, il convient de connaître les formes sous lesquelles se trouvent ces derniers, c'est-à-dire leur spéciation dans le milieu d'étude, ici HCl. La compréhension de leurs propriétés physico-chimiques en solution permettra de mieux aborder leur processus d'analyse, allant de la concentration à la détection.

#### II.1.1. Le platine

Le Pt est un métal précieux du groupe des platinoïdes. Il s'agit d'une matière noble résistante à la corrosion, notamment employée dans la conception de pots catalytiques étant donné la réactivité des oxydes de Pt sur certains composés organiques. Sa résistance à l'oxydation lui vaut aujourd'hui une utilisation particulière dans différents domaines de l'industrie<sup>88</sup>. Un autre intérêt de ces formes oxydées réside par exemple dans leurs propriétés curatives, lorsqu'ils sont complexés par certains ligands (amines par exemple), notamment comme agents anti-cancéreux (cisplatin, etc...)<sup>89</sup>. De nombreuses études ont porté et portent toujours sur l'utilisation du métal sous forme ionique pour des applications médicales de plus en plus spécifiques.

Il existe des formes oxydées lorsque le métal est lixivié, caractérisés par deux degrés d'oxydation stables : +II et +IV. En milieu saturé en Cl<sup>-</sup> et à pH 4 en milieu HCl, ces ions peuvent donner différents complexes avec Cl<sup>-</sup>: pour le Pt (+II) et (+IV) , les complexes majoritairement présents sont [PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>] et [PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>]

J<sup>90</sup> respectivement. Leur charge et leur taille sont donc différents, paramètres pouvant être utiles pour les caractériser par le biais de différentes techniques, notamment électrocinétiques.

### II.1.2. Le palladium

Possédant des propriétés similaires au Pt, le Pd est employé pour des applications semblables : dans la formulation de pots catalytiques pour lutter contre la pollution particulièrement. D'autres utilisations sont faites de ce métal, comme par exemple pour des procédés d'hydrogénéation d'hydrocarbures, où le Pd intervient comme catalyseur. Présent en plus grande quantité dans les D3E que le Pt (connectiques, condensateurs), le Pd est tout aussi cher et peut-être lixivié dans des conditions similaires.

Toutefois, le Pd est stable en milieux aqueux à un seul degré d'oxydation +II<sup>91,92</sup>. En contact avec un milieu riche en Cl<sup>-</sup>, l'ion Pd<sup>2+</sup> se complexe pour donner [PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>], en équilibre avec [PdCl<sub>5</sub><sup>-</sup>]<sup>90</sup>, espèce à la mobilité électrophorétique moins importante<sup>92</sup>. Il a été mis en avant dans la littérature la forte dépendance dans les conditions normales de température et de pression de ces formes complexées avec la concentration en Cl<sup>-</sup><sup>93</sup>.

### II.1.3. L'or

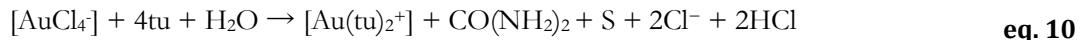
Au est majoritairement employé en joaillerie, comme atout de valeur mais aussi en électronique. Sa proportion dans les D3E en fait donc un métal d'intérêt. Au a trouvé de nombreuses applications en électronique durant le courant du siècle dernier<sup>94</sup>, même si son utilisation tend à disparaître en raison de son coût et du développement d'alternatives plus performantes et plus rentables.

Tout comme Pd, Au est présent en solution HCl à un degré d'oxydation, +III<sup>95</sup>. En milieu chloré, l'ion Au (+III) se complexe en [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. D'après la théorie HSAB<sup>96</sup> (Hard and soft acid and base, théorie des acides et bases durs et mous), les ions de grande valence ont tendance à se complexer avec les ligands « hard donor » tandis que les ions de plus faible valence se complexent avec les ligands « soft donor ». Ainsi, l'ajout de ligands organiques portant des atomes « soft donor » comme le soufre S vont former des complexes stables avec l'ion Au (+I) et les ligands portant des atomes « hard donor » tels que l'azote N, l'oxygène O, le fluor F ou le chlore Cl vont former des complexes stables avec l'ion Au(+III). Un autre degré d'oxydation peut exister en présence de Cl<sup>-</sup> en solution, Au(+I), mais qui demeure instable et dismute en ion Au(+III) et en Au<sup>0</sup> solide selon la réaction suivante<sup>97</sup> (eq. 9) :



Il a été fait mention dans la littérature<sup>98</sup> de la possibilité de réduire Au(+III) en Au(+I) par utilisation de thiourée en milieu acide. Cette réaction serait rapide et quantitative, si bien que la stabilité de Au(+III) en solution est remise en question en présence de thiourée. Par ailleurs, le seul complexe démontré dans la

littérature entre Au(+I) et la thiourée est  $\text{Au}(\text{tu})_2^+$ , stable en solution acide (constante de stabilité de  $2.10^{13}$ )<sup>98</sup>, avec comme réaction de formation :



## II.2. Purification des lixiviats acides

Les étapes de purification des lixiviats pour la récupération d'un métal le plus pur possible sont intrinsèquement liées à la méthode de lixiviation elle-même, c'est-à-dire aux agents de lixiviation employés et à leur efficacité sur d'éventuels interférents indésirables. La sélectivité d'une méthode et la composition d'une matrice va conditionner le choix d'une méthode de récupération des métaux dissous. Il est donc possible de purifier un lixiviat par différents procédés, cités dans diverses revues<sup>29,32,50,99,100</sup> et inspirées de procédés métallurgiques, résumées dans un ouvrage<sup>101</sup>. Ces procédés emploient les concepts de l'extraction liquide-liquide, de l'adsorption sur charbon actif et sur d'autres résines, de l'échange d'ions, de la précipitation, de la cémentation ainsi que de l'électro-affinage. Toutefois, le nombre d'articles concernant la purification des lixiviats de PCBs est assez limité<sup>100</sup>, malgré des méthodes de lixiviation assez bien connues pour mener à bien le recyclage des métaux précieux<sup>52</sup>.

La plupart des procédés de purification sont actuellement consacrés à la récupération de métaux moins nobles tels que le Cu, le Zn ou le Ni. Les méthodes reportées dans la littérature pour la purification des lixiviats et la récupération des métaux précieux dans les lixiviats de PCBs sont reportées dans le Tableau 5 ci-dessous.

**Tableau 5 - Tableau synthétique des principales méthodes de purification de métaux précieux dans les lixiviat de PCBs**

Type de purification	Echantillon traité (mat. / lix.)	Opération	Métaux ciblés	notes	Ref
Extraction liquide-liquide	PCBs (plusieurs trait.) / CuSO <sub>4</sub> / NaCl	Solv. d'ext. Diisoamyl sulfide dans dodécane	Pd <sup>II</sup>	Rdt ext. 99,4%	<sup>79</sup>
	D3E (sans précisions) / eau régale (pH 0,7)	Solv. d'ext. Cyanex 923 & Alamine 336 dans Kerosène	Au <sup>III</sup> Pd <sup>II</sup> Pt <sup>IV</sup>	Rdt <i>complete</i>	<sup>102</sup>
	Microcircuits céramiques / eau régale	Solv. d'ext. Aliquat 336 dans limonène	Pd <sup>II</sup>	Rdt ext. 85%	<sup>103</sup>
	Téléphones portables / 4M HCl	Solv. d'ext. N-[N, N-di(2-ethylhexyl)amino carbonyl-ethyl]glycine dans n-dodécane	Au <sup>III</sup>	Rdt ext. 85%	<sup>104</sup>
Adsorption	PCBs / 3M HCl (Cl <sub>2</sub> )	Phase : Gel de tanin de kaki modifié (bisthiourée)	Au <sup>III</sup> Pt <sup>IV</sup> Pd <sup>II</sup>	Capacité(mg/g) 1,17 0,29 0,19	<sup>105</sup>
	PCBs / eau régale (pH 1)	Phase : Hydrogel imprimé	Au <sup>III</sup>	Capacité (mg/g) 6,5	<sup>106</sup>
	PCBs / 3M HCl (Cl <sub>2</sub> )	Phase : Gel de tanin de kaki modifié (Tetraethylpenamine)	Au <sup>III</sup> Pt <sup>IV</sup> Pd <sup>II</sup>	Capacité (mg/g) 1,02 0,13 0,19	<sup>107</sup>
	PCBs / eau régale	Phase : Cellulose modifiée (thiocarbamate)	Au <sup>III</sup> Pd <sup>II</sup> Ag <sup>I</sup>	Capacité (mg/g) 137,6 84,47 69,53	<sup>108</sup>
	PCBs (plusieurs trait.) / CN <sup>-</sup>	Phase : Charbon actif	Au Ag Pd	Capacité (mg/g) 7,6 13,5 -	<sup>57</sup>
Precipitation	PCBs (plusieurs trait.) / HCl 0,1M + Cl <sub>2</sub> (électro-généré) 25°C, 500 rpm	Phase : Amberlite XAD-7HP	Au	Capacité (mg/g) 46,03	<sup>86</sup>
	PCBs / eau régale	Sulphate de Fer	Au	-	<sup>109</sup>
	PCBs (plusieurs trait.)	Sodium Borohydride	Au (solution thiourée)	Conversion : 100%	<sup>28</sup>
	Pour Au/Ag : 20g/L thiourée 6g/L ions ferriques 10g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Ag (solution thiourée)	99,5%	
Cémentation	Pour Pd : HCl 5M 1%v. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%v NaClO		Pd (solution HCl)	100%	
	PCBs (plusieurs trait.) / HCl 2M	Poudre Al	Pd	Conversion : 98%	<sup>57</sup>
	PCBs (plusieurs trait.) / Thiourée 20g/L Fe(III) 6g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M	Poudre Zn	Au	Conversion : > 80%	<sup>82</sup>

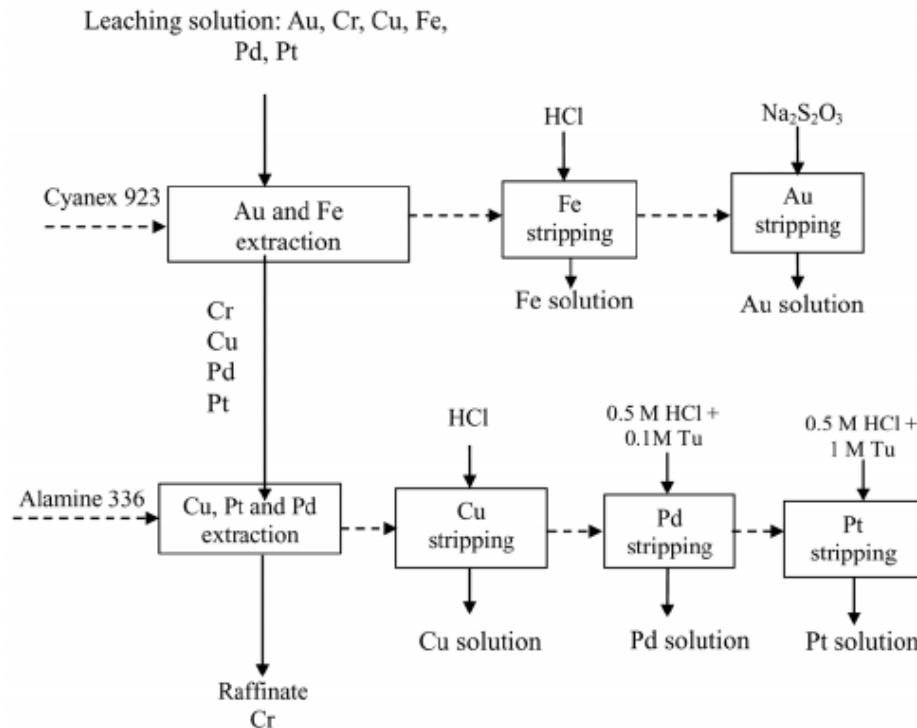
### II.2.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide permet un équilibre de partage d'un analyte entre deux phases liquides, souvent en faveur d'une concentration de l'analyte vers une phase extractante. L'extraction liquide-liquide de solutions acides a été longuement développée et ses principales applications ont été résumées dans les revues de Y. Ding et al. et de R. K. Jyothi et al<sup>110</sup>. Divers paramètres peuvent affecter l'efficacité d'une extraction liquide-liquide : le choix de l'extractant organique adéquat, le choix de la nature du solvant de dilution de cet agent ainsi que le pH de ce dernier, et pour finir la nature de la solution de lixiviat<sup>111</sup>. L'avantage de l'extraction liquide-liquide est qu'elle apporte un impact environnemental moins important que des procédés de précipitation par exemple, qu'elle peut être très efficace et très sélective.

Des extractants organiques anioniques ou cationiques ont été utilisés pour l'extraction de Pd (beta-hydroxyxime<sup>112</sup>, Cyphos®IL 101/Cyphos®IL 104), de Pt (Alamine 308<sup>113</sup>, amines<sup>114</sup>) et de Au (liquides ioniques<sup>115,116</sup>) dans des milieux acides, du fait de leur affinité avec les chloro-complexes formés par les métaux précieux en milieu HCl notamment.

Dans le cadre du recyclage de PCBs, l'utilisation de diisoamyl sulfide dans du n-dodécane<sup>79</sup> (10%) au contact d'un lixiviat de PCBs (obtenu par procédés de lixiviations au sulfate de Cu et filtration) a permis l'extraction sélective de Pd à hauteur de 99,4%. Le métal a été extrait sélectivement d'un lixiviat contenant initialement de hautes teneurs en Cu, mais aussi d'autres métaux (Pb, Zn, Fe, Al, Ni) avec un coefficient de séparation supérieur à 4000.

Un autre exemple d'extraction liquide-liquide<sup>102</sup> de Au, Pt et Pd montre l'utilisation de liquides ioniques sur un lixiviat de déchets électroniques usés. Ces derniers ont tout d'abord été traités à l'eau régale pour dissoudre l'ensemble des métaux en solution, générant un mélange de Cu, Fe, Chrome (Cr), mais aussi de Au, Pt et Pd (pH 0,7). Le lixiviat a ensuite été dilué dans HCl avant d'être extrait par une solution de kérosène contenant du Cyanex 923 (mélange de tetra-trialkylphosphine), permettant l'extraction sélective de Au et Fe avec des rendements de 99,5 et 91,7% respectivement. Un second traitement du lixiviat avec de l'Alamine 336 (tri-octyl/decyl amine) a permis d'extraire près de 100% du Pt, Pd et Cu. Le décapage de cette dernière phase organique pour l'extraction sélective de Pt et Pd a été réalisée après décapage de Cu par une solution de thiourée 0,1 à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. La Figure 9 présentée ci-dessous montre un schéma conceptuel reprenant le procédé de récupération des métaux précieux par extractions successives. L'utilisation d'un autre extractant similaire (Aliquat 336)<sup>103</sup> a été démontré pour l'extraction de Pd issus de lixiviat de condensateurs céramiques monolithiques, dans un solvant à base de limonène. L'originalité de cette étude vient de la nature du solvant d'extraction, faiblement毒ique et facilement disponible. Après extraction et précipitation, plus de 83% de Pd a pu être extrait, avec une pureté de 98,8%. Un dernier exemple<sup>104</sup> présente l'utilisation d'un nouvel extractant de type acide-amique, le N-[N,N-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine, qui agit comme un extractant acide et basique dû à la présence de



**Figure 9 – Schéma conceptuel de la séparation et de la récupération de Au, Pd et Pt par extraction liquide-liquide de solutions lixiviats acides. Adapté de [102].**

groupements amino et carboxyliques. Par traitement de téléphones portables broyés à l'eau régale, Au a ainsi pu être extrait sélectivement avec un rendement d'extraction de 69% dans une phase organique contenant 3 mmol.L<sup>-1</sup> d'extractant dans du n-dodécane.

### II.2.2. Extraction sur phase solide

L'extraction sur phase solide consiste à percoler un échantillon sur une phase solide qui partage des interactions avec les analytes cibles, de telle sorte à les retenir. Les analytes sont concentrés et purifiés avant élution avec une solution contenant un agent capable de briser les interactions entre la phase solide et les analytes. Elle présente l'avantage, comparativement à l'extraction liquide-liquide, d'une bonne efficacité de récupération, d'un mécanisme d'adsorption/désorption plus simple, d'être régénérable plus facilement et d'être moins sujette aux pollutions organiques, même si le coût des extractants demeure élevé.

Divers exemples d'utilisation de phases solides pour l'extraction des métaux précieux de solutions acides sont recensés dans la littérature, tels que des résines échangeuses d'ion (Lewatit MP-500<sup>117</sup>, Lewatit MonoPlus (+) MP600, Purolite S985, XUS 43,600.00<sup>118</sup>, Amberlite IRA 400<sup>119</sup>), ou des supports à base de technologie de reconnaissance moléculaire (Superlig, Analig products<sup>119-122</sup>). D'après une revue de A. N.

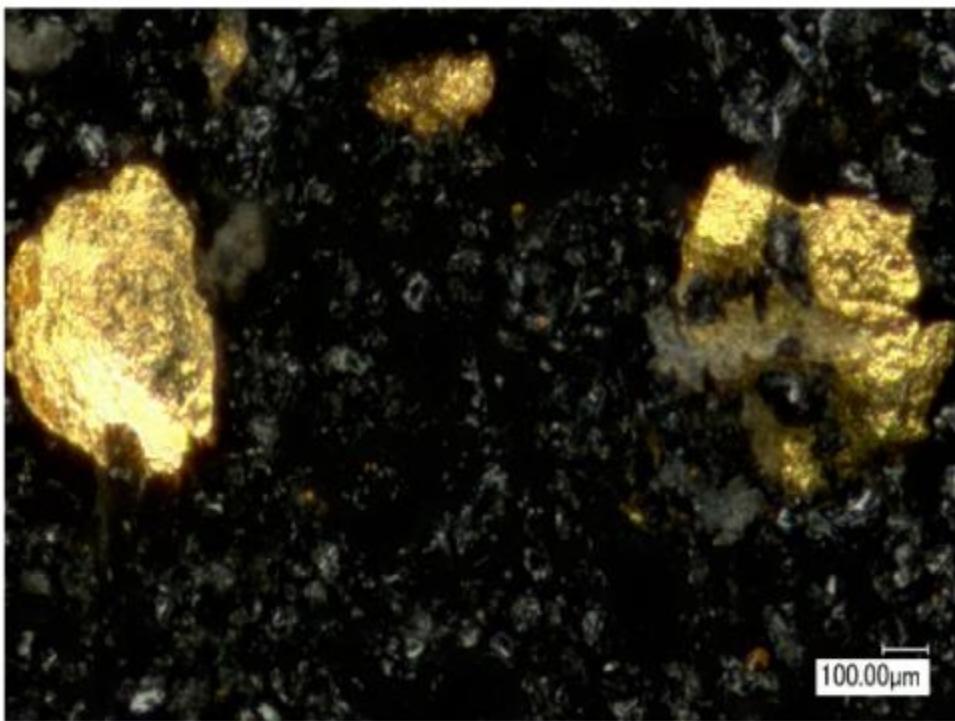
Nicoloski et K. L. Ang<sup>123</sup>, les groupements fonctionnels chélatants les plus employés en support solide sont les groupements thiols, triisobutylphosphine sulphide, dithiozone, thiosemicarbazide, thiourée et isothiourée. Pourtant, seuls quelques exemples démontrent l'applicabilité de ces supports solides pour l'extraction des métaux précieux issus de lixiviats acides de D3E.

Une première<sup>57</sup> étude a montré l'utilisation de charbon actif pour l'adsorption de Au et Pd issus de téléphones mobiles usagés. Cette phase solide est efficace pour le captage sélectif de Au en solution lixiviat de CN<sup>-</sup>, mais a aussi été testée sur une matrice chlorée pour la récupération de Pd, avec un rendement à hauteur de 74%. L'inconvénient du charbon actif vient de sa faculté à adsorber les ions Cu, agissant ainsi comme interférent matriciel important, notamment dans les lixiviats de PCBs<sup>124</sup>. Des résines échangeuses d'ions ont été employées lors de cette même étude pour la récupération de Pd issus d'un lixiviat chloré, avec un rendement d'extraction de 99,05% sur une résine anionique (Amberlite IRA-400), sans décrire les éventuels effets des autres ions en solution sur ce rendement.

Une résine d'échange non ionique<sup>86</sup> (Amberlite XAD-7HP) a été utilisée pour le recouvrement de Cu et de Au, pour un lixiviat de PCBs (HCl), la phase n'étant pas spécifique. Cu est donc considéré comme un interférent matriciel, menant à des taux d'adsorption très faibles pour Au. Toutefois, l'élution de Cu par HCl est possible sans élution de Au, rendant possible l'extraction sélective de l'une ou l'autre des espèces.

D'autres phases solides ont été développées pour l'adsorption spécifique des métaux précieux dans des lixiviats acides, tels que des hydrogels thiol-ene pour le captage de Au(+III), avec un rendement d'extraction de 71,4% pour un lixiviat de PCBs (eau régale pH 0,5). Aucunes précisions n'est cependant apportée quant à la réutilisation de la phase après désorption<sup>125</sup>. Les mêmes auteurs ont développé un hydrogel à empreinte dédié au captage de Au(+III), avec une bonne sélectivité vis-à-vis de différents ions (Fe(+III), Hg(+II) et Zn(+II)), et un rendement d'extraction d'un lixiviat de PCBs (eau régale, pH 1,0) de 81% pour le métal précieux. La tenue du gel a été démontrée, avec une réutilisation possible (5 fois sans pertes de performances), vanté ici comme un avantage surtout puisque les capacités d'adsorption sont les plus fortes avec Au(+III) dans les milieux très acides<sup>106</sup>.

Gurung et al. ont développé un gel à base de tanin de kaki pour l'extraction de Au(+III). Du fait d'une surface constituée de groupement hydroxy-phénoliques ionisables, de groupements carbonyles et de fonctions éthérées, les espèces Au(+III) peuvent former des paires d'ions et s'adsorber à ce matériau d'origine végétale, dont l'intérêt réside dans son faible impact environnemental. L'étude démontre la possibilité d'extraire sélectivement des métaux précieux, dont l'ion Au(III) d'une solution de lixiviat de PCBs à base de thiourée (0,5 mol.L<sup>-1</sup> thiourée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup>), sous sa forme réduite élémentaire qui plus est



**Figure 10 – Photographie de Au(III) réduit en Au(0) à la surface du gel de tanin de kaki modifié.**  
Adapté de <sup>105</sup>.

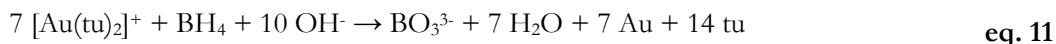
(réduction par les groupes phénoliques, Figure 10). Il est suggéré que l'incinération du gel de captage peut permettre la récupération directe de Au sous sa forme métallique.

Une dernière application au recyclage des PCBs est liée au développement d'une fibre de cellulose modifiée avec des thiocarbamates<sup>108</sup> pour le captage de Au(+III) et de Pd(+II) issus de lixiviats de connecteurs de PCBs (eau régale). Dû à la présence d'atome de S qui partagent de bonnes interactions avec les ions mous (théorie HSAB), la récupération des métaux précieux par ce type de fonction est possible. L'intérêt de ce support par rapport à des résines commerciales réside dans son faible coût. Ils ont montré l'adsorption sélective complète des ions Au(+III), Pd(+II) et Ag(+I), même en présence de grande quantité d'ions tels que Cu(+II) ou Zn(+II).

### II.2.3. Précipitation

La récupération de métaux par précipitation est une méthode permettant la formation d'un solide contenant le métal par ajustement du pH de la solution d'origine. Plusieurs méthodologies détaillées dans la littérature sont dédiées à la récupération des métaux non nobles, tels que Cu, Fe, etc. Le choix des agents de précipitation est primordial pour assurer la sélectivité et ainsi purifier des solutions lixiviats. Certaines études ont montré la possibilité de recycler des métaux précieux issus des PCBs par procédé de précipitation.

Une première de Behnamfard et al.<sup>28</sup> montre l'utilisation de borohydrure de sodium pour la précipitation de Au(+I) d'une solution lixiviat de PCBs (thiourée 20 g.L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 g.L<sup>-1</sup>) avec 100% de recouvrement. La réaction de précipitation associée est indiquée par l'équation ci-dessous (eq.11) :



Dans cette même étude, la précipitation du Pd(+II) issu d'une solution lixiviat des mêmes PCBs (HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>, 10%/volume NaClO) est possible avec le même composé, avec un mécanisme réactionnel similaire. De la même manière, Au(+III) a été précipité par ajout de sulfate de Fe<sup>109</sup> à une solution lixiviat de PCBs (eau régale), procédé usuel pour le recouvrement de cette espèce. Cette étude ne s'est pas intéressée à la sélectivité de la méthode ni à son efficacité, mais rend juste compte de sa faisabilité.

#### II.2.4. Cémentation

Les procédés de cémentation consistent en l'ajout d'un agent réducteur en solution, capable de réduire l'espèce métallique d'intérêt du fait d'un potentiel de réduction plus fort. L'intérêt de la cémentation réside dans sa rapidité d'exécution, son faible coût économique et énergétique. L'utilisation de métaux comme Fe, Zn, Al et Cu permet la cémentation des espèces d'intérêt. Toutefois, l'usage de ces espèces sous forme métallique en milieu acide entraîne parfois leur passivation par formation d'une couche d'oxyde, et donc des pertes de performances. Divers exemples de cémentations de métaux non précieux sont mentionnés dans la littérature<sup>124</sup>, mais le nombre d'applications dédiées à la récupération des métaux précieux est assez limité. Parmi celles-ci, une première montre l'utilisation de poudre de Zn a notamment été montrée pour la réduction de Au(+III) d'un lixiviat de PCBs (20 g.L<sup>-1</sup> thiourée, 6 g.L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>, 0,5 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 2), avec un taux de récupération de 80% environ. L'utilisation de poudre d'Al a aussi été illustrée, avec la récupération de 98% du Pd issus d'un lixiviat de PCBs (HCl 2 mol.L<sup>-1</sup>), la sélectivité n'étant pas démontrée du fait d'étapes de purifications préalables permettant l'obtention d'une solution vierge de tout autre interférent.

#### II.2.5. Conclusion

Les technologies de purification des métaux précieux en milieu acide sont nombreuses et diversifiées, mais n'ont pas toujours été appliquées au recyclage des PCBs. Toutefois, certaines méthodologies ont montré d'excellentes performances, que ce soit en termes de sélectivité vis-à-vis d'autres métaux en solution (Cu, Zn, Fe...) qu'en termes d'efficacité. Malgré le faible nombre d'applications destinées au recyclage des PCBs, les revues précédemment citées font un état des lieux conséquent des techniques de purification de solutions artificielles et qui montrent de bonnes efficacités. La nécessité de connaître la spéciation des métaux est soulignée dans la plupart des cas, étant donné l'importance de l'acidité du milieu et de la composition des lixiviats dans la compréhension des phénomènes chimiques. Dans la lignée des adsorbants peu communs (dont les tanins de kaki mentionnés dans le Tableau 5), Won et al.<sup>126</sup> ont reporté l'utilisation de chitosanes modifiées pour la récupération du Pt, du Pd et de Au, ou d'autres matrices plus

exotiques encore (bactéries, algues, coquilles d'œufs...). Ces technologies émergentes, en plus de s'inscrire dans un contexte environnemental plus que jamais à l'ordre du jour, offrent des perspectives intéressantes quant à l'industrialisation d'un procédé « vert » dédié au recyclage des métaux stratégiques, avec des milieux moins corrosifs et moins impactants (« eco-friendly ») associés à une consommation énergétique moindre que des procédés pyrométallurgiques par exemple.

## II.3. Méthodes de séparation électrocinétiques

L'analyse des échantillons de métaux précieux purifiés peut se faire soit directement après cette étape de purification (comme décrit en II.4) ou par le biais d'une séparation préalable. Cette séparation peut s'effectuer par l'utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC), technique de séparation électrocinétique mettant en jeu l'utilisation d'un champ électrique. L'EC utilise la propriété qu'ont les ions à se déplacer sous l'effet d'un champ, la relation reliant la vitesse d'un ion à l'intensité d'un champ électrique appliqué aux bornes d'un capillaire étant donnée par l'équation suivante (eq. 12) :

$$\vec{v}_i = \mu_i \cdot \vec{E} \quad \text{eq. 12}$$

Où  $\vec{v}_i$  est la vitesse de l'ion i ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $\vec{E}$  le champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ ) et  $\mu_i$  la mobilité électrophorétique de l'ion i qui s'exprime en  $\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Cette dernière est caractéristique de l'ion, dépendante de ses propriétés intrinsèques (charge, rayon hydrodynamique) mais aussi du milieu dans lequel il se trouve. La nature de l'électrolyte, son pH, sa force ionique ainsi que la température sont des paramètres qui influent sur la mobilité d'un ion, et donc sur les performances analytiques, en termes d'efficacité et de sélectivité. L'utilisation d'un tel outil analytique pour la séparation des ions décrits est donc tout à fait envisageable, comme il sera présenté en II.3.2.

### II.3.1. Principe et méthodologie

#### II.3.1.1. *Instrumentation*

L'EC consiste à appliquer une différence de potentiel – et donc un champ électrique – entre deux extrémités d'un capillaire. Usuellement, la tension appliquée entre les bornes d'entrée et de sortie du capillaire peut aller jusqu'à plusieurs dizaines de kV (instrumentation présentée en Figure 11-a). Le diamètre interne du capillaire peut varier de 25 à 200  $\mu\text{m}$ . Le plus souvent fabriqué en silice vierge, leur longueur peut aller de la dizaine de centimètre au mètre. Le capillaire est ainsi rempli d'un électrolyte tamponné par utilisation de pompes de surpression ou de dépression. Les ions migrent à travers cet électrolyte sous l'effet du champ électrique et sont analysés en ligne à travers une fenêtre de détection. Les modes de détection classiques sont l'absorption UV, la fluorescence et la conductivité. La détection est aussi possible hors-ligne à l'extrémité du capillaire (Spectrométrie de masse MS, PCI...). Le mouvement d'un ion peut-être explicité par la Figure 11-b ci-dessous, dont les différentes contributions sont décrites par la suite.

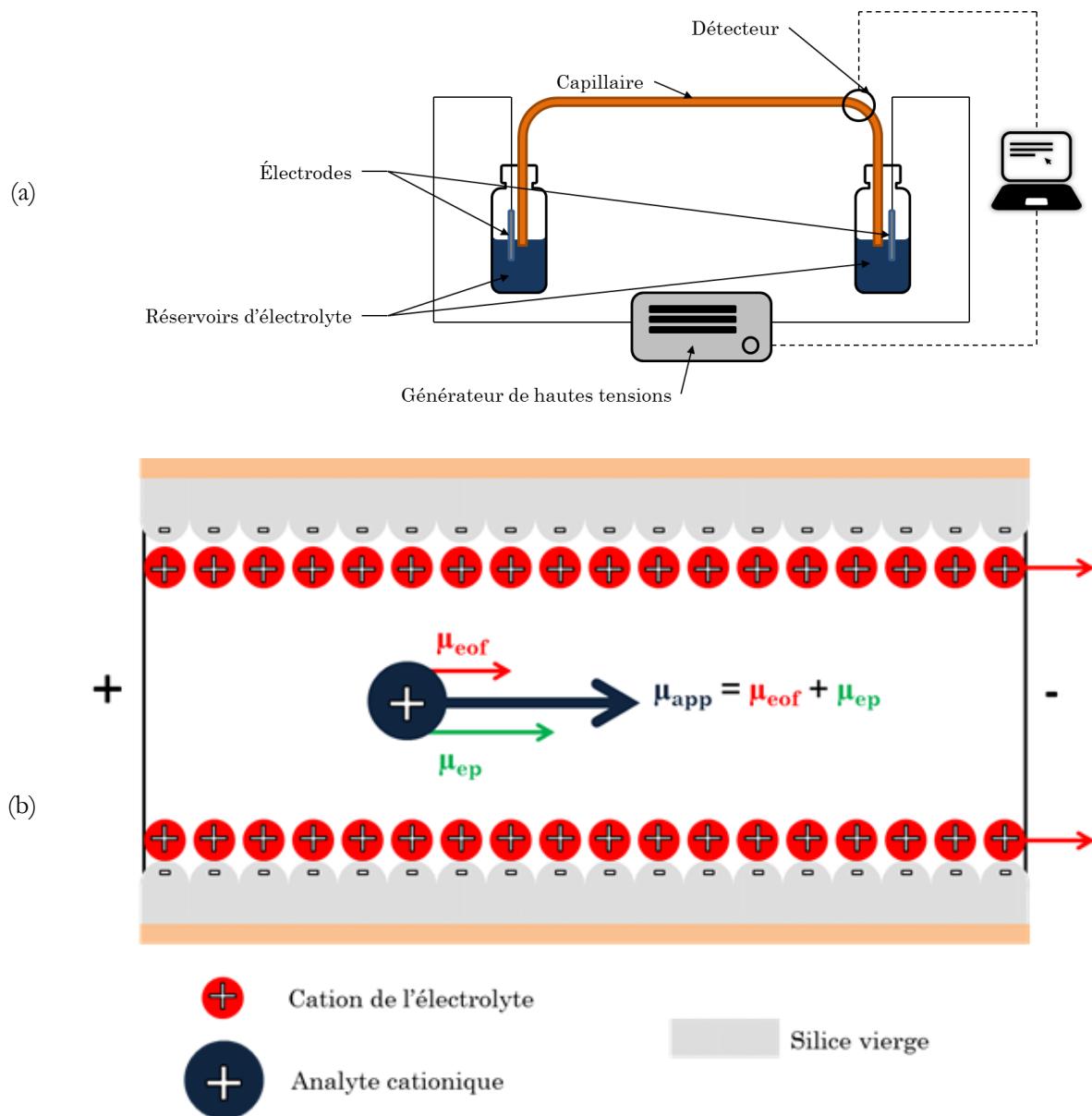


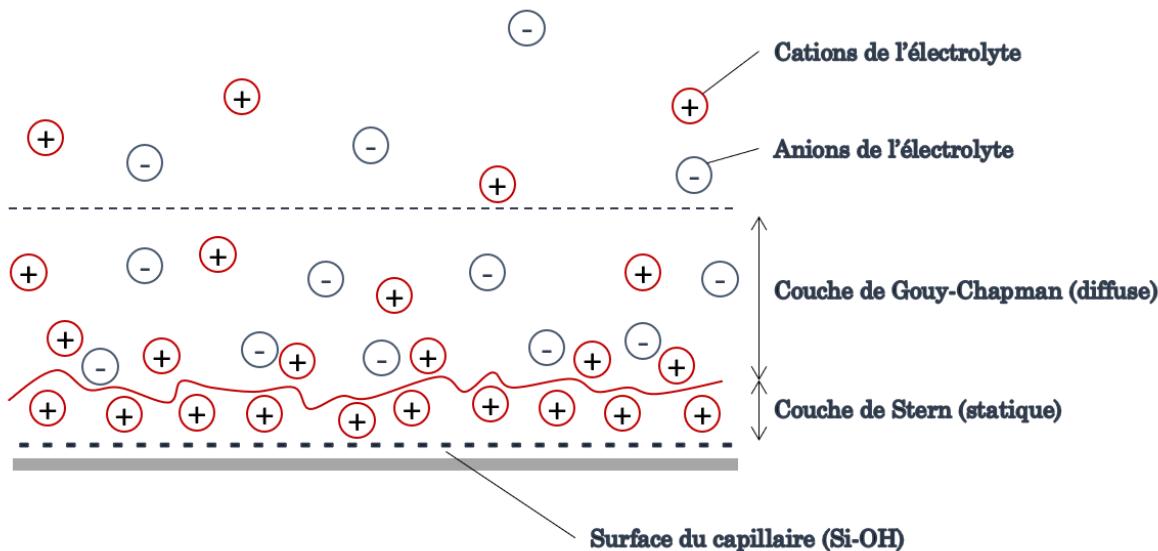
Figure 11 – Schéma (a) de l'instrumentation en EC et (b) de la migration d'un ion dans un capillaire en silice vierge et des différentes contributions à sa mobilité apparente

### II.3.1.2. Flux électroosmotique

La mobilité apparente d'un ion est en réalité la somme de deux contributions ; la mobilité électrophorétique de l'ion elle-même ainsi que le phénomène d'électroosmose, que l'on désigne sous le terme de flux électroosmotique (feo).

Le feo est un phénomène généré par l'état de surface interne du capillaire de séparation. Comme précisé, les capillaires les plus employés sont constitués de silice vierge. La surface interne du capillaire est donc couverte de fonctions silanol Si-OH, qui se déprotonnent pour des valeurs de pH supérieures à 2,5. L'état de surface, dès lors globalement chargé négativement, induit la formation d'une double couche cationique, décrit comme une première couche statique appelée couche de Stern où les cations de l'électrolyte support vont s'adsorber à la paroi du capillaire, et une seconde diffuse appelée couche de Gouy-Chapman (Figure 12).

## Modèle de de Stern



*Figure 12 – Représentation de la double couche cationique formée à la surface d'un capillaire chargé négativement (modèle de Stern)<sup>127</sup>*

Lors de l'application d'un champ électrique, les cations de la couche diffuse vont migrer vers le pôle négatif et entraîner simultanément l'électrolyte dans le capillaire, générant ainsi l'électroosmose. La densité de surface du capillaire étant caractérisée par le potentiel zéta ( $\zeta$ ) existant entre les deux couches cationiques, la valeur de mobilité electroosmotique peut être calculée par l'équation suivante (eq. 13) :

$$\mu_{eo} = \frac{\varepsilon \cdot \xi}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \quad \text{eq. 13}$$

Avec  $\varepsilon$ , constante diélectrique du milieu et  $\eta$ , viscosité du milieu. La modulation du pH peut donc influer directement la valeur du feo, étant donné que la densité de charge de surface du capillaire sera plus élevée à pH élevé. Lorsque le pH augmente, le potentiel  $\xi$  augmente, et donc  $\mu_{eo}$  augmente.

La mesure du feo se fait par injection d'un marqueur neutre, une molécule non chargée qui ne sera mobilisée que par l'électroosmose (et dont on négligera la mobilité électrophorétique). Il est en effet possible de détecter des analytes neutres par cette technique du fait de l'existence de ce phénomène. On peut relier le temps de migration ( $t_{eo}$ ) de ce marqueur à la valeur de la mobilité electroosmotique ( $\mu_{eo}$ ) (eq. 14) :

$$\mu_{eo} = \frac{\vec{v}_{eo}}{\vec{E}} = \frac{L_{det}}{(t_{eo} \cdot \vec{E})} \text{ avec } \vec{E} = \frac{V}{L_{tot}} \quad \text{eq. 14}$$

D'où :

$$\mu_{eo} = \frac{L_{det} \cdot L_{tot}}{t_{eo} \cdot V} \quad \text{eq. 15}$$

Avec :

$\mu_{eo}$	Mobilité électroosmotique ( $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$\vec{v}_{eo}$	Vitesse de l'électroosmose ( $m \cdot s^{-1}$ )
$\vec{E}$	Champ électrique ( $V \cdot m^{-1}$ )
$t_{eo}$	Temps de migration du marqueur neutre entre l'entrée et la fenêtre de détection (m)
$L_{det}$	Distance entre l'entrée du capillaire et la fenêtre de détection (m)
$L_{tot}$	Longueur totale du capillaire (distance entre les électrodes d'application du champ électrique, m)
V	Tension appliquée (V)

Une variation du feo entre deux mesures peut traduire un changement de l'état de surface du capillaire, qui peut intervenir à cause de phénomènes d'adsorption des analytes ou de l'usure du capillaire.

Il est à noter que contrairement à la chromatographie liquide, le profil des écoulements est plat (voir Figure 13) du fait de la mobilisation simultanée des ions dans le capillaire, ce qui permet l'obtention d'une efficacité de pic élevée des analyses. Par ailleurs, l'écoulement rapide entraîne des temps d'analyses plus courts que par des techniques chromatographiques.

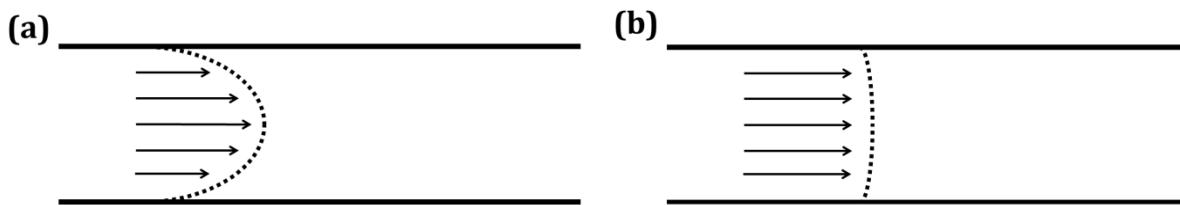


Figure 13 – Représentation schématique des profils des feo en (a) poussée hydrodynamique et (b) déplacement électrophorétique

### II.3.1.3. Mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique  $\mu_{ep}$  d'un ion dépend de sa charge et de son rayon hydrodynamique. Deux forces s'appliquent à l'ion lorsqu'il est placé dans un champ électrique : une première, proportionnelle à sa charge et à la valeur du champ électrique, force dirigée vers le pôle de charge opposée à celle de l'ion. La

seconde force due à la viscosité  $\eta$  et à la taille de l'ion correspond aux forces de friction, opposée au sens de déplacement. L'ion mis en mouvement adopte une vitesse stationnaire lorsque l'égalité suivante est vérifiée (eq. 16) :

$$q_i \cdot \vec{E} = f \cdot \vec{v}_i \text{ avec } f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i \quad \text{eq. 16}$$

Avec :

- $q_i$  Charge de l'ion i (C)
- $f$  Coefficient de friction (Pa.s.m)
- $\eta$  Viscosité de l'électrolyte (Pa.s)
- $\vec{v}_i$  Vitesse de l'ion i dans le capillaire sous l'effet du champ électrique (m.s<sup>-1</sup>)
- $r_i$  Rayon hydrodynamique de l'ion i (m)

Cette équation permet de déduire la formule de la mobilité électrophorétique de l'espèce i  $\mu_{ep\ i}$  (eq. 17), valable pour les petits ions inorganiques :

$$\mu_{ep\ i} = \frac{q_i}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad \text{eq. 17}$$

La mobilité électrophorétique d'un ion dépend donc de différents paramètres, tels que sa densité de charge (qui intervient dans le terme  $q_i$ ) mais aussi de la viscosité de l'électrolyte de séparation (qui, lorsqu'elle augmente, ralenti cette valeur de mobilité électrophorétique), du pH et de la force ionique de ce dernier (ces deux derniers jouant sur la charge de l'analyte ainsi que son rayon hydrodynamique). Le choix de l'électrolyte, support de la séparation, joue donc un rôle primordial dans l'efficacité de la séparation.

#### II.3.1.4. Mobilité apparente

Un ion soumis à un champ électrique dans un capillaire sera donc sujet à deux mouvements : l'électrophorèse et l'électroosmose. La somme de ces deux composantes (eq. 18) permet d'en déduire la vitesse apparente d'un ion i, celle que l'on observe effectivement sur un électrophorégramme (eq. 19) :

$$\mu_{app\ i} = \mu_{ep\ i} + \mu_{eo} \quad \text{eq. 18}$$

$$\vec{v}_{app,i} = \mu_{app,i} \cdot \vec{E} \quad \text{eq. 19}$$

On peut exprimer  $\vec{v}_{app,i}$  en fonction du temps de migration d'une espèce i et remplacer  $\vec{E}$  par son expression pour obtenir la relation suivante (eq. 20) :

$$\mu_{app\ i} = \frac{L_{det} \cdot L_{tot}}{t_{mi} \cdot V} = \mu_{ep\ i} + \frac{L_{det} \cdot L_{tot}}{t_{eo} \cdot V} \quad \text{eq. 20}$$

D'où (eq. 21) :

$$\mu_{ep\ i} = \frac{L_{det} \cdot L_{tot}}{V} \cdot \left( \frac{1}{t_{mi}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad \text{eq. 21}$$

### ***II.3.1.5. Méthodes d'injection en EC***

Une injection en EC est généralement réalisée par voie hydrodynamique ou par voie electrocinétique. Il existe cependant une troisième technique qui ne sera pas discutée ici, mais qui consiste à utiliser la différence de hauteur entre l'entrée et la sortie du capillaire pour injecter une portion d'échantillon (par différence de gravité).

#### ***i. Injection Hydrodynamique***

Ce type d'injection est adapté à l'introduction d'échantillon dans un capillaire sans modification de sa composition. Le principe consiste à appliquer une différence de pression entre les bornes d'entrée et de sortie du capillaire. On peut ainsi calculer le volume d'échantillon introduit en fonction de cette différence de pression, de sa durée d'application, des dimensions du capillaire ainsi que de la nature de l'échantillon (plus particulièrement sa viscosité).

#### ***ii. Injection Electrocinétique***

Ce type d'injection est adapté à l'introduction d'analytes par application d'une tension, générant leur migration au niveau de l'extrémité du capillaire. Dans ce cas, les analytes de charge et de tailles différentes vont migrer à des vitesses différentes. Ils ne sont donc pas injectés en proportions identiques au sein du capillaire (biais électrocinétique). Ce mode d'injection est particulièrement adapté à des échantillons de forte viscosité, car difficiles à injecter en hydrodynamique, ou à des échantillons complexes.

#### ***iii. Comparatif des modes d'injection usuels***

Afin de réaliser des injections représentatives de l'échantillon, il faut considérer différents paramètres. L'efficacité étant directement liée au volume d'échantillon introduit, il est en général admis que ce dernier ne doit pas dépasser 1% du volume total du capillaire afin de négliger les effets dispersifs. Le Tableau 6 ci-dessous présente les caractéristiques de chacun des modes d'injection présentés dans cette partie :

**Tableau 6 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'injection en EC**

Mode d'injection	Avantages	Inconvénients
Hydrodynamique	Représentatif de l'échantillon Choix du volume injecté Pas de moyens techniques supplémentaires exigés	Exige des moyens techniques supplémentaires (Pompe intégrée) Manque de robustesse
Électrocinétique	Adapté à l'analyse d'échantillons visqueux  Choix du volume injecté	Biais électrocinétique sur la composition de l'échantillon

### ***II.3.1.6. Modes de séparation en EC***

Diverses méthodes de séparation électrophorétiques existent, permettant de moduler la sélectivité des séparations.

#### ***i. EC de zone (ECZ)***

La ECZ permet la séparation d’ions en fonction de leur charge et de leur rayon hydrodynamique. Il est possible de moduler la mobilité électrophorétique des analytes chargés en jouant sur le pH, la force ionique, la viscosité de l’électrolyte de séparation et la température. La séparation des analytes est effectuée en fonction de leur taille et de leur charge. C’est le mode de séparation électrophorétique le plus employé de par le large spectre d’applications<sup>128–130</sup>, et compatible avec la plupart des modes de détection.

#### ***ii. Chromatographie électrocinétique micellaire (CEM)***

La CEM permet la séparation de composés neutres par ajout d’une pseudo-phase stationnaire. L’ajout d’un agent tensioactif au-delà de sa concentration micellaire critique au sein d’un électrolyte support permet la formation de micelles. Un partage des solutés entre l’électrolyte support et les micelles par le biais d’interactions hydrophobes deviennent possibles à condition que les composés neutres et les micelles soient de tailles comparables et que leurs affinités avec ces dernières diffèrent. Parmi les molécules amphiphiles utilisées pour générer des micelles, l’une des plus répandues est le dodécylsulfate de sodium<sup>131</sup>. La séparation des composés neutres se fait alors en fonction de leur hydrophobicité, les molécules les plus apolaires étant retenues par les micelles chargées négativement.

#### ***iii. Electrochromatographie (ECh)***

Une séparation ECh d’analytes chargés ou non est rendue possible par l’intégration d’une phase stationnaire dans le volume du capillaire. Dans ce cas-ci, les analytes qui migrent sous l’effet du champ électrique vont interagir avec une phase stationnaire. Les composés neutres, à l’instar de la CEM, vont pouvoir être séparés par interactions différentielles avec la phase stationnaire du capillaire. Les performances analytiques de la CEC sont moins importantes qu’une séparation ECZ du fait de l’intégration d’une phase stationnaire (qui entraîne notamment un élargissement des pics de l’échantillon). De même, la robustesse de cette méthodologie est extrêmement dépendante du procédé d’intégration de la phase stationnaire et de sa tenue.

#### ***iv. Électrophorèse sur gel (EG)***

La EG permet la séparation de grosses molécules par ordre de taille. Pour cela, un gel (enchevêtement polymérique) est intégré dans le capillaire de séparation, réduisant ainsi fortement le feo. Ce gel, plus visqueux qu’un électrolyte classique, induit un effet de tamisage qui permet par exemple la séparation

de macromolécules tels que des protéines en fonction de leur taille, les plus grandes molécules étant retenues davantage par le support de séparation.

#### **v. Isotachophorèse**

L'isotachophorèse consiste en la séparation des ions d'un échantillon en zones distinctes par ordre de mobilité décroissante, zones où la concentration en analyte est gardée constante. Pour cela, l'échantillon est introduit entre deux électrolytes support différents : le premier est un électrolyte de haute mobilité, le second de mobilité moindre. Ces différences de mobilité sont attribuées à l'apparition d'un gradient de champ électrique, responsable de la séparation des analytes et de leur concentration. Si l'analyte est de même charge que les électrolytes utilisés, l'application du champ électrique va permettre leur séparation comme décrit ci-dessus.

#### **vi. Focalisation isoélectrique**

La focalisation isoélectrique permet la séparation de macromolécules (protéines par exemple) en fonction de leur point isoélectrique ( $pI$ ). Pour cela, un gradient de pH est créé le long du capillaire grâce à l'utilisation d'ampholytes (mélange de différentes espèces amphotères) qui, sous l'action du champ électrique, vont s'ordonner le long du capillaire selon leur valeur de  $pK_a$ , générant un gradient de pH piégé entre un solvant acide et un solvant basique aux bornes du capillaire. Une molécule amphotère migre alors dans le capillaire jusqu'à parvenir à la zone de pH correspondant à sa valeur de  $pI$ , c'est-à-dire où elle est globalement neutre.

#### **II.3.1.7. Modes de détection en EC**

Une bonne séparation électrophorétique ne peut être rendue visible sans un mode de détection adéquat et performant. Sont listés les principaux modes de détection utilisés en EC<sup>132</sup>.

##### **i. Modes de détection optiques**

Deux modes principaux existent en détection optique associés à l'EC : l'absorption UV-Visible et la fluorescence, direct ou indirect.

###### **Détection UV-visible**

Ce mode de détection est très souvent couplé avec la CE, bien que le diamètre du capillaire soit faible et la limite de détection (LD) bien moindre qu'avec d'autres méthodes de détection. En effet, l'absorption du faisceau va dépendre de l'analyte considéré, de sa concentration mais aussi de la longueur du chemin optique (loi de Beer-Lambert), si bien que ce mode de détection ne permet pas de descendre en-dessous de limites de détection de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{M}$ . Des analytes ne possédant pas de propriétés d'absorption UV-visible peuvent toutefois être détectés par utilisation d'un mode de détection indirect, c'est-à-

dire avec ajout d'un agent chromophore en solution qui générera un pic négatif lors du passage de l'échantillon du fait d'une dilution locale de ce chromophore.

### **Détection par fluorescence**

Cette technique est plus sensible que la détection UV. Ainsi, on peut descendre à des limites de détection de l'ordre du nM. La détection par fluorescence est adaptée à l'analyse de fluorophores, ou d'analytes ayant préalablement subi une réaction de dérivation. De même que pour l'absorption UV-visible, une détection indirecte est possible.

## ***ii. Modes de détection électrochimiques***

Deux modes principaux existent en détection électrochimique associés à l'EC : la conductimétrie et l'ampérométrie<sup>133</sup>.

### **Détection conductimétrique**

Le capillaire étant rempli d'une solution électrolytique, la conductivité est assurée par les ions composant cette dernière. Lors du passage d'un analyte dans la zone de mesure, la conductivité de la solution varie et cette différence est mesurée. L'utilisation d'électrodes pour effectuer ces mesures peut être faite en contact direct ou non avec la solution (DéTECTeur de conductivité sans contact à couplage capacitif, C4D). Cette méthode de détection permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du μM pour des cations et des anions<sup>134</sup>. Dans le cas du C4D, il s'agit d'un mode de détection en ligne.

### **Détection ampérométrique**

Les mesures ampérométriques sont effectuées par réaction d'une espèce électro-active à la surface d'une électrode de travail. Cette dernière est placée après l'électrode générant le champ électrique afin d'éviter des interférences et de pouvoir effectuer les mesures. Au niveau du détecteur, l'analyte produit un courant d'oxydation ou de réduction lorsqu'elle entre en contact avec l'électrode de mesure. Cette méthode de détection peut descendre à des limites de détection de l'ordre du sub-nM.

## ***iii. Spectrométrie de masse***

La MS permet l'analyse structurale d'un analyte, voir même une analyse élémentaire. Il existe différents types de couplages entre l'EC et la MS. En effet, l'emploi d'une source d'ionisation est indispensable pour effectuer la transition entre la méthode de séparation et la méthode de détection. La MS permet de mesurer le rapport masse sur charge m/z d'un ion, avec des résolutions variant en fonction du système (quadrupôle, piège d'ion, tube de vol, etc...). Les avantages et inconvénients de chacune des sources d'ionisation vont conditionner leur utilisation à des applications particulières<sup>135</sup>. La source électrospray, adaptée à l'analyse de molécules organiques ioniques, requiert des précautions particulières du fait du coupage

entre le champ électrique employé pour l'ionisation des analytes et le champ électrique de séparation appliqué dans le capillaire. La désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI) permet l'ionisation d'analytes moins volatiles, ainsi que d'effectuer des étapes de traitements de l'échantillon entre la séparation et la détection (digestion enzymatique, ...). Une troisième source d'ionisation, PCI, peut être utilisée pour l'analyse élémentaire à l'état de trace.

Les modes de détection par MS permettent une grande sélectivité du fait des informations pouvant être enregistrées (analyse structurale), ainsi que des limites de détection de l'ordre du nM.

#### **iv. Résumé**

Le Tableau 7 résume les principaux modes de détection couplés à la CE, présentant les avantages et inconvénients de chaque technique.

**Tableau 7 – Avantages, inconvénients et limites de détection de différents modes de détection couplés à la CE**

Mode de détection	Avantages	Inconvénients	Limite de Détection
<b>Optique</b>	<i>Abs. UV-Vis</i> Sélectif Choix des longueurs d'onde d'absorption (200-400nm)	Manque de sensibilité en raison de la taille des capillaires	$10^{-6}$ M
	<i>Fluorescence (Laser Induced Fluo)</i> Grande sensibilité et sélectivité Choix des longueurs d'onde d'émission	Dérivation préalable dans certains cas	$10^{-10}$ M
<b>Electrochimique</b>	<i>Conductivité</i> Adaptée à la détection de toute espèce chargée Universel	Signal de base élevé (électrolyte) augmentant la LOD	$10^{-8}$ M
	<i>Ampérométrie</i> Bonne sensibilité	Présence de groupements électro-actifs indispensables	$10^{-10}$ M
<b>Spectrométrie de masse</b>	Grande sélectivité Analyse possible de macromolécules (jusque plusieurs dizaines kDa)	Couplage à optimiser	$10^{-9}$ M

### II.3.2. Analyse des métaux précieux par EC

L'EC peut donc être employée pour l'analyse simultanée de cations et d'anions métalliques dans des milieux variés. Diverses méthodologies d'analyse EC réalisées dans les années 1990-2000 appliquées à la détection des métaux précieux et reportées dans des revues<sup>136,137</sup> ont montré la possibilité d'analyser certains complexes des métaux précieux, listés ci-dessous.

#### II.2.5.1. EC des complexes Chlorés

Les différentes conditions d'analyse des complexes chlorés reportées dans la littérature figurent dans le Tableau 8 ci-dessous.

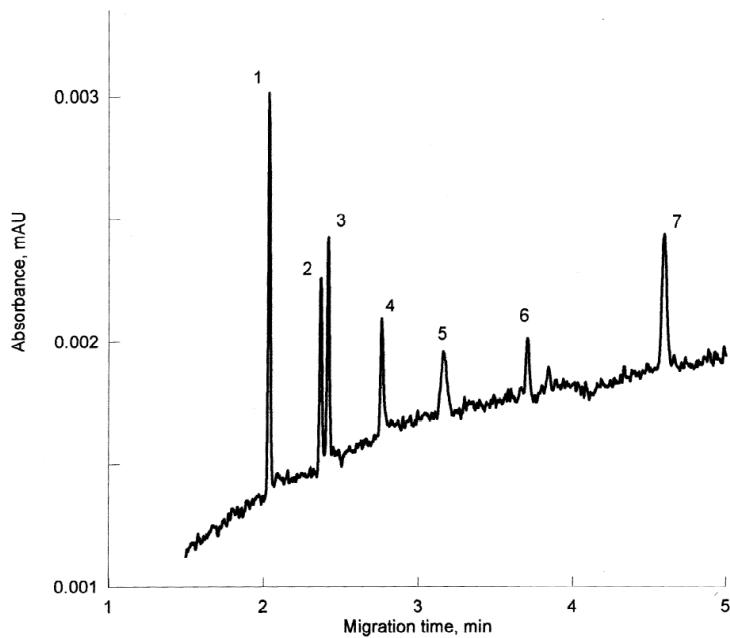
**Tableau 8 – Synthèse de la littérature sur la séparation électrophorétique des métaux précieux en milieu chloré**

	[138]	[139]	[93]	[140]	[141]
<b>Dimensions du capillaire (silice vierge)</b>	$L_{cap} = 70\text{cm}$ $L_{det} = 50\text{cm}$ i.d. = $50\mu\text{m}$	$L_{cap} = 52,2\text{cm}$ $L_{det} = -$ i.d. = $75\mu\text{m}$	$L_{cap} = 44,5\text{cm}$ $L_{det} = 36,8\text{cm}$ i.d. = $75\mu\text{m}$	$L_{cap} = 60\text{cm}$ $L_{det} = 52,25\text{cm}$ i.d. = $75\mu\text{m}$	$L_{cap} = 80\text{cm}$ $L_{det} = 60\text{cm}$ i.d. = $50\mu\text{m}$
<b>Composition de l'électrolyte support</b>	0,1 mol.L <sup>-1</sup> HCl 0,4 mol.L <sup>-1</sup> NaCl	50 mmol.L <sup>-1</sup> KCl-HCl pH 3 0,2 m mol.L <sup>-1</sup> CTAB	60 mmol.L <sup>-1</sup> KCl-HCl pH 3	4 mmol.L <sup>-1</sup> H <sup>+</sup> 25 mmol.L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup> pH 2,4	0,1 mol.L <sup>-1</sup> HCl 0,4 mol.L <sup>-1</sup> NaCl
<b>Conditions de séparation / détection</b>	ECZ / -7kV / 220nm	ECZ / -17kV / 214nm	ECZ / -11kV / 214nm / 55°C	ECZ / -10kV / 214nm	-8kV / 270nm
<b>Matrice de l'échantillon</b>	BGE dil. 10	200 Excès Cl <sup>-</sup>	[Cl <sup>-</sup> ] < 2-3mM	Ratio [Cl <sup>-</sup> ] <sub>BGE</sub> / [Cl <sup>-</sup> ] <sub>sample</sub> = 3	BGE
<b>Métal analysé (LD) (<math>\mu_{ep}</math>, <math>10^{-5}</math> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1.s<sup>-1</sup>)</sup></b>	Au <sup>III</sup> (0,07 $\mu\text{g.mol}^{-1}$ sol.) (-45)	Pd <sup>II</sup> (20 ppb) (~47)	Pt <sup>IV</sup> (0,2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) (-) Pd <sup>II</sup> (0,2 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) (~-28)	Pt <sup>IV</sup> (-)(-) Pd <sup>II</sup> (-)(-) Au <sup>III</sup> (-)(-) (-61)	Pt <sup>IV</sup> (0,9 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) Pd <sup>II</sup> (1,4 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) (-68)

L'analyse des ions en solution par électrophorèse permet de déterminer les formes complexées existant en solution. L'un des paramètres à considérer pour une bonne séparation est la stabilité d'un complexe. Mis en lumière à travers ces différents travaux, les trois métaux précieux peuvent être trouvés sous différentes formes : Au(+III) sous forme  $\text{AuCl}_4^-$ , Pd(+II) sous forme  $\text{PdCl}_4^{2-}$  et Pt(+IV) sous forme  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Ceci ne sera vrai que pour des valeurs de pH inférieures à 3 et des concentrations en Cl<sup>-</sup> élevées (> 50 mmol.L<sup>-1</sup>). Toutefois, il semblerait que Pt(+IV) soit une espèce sujette à une hydrolyse partielle dans ces conditions, même en milieu très acide (cette hydrolyse sera lente, donnant des nouveaux complexes de  $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  ou  $[\text{Pt}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]^-$  selon les auteurs). Par ailleurs, la mobilité électrophorétique de Pd est fortement influencée par la concentration en Cl<sup>-</sup>. En effet, l'espèce  $[\text{PdCl}_4^{2-}]$  est en équilibre avec  $[\text{PdCl}_5]$ , dont la valeur de constante d'équilibre est très sensible à la température ( $\log K = 0.902^{142}$ , 20°C). Une concentration croissante en Cl<sup>-</sup> mène à la prépondérance du premier, lequel possède a priori une mobilité électrophorétique

plus élevée (notamment grâce à sa densité de charge plus grande) que le second. Il est donc préférable de travailler à forte concentration de  $\text{Cl}^-$  dans l'électrolyte de séparation de façon à stabiliser une forme complexée, ainsi qu'à pH faible du fait d'une hydrolyse possible (notamment pour le Pt). Toutefois, ces paramètres sont contraints par d'autres facteurs tels que la force ionique de l'électrolyte qui, si elle est élevée, va entraîner de forts effets joule pendant l'analyse et des limitations quant aux tensions applicables pour la séparation dans le capillaire (et donc un temps d'analyse plus long). Lors de l'application d'une tension, les ions ont tendance à se concentrer à l'interface échantillon/électrolyte. Diminuer la concentration en acide et en  $\text{Cl}^-$  dans l'échantillon peut donc améliorer l'efficacité des mesures, mais ce même changement impacte aussi la stabilité des complexes en solution, menant à l'hydrolyse de Pt(+IV) (deux signaux visibles) ou à la dissociation de Pd en deux complexes en équilibre (et donc toujours un seul signal).

En suivant ces différentes contraintes, Pirogov et al.<sup>93</sup> sont ainsi parvenus à séparer différentes chlorocomplexes dans des conditions d'analyse répétables, avec des limites de détection de l'ordre du  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (Figure 14).



**Figure 14 – Séparation électrophorétique de PGM sous forme chloro-complexés.** (1) Pt(II) (10 ppm), (2) Os(IV) (3 ppm), (3) Pt(IV) (2 ppm), (4) Ir(III) (5 ppm), (5) Pd(II) (4 ppm), (6) Pt(IV) (produits d'hydrolyse), Rh(III) (2 ppm). Condition de séparation : électrolyte 60mM KCl (pH 3,1 avec HCl), 55°C, -11kV, injection électrocinétique 2s -5kV, det. 214nm) – adapté de [93]

### II.2.5.2. EC des complexes cyano

Les différentes conditions d'analyse des complexes cyano reportées dans la littérature figurent dans le Tableau 9 ci-dessous.

**Tableau 9 - Synthèse de la littérature sur la séparation électrophorétique des métaux précieux en milieu cyano**

Ref.	[143]	[144]	[145]	[146]	[147]	[148]
Dimensions du capillaire (silice vierge)	L <sub>cap</sub> = 35cm L <sub>det</sub> = - i.d. = 75µm	L <sub>cap</sub> = 64cm L <sub>det</sub> = 34cm i.d. = 50µm	L <sub>cap</sub> = 60cm L <sub>det</sub> = 52cm i.d. = 75µm	L <sub>cap</sub> = 67cm L <sub>det</sub> = - i.d. = 75µm	L <sub>cap</sub> = 35cm L <sub>det</sub> = - i.d. = 75µm	L <sub>cap</sub> = 35cm L <sub>det</sub> = - i.d. = 75µm
Composition de l'électrolyte support	20 mmol.L <sup>-1</sup> tampon phosphate 2 mmol.L <sup>-1</sup> NaCN pH 9,4 0,4 mol.L <sup>-1</sup> NaCl	Tampon carbonate (pH 9,6)	Tampon phosphate – triethanolamine (pH 8,5)	Tampon phosphate 30 mmol.L <sup>-1</sup> (pH 7)	0,1 mmol.L <sup>-1</sup> CN <sup>-</sup> 15 mmol.L <sup>-1</sup> Perchlorate 5 mmol.L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 5 mmol.L <sup>-1</sup> NaCN 1,2 mM TTAB 40µM TTAB pH 11	20mM Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 100mM NaCl 3mM NaCN 0,8 mmol.L <sup>-1</sup> hexamethonium bromide
Conditions de séparation / détection	ECZ / -7kV / 214 nm	ECZ / -25kV / 214 nm	-20kV / 214 nm	ECZ / -20kV / 214 nm	ECZ / -25kV / 214 nm	-15kV / 208nm
Nature de l'échantillon	Mélange de métaux avec NaCN excès (2-4 fois)	10 mmol.L <sup>-1</sup> NaCN	Mélange de métaux (sans précision)	0,01 mol.L <sup>-1</sup> hydroxylamine hydrochloride 0,03M KCN	Mélange de métaux (sans précision)	NaOH pH 11, mélange de métaux
Métaux (LD) (µ <sub>ep</sub> .10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	Pd <sup>II</sup> (106 ppb)(-)	Au <sup>I</sup> (2,82 µg.mL <sup>-1</sup> )(- 17.6)	Pd <sup>II</sup> (-)(-) Pt <sup>II</sup> (-)(-) Au <sup>I</sup> (-)(-)	Pd <sup>II</sup> (-)(~43) Pt <sup>II</sup> (-)(~42)	Pd <sup>II</sup> (2,2.10 <sup>-8</sup> mol.L <sup>-1</sup> )(-) Pt <sup>II</sup> (1,0.10 <sup>-7</sup> mol.L <sup>-1</sup> )(-) Au <sup>I</sup> (1,0.10 <sup>-7</sup> mol.L <sup>-1</sup> )(-)	Pd <sup>II</sup> (53ppb) Pt <sup>II</sup> (18ppb)

Comme pour les complexes chlorés, il est important de connaître la spéciation des métaux en présence de ligands cyano. La composition des électrolytes rend compte de certaines contraintes, comme le décrivent Aguilar et al<sup>148</sup>. L'utilisation d'un tampon basique pour le maintien des complexes couplé à l'utilisation de tensioactifs pour la différenciation d'espèces de Pt et de Pd en solution sont des alternatives à l'utilisation d'électrolytes où d'autres agents de complexation, et permettent non seulement de moduler le feo, mais aussi l'arrangement de paires d'ions<sup>145</sup> pour améliorer la résolution. Par ailleurs, le pH influence la mobilité des complexes<sup>143</sup>, bien qu'il joue aussi sur la valeur du feo.

### II.2.5.3. Autres complexants

Un exemple reporté dans la littérature montre l'utilisation du ligand thiocyanate pour la complexation et l'analyse des PGM<sup>149</sup>. La séparation effective des différentes espèces Pd(+II), Pt(+II) et Pt(+IV) est possible dans un électrolyte contenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> KSCN, à pH 3 (obtenu par ajout de HClO<sub>4</sub>) à 50°C, avec une tension de -10 kV. L'échantillon est préalablement traité pour la formation de complexes thiocyanato, dont les propriétés d'absorption et la stabilité sont meilleures que pour des complexes chlorés. Les limites de détections à 295 nm descendent à 0,3 ppm pour [Pd(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>] et à 2,3 ppm pour [Pt(SCN)<sub>6</sub><sup>2-</sup>].

Il est aussi possible d'employer l'EC pour l'analyse des complexes bromés de Pt et du Pd<sup>150</sup> ainsi que pour des complexes de thiourée<sup>151</sup>. En pratique, la séparation de Pt(+II) et de Pd(+II) n'est pas résolue pour les complexes de thiourée, sachant qu'il s'agit de complexes cationiques étant donné la neutralité du ligand organique et le degré d'oxydation des métaux. Pour les complexes bromés, il est indiqué que la séparation a lieu, comme pour les complexes chlorés, à pH acide (3,0), mais pour un temps d'analyse relativement long pour avoir de bonnes résolutions sur l'analyse d'un mélange de divers métaux nobles (50 min).

## II.4. Méthodes de détection des métaux précieux en solution acide

La diversité des techniques adaptées à l'analyse des métaux précieux est à la mesure de la variété de métaux, de complexes et de méthodes de lixiviation. Dans le cadre d'analyses environnementales, leur détection revêt une importance croissante et suscite aujourd'hui le développement de méthodologies adaptées, en raison d'une prolifération de matières nobles dans les éléments biologiques. Les couplages des méthodes de purification et de séparation avec des méthodes de détection ont été décrits dans la littérature. Est dressé dans cette partie un panorama de techniques employées pour la détermination des PGM et de Au dans différentes matrices, incluant des lixiviats acides.

### II.4.1. Plasma à couplage inductif (ICP)

Considérée comme une technique d'analyse élémentaire très puissante, l'ICP est employé pour la détermination à très faible concentration des métaux précieux, dans des applications environnementales et biologiques<sup>152</sup>. La technique employée ici consiste à nébuliser un échantillon liquide sous forme de plasma, constitué des atomes ionisés et excités. La détection par un spectromètre optique des rayons d'émissions dû au retour à l'état fondamental (Spectrométrie d'émission atomique, AES) de ces derniers permet leur identification (ICP-AES). Les ions peuvent aussi être bombardés vers un détecteur MS afin de déterminer leur masse atomique et les identifier (ICP-MS). Rapide à effectuer, ces deux techniques permettent d'atteindre des limites de détection sub-ppb en plus de mesurer les ratios isotopiques des espèces considérées et de pouvoir être utilisées pour la multi-détection d'éléments atomiques<sup>153</sup>. Néanmoins, elles souffrent de problèmes liés aux compositions matricielles. En effet, la présence de sels peut mener à la suppression des signaux souhaités, et la résolution s'en retrouve réduite par l'utilisation d'un simple quadripôle en ICP-MS par exemple. Parmi les interférents possibles se trouvent aussi les ions poly-atomiques, lesquels peuvent être et doivent être limités par des procédés de purification adaptés.

Certains auteurs ont déjà employé la technique d'ICP-MS pour l'analyse de D3E, et plus particulièrement de Au contenu dans des poudres issues du retraitement de ces derniers<sup>154</sup>. Différentes méthodes de lixiviation ont été appliquées, et il a ainsi été démontré la possibilité de détecter Au avec une LD de 13 pg/mL, malgré des interférences possibles avec des éléments comme l'oxyde de Ta, ou de complexes chlorés (DyCl, GdCl...). La détection de Pt est aussi mentionnée, bien que la méthode n'ait pas été validée

dans ce même article (avec une détection sub-ppm). L'utilisation de l'ICP-AES a été éprouvée pour l'analyse d'échantillons géologiques et de pots catalytiques<sup>155</sup>, avec une focalisation sur l'étude des interférents matriciels pouvant gêner la détection de Pd et de Pt, avec des limites de détections estimées de l'ordre de 10 ng/mL.

### **II.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique (AAS)**

L'AAS est employée pour l'analyse des métaux d'intérêt, particulièrement pour les PGM<sup>156</sup>. Cette technique consiste à atomiser des échantillons placés dans des tubes en graphite par utilisation d'une rampe de température jusqu'à libération des composés sous forme gazeuse (AAS électrothermale) ou par utilisation d'une flamme pour réduire les analytes sous leur forme atomique (AAS flamme). Dès lors, ces éléments peuvent absorber des radiations optiques de longueur d'onde définies, certaines étant caractéristiques d'un élément atomique particulier. Cette méthode offre habituellement des LD de l'ordre du sub-ppb dans le meilleur des cas, mais elle souffre d'une plus grande dépendance aux effets matriciels, entraînant des gammes de linéarités plus faibles (magnitude 10<sup>3</sup>) et donc de moins bonnes performances que l'ICP en termes de quantification<sup>153</sup>.

Quelques exemples illustrent l'utilisation de l'AAS pour la détermination du Pt<sup>157</sup>, du Pd<sup>158</sup> et de Au<sup>159</sup>, avec des étapes de prétraitements préalables. Par exemple, la concentration des ions Pt(+IV), Pd(+II) et Au(+III) dans des échantillons acides a été effectuée sur une résine à base de PS imprégnée d'un liquide ionique (1-hexadecyl-3-methylimidazolium Br<sup>-</sup>) afin d'éliminer des interférents matriciels<sup>158</sup>. L'échantillon est extrait de minéraux de Cu et de Fe, ceci permettant d'atteindre une LD sub-ppm et de modifier le milieu de l'échantillon pour une meilleure compatibilité avec le mode d'évaporation. L'application d'un détecteur AAS a été montrée pour l'analyse de PCBs<sup>160</sup>, avec l'analyse de lixiviats de différents composés électroniques (dissous à l'eau régale), précisant qu'il s'agit d'une technique puissante même en présence d'interférents matriciels, mais qu'elle est préférée pour la quantification d'un seul élément du fait d'un temps d'analyse long.

### **II.4.3. Voltampérométrie par adsorption**

La voltampérométrie par adsorption est utile à la détection de métaux précieux, avec des applications environnementales<sup>161</sup> ou pour le suivi clinique de traitements anti-cancéreux<sup>162</sup>. Les propriétés électrochimiques propres aux métaux étudiés sont ici employées pour assurer leur analyse sélective sur électrode de Hg. Du fait d'une surtension élevée de la réduction de l'eau sur ce métal seul, la plage de potentiel accessible pour l'analyse des métaux est plus grande que sur d'autres types d'électrodes (Pt, Au, C...). Cette méthode consiste en l'accumulation de PGM à la surface de l'électrode par adsorption suivie d'une étape de voltampérométrie différentielle à impulsion pour la mesure du courant généré par la réduction de proton. La présence de PGM adsorbés catalyse cette réduction, tandis que la technique voltampérométrique employée améliore la sensibilité par diminution du courant capacitif<sup>153,163</sup>. Les LD offertes par cette technique sont du même ordre de grandeur que pour l'ICP-MS, à savoir de l'ordre du ppb. Toutefois, l'inconvénient de cette

technique réside dans les interférents organiques, notamment aux tensioactifs<sup>152</sup> qui peuvent perturber l'interface liquide-électrode et nuire à l'adsorption des analytes cibles. La suppression de ces derniers jusqu'à une teneur en C inférieure à 0,1% est ainsi recommandée. *Cette technique n'a toutefois pas été employée pour la détermination de PGM ou de Au dans des matrices type lixiviat de PCBs.*

#### **II.4.4. Analyse par activation neutronique**

Cette technique nucléaire est utile pour l'analyse de matériaux biologiques, environnementaux<sup>164</sup> et géologiques<sup>153</sup>. Elle consiste en la détection de rayons gamma émis par les éléments d'un échantillon, émission induite par leur désintégration après irradiation en réacteur nucléaire (bombardement de neutrons). Cette technique offre des LD basses (de l'ordre du pg/g ou inférieur), mais n'est toutefois pas adaptée à une analyse en routine étant donné les instrumentations requises (comparativement à l'ICP-MS). Par ailleurs, les échantillons requièrent des étapes de prétraitements indispensables, comme le décrit un article de X. Dai et al<sup>165</sup>. Leur étude se focalise sur la détermination d'espèces rares dans un échantillon géologique dissous dans HCl, précisant que malgré un traitement avec une résine échangeuse d'anion, des perturbations demeurent dues à des interférents matriciels. *Cette technique n'a toutefois pas été employée pour la détermination de PGM ou de Au dans des matrices type lixiviat de PCBs.*

### **II.5. Analyse sur puce**

L'utilisation d'un support microfluidique (dont les avantages seront discutés en III.1.) doit associer une méthodologie de mise en œuvre compatible avec le format désiré, sans pour autant imposer de contraintes qui entraveraient l'intégration d'un tel système à un procédé industriel classique. Parmi les différentes techniques présentées, l'EC semble être la plus adéquate, notamment car elle est aujourd'hui maîtrisée au format microfluidique (appareillages adaptés, méthodologies bien définies, etc...).

## **III. DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE DE SUIVI DES PROCEDES DE RECYCLAGE**

---

En vue de l'analyse des métaux dans des solutions similaires à la composition des lixiviats par l'utilisation d'un dispositif microfluidique, il est intéressant d'explorer les diverses voies d'analyse envisageables pour une miniaturisation efficace, avec des performances suffisantes comparativement aux procédés d'analyse classique. Mais avant toute chose, il convient de définir ce qu'est la microfluidique pour mieux comprendre son intérêt, dans le cadre de cette thèse notamment.

### III.1. Introduction à la microfluidique

La microfluidique est une science émergente et novatrice. Afin de poser mes propos et d'expliquer l'intérêt de la microfluidique, je me permets de citer une définition énoncée par G.M. Whitesides dans son article « The origins and the future of microfluidics »<sup>166</sup> :

*« What is microfluidics? It is the science and technology of systems that process or manipulate small ( $10^{-9}$  to  $10^{-18}$  litres) amounts of fluids, using channels with dimensions of tens to hundreds of micrometres. »*

Située à l'interface entre la chimie, la biologie et la microélectronique, la microfluidique consiste simplement en l'utilisation de systèmes miniaturisés pour l'analyse de faibles quantités d'échantillons par le biais de microcanaux (nL). Ces analyses peuvent s'effectuer de différentes manières, et les systèmes microfluidiques peuvent contenir toutes les étapes d'un processus d'analyse classique.

Les avantages de la microfluidique sont nombreux : (i) la faible consommation d'échantillon rend plus aisée la manipulation de fluides biologiques, pour la détection de biomarqueurs caractéristiques d'une maladie par exemple ; (ii) la possibilité de réaliser des séparations résolues et de générer des signaux très sensibles de par la diversité des modes de détections proposés ; (iii) la mécanique des fluides, très différente d'une échelle macroscopique, permet un meilleur contrôle des liquides, avec des écoulements laminaires par exemple ; (iv) la dissipation de la chaleur et le contrôle des températures. Un article des Échos<sup>167</sup> rend d'ailleurs compte de l'impact de la microfluidique, expliquant qu'il s'agit d'un outil majeur dans le développement de la recherche biologique et sanitaire (avec de forts progrès dans le domaine de la génomique).

Cette thèse s'engage à proposer un dispositif miniaturisé pour l'analyse des métaux précieux. L'avantage d'un tel dispositif est sa potentielle intégration au sein d'un processus de recyclage industriel du fait d'une taille réduite et d'une grande adaptabilité, le système étant entièrement personnalisable. Mais en plus de proposer le développement d'un outil analytique, nous avons cherché à créer un dispositif dédié à la récupération des métaux précieux issus du processus de retraitement des D3E. Il peut être difficile d'imaginer comment un dispositif miniaturisé peut permettre une telle charge de travail ; car le traitement de plusieurs milliers de litre de solution par une puce traitant des volumes inférieurs au  $\mu\text{L}$  n'est pas intuitif. Néanmoins, plusieurs arguments viennent appuyer cette proposition : (i) la gestion des flux en système microfluidique peut amener, après optimisation, à une meilleure efficacité de traitement qu'à des échelles classiques. Il existe aujourd'hui des procédés industriels faisant appel à des microréacteurs, pour la synthèse de pigments<sup>168</sup> par exemple, qui affichent de meilleures performances qu'un procédé classique. (ii) Un autre argument en faveur d'un procédé continu faisant appel à la microfluidique réside dans une meilleure gestion des flux de chaleurs, permettant de mieux traiter les réactivités habituellement trop fortes (comme une synthèse organique exothermique). (iii) Des économies d'énergies peuvent être réalisées, ce qui s'inscrit dans un processus de

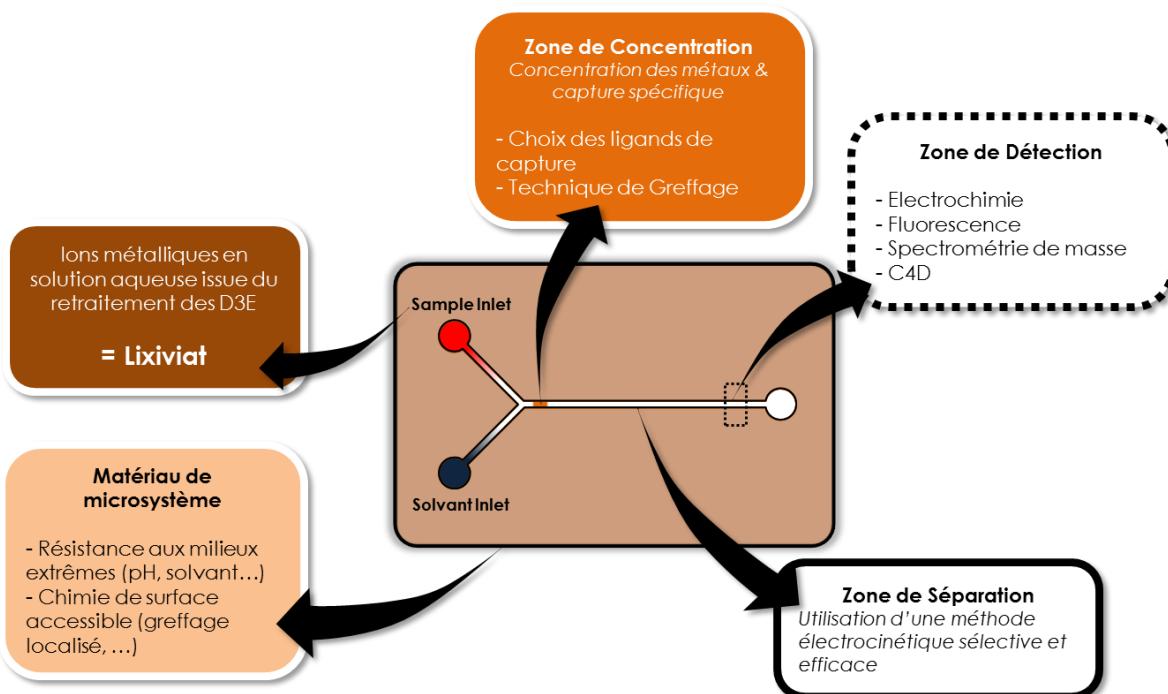
développement durable propre aux problématiques actuelles. Enfin, (iv) le faible coût des puces – ou microréacteurs – permet leur multiplication et leur parallélisation, induisant un volume de traitement d'échantillon élevé et suffisamment compétitif par rapport aux procédés industriels.

Ainsi, la possibilité de créer un support d'analyse de taille réduite possédant les performances analytiques d'un système classique rend intéressante son utilisation, même à l'échelle industrielle.

Dans cette optique, nous proposons donc de créer un système microfluidique (ou laboratoire sur puce) capable d'analyser la contenance en métaux précieux dans des lixiviats issus du traitement hydrométallurgique des PCBs, mais aussi de les recycler.

### III.2. Architecture du système microfluidique

Le laboratoire sur puce doit être structuré de telle sorte que différentes étapes d'une analyse soient possibles, à savoir la purification de l'échantillon, la séparation des analytes et leur détection. Sont décrits dans cette partie les différents éléments constituant une puce pour l'analyse, regroupés en Figure 15. Tous les points figurant sur cette dernière ne seront pas discutés dans cette partie.



*Figure 15 – Architecture du système microfluidique destiné à l'analyse et au recyclage des métaux stratégiques dans les D3E.*

#### III.1.1. Zone de concentration

Le système microfluidique peut être pourvu en premier lieu d'une zone de concentration qui permet, après passage d'une quantité connue d'échantillon, de retenir avec la meilleure sélectivité possible les

analytes ciblés. Les PCBs contenant de faibles traces en métaux d'intérêt (seulement 0.013 % en masse de Pd, moins de 0.010% en masse de Pt selon les calculs moyens), les procédés de lixiviation acides ne permettent pas d'obtenir des concentrations élevées en métaux (généralement de l'ordre du  $\mu\text{g/mL}$ ). Des teneurs de cet ordre seront difficilement détectables et quantifiables par des détecteurs classiques de circuits microfluidiques (tels qu'un détecteur UV-visible ou un détecteur de conductivité). La concentration des analytes au sein d'un circuit microfluidique peut permettre d'abaisser la LD du dispositif.

La zone de concentration doit contenir un ligand capable de retenir sélectivement et avec la meilleure efficacité d'extraction un métal donné, mais doit aussi être compatible avec une méthode d'élution rapide et efficace pour éviter des pertes de performances d'un point de vue analytique.

### **III.1.2. Zone de séparation**

Un relargage instantané est nécessaire pour maintenir la zone de concentration et focaliser les analytes durant l'étape de séparation. Toutefois, si la zone de concentration n'est pas assez sélective pour ne retenir qu'un et un seul métal, il convient d'opérer une séparation des analytes ainsi retenus. Dans le cas des métaux précieux, comme il s'agit d'ions en solutions acides, on peut considérer une séparation électrocinétique qui reposera sur les différences de mobilité des ions en solution, sous forme libre ou complexée. Le choix de l'électrolyte support de la séparation électrophorétique sera d'autant plus important que des paramètres comme le pH, la force ionique, etc... détermineront l'efficacité de la séparation, qui est optimisée en fonction du comportement des ions vis-à-vis de ces conditions opératoires. D'autres méthodes de séparation existent et seront discutés en III.4.

### **III.1.3. Zone de détection**

La dernière étape (provisoire) d'un dispositif microfluidique contient la zone de détection ; le mode choisi est fonction de la forme des analytes en solution, de leur teneur ainsi que de la compatibilité avec le milieu. Si ce dernier demeure trop acide, un détecteur ampérométrique risque de s'altérer avec le temps en raison d'une dissolution possible des matériaux d'électrode. Des méthodes fluorimétriques risquent d'être difficiles à coupler en raison des conditions particulières d'analyse (risque d'auto-fluorescence de la puce) et des analytes ciblés. Un mode de détection indirect est aussi envisageable si les conditions sont favorables à la disparition d'un signal lors du passage des ions. Quant à un couplage avec la MS, celui-ci ne permettra pas le recyclage des métaux suite à leur analyse, et ne rentre pas dans le cahier des charges jusqu'à présent. Par ailleurs, le mode de détection doit rendre compte de l'aspect pratique du dispositif et de sa faisabilité dans l'industrie, c'est pourquoi des petits dispositifs sont préférés à des appareils de mesure spectroscopique comme la MS.

### III.3. Matériaux de fabrication

Le choix du matériau de fabrication du système d'analyse sera déterminant pour la mise au point des différentes zones définies en III.2. La zone de concentration devra être greffée en surface, ou retenue par des restricteurs physiques au design spécifique ; la zone de séparation, consistant en une séparation électrocinétique, restreint le choix à des matériaux isolants, tandis que le mode de détection conditionne le matériau à être transparent ou non dans un domaine de longueur d'onde spécifique (pour la détection de fluorescence, le matériau doit être le plus transparent possible dans le visible par exemple). Par ailleurs, il est envisagé de pouvoir fabriquer le système au laboratoire, afin de pouvoir choisir une architecture particulière. C'est pourquoi la sélection du matériau se fera au dépend des propriétés des matériaux et de leur mode d'utilisation (fabrication, compatibilité...). L'intérêt d'avoir un matériau facile d'utilisation est de pouvoir fabriquer des puces à moindre coût et d'appliquer une méthode de fabrication robuste pour générer un panel de puces identiques qui serviront de support pour des applications analytiques.

Ci-dessous est donc présenté un panorama des matériaux de microfabrication usuels, avec des indications quant à leurs propriétés physico-chimiques et leurs méthodes de microfabrication.

#### III.3.1. Les matériaux inorganiques : Silicium et verre

Historiquement, il s'agit des premiers matériaux à avoir été utilisés en micro-fabrication<sup>169</sup>. L'une des raisons expliquant l'utilisation du silicium (Si) est son utilisation en tant que semi-conducteur, où les techniques de photolithographie ont trouvé des applications en microélectroniques<sup>166</sup>. Le Si néanmoins a largement été surpassé par le verre et les polymères en raison de son coût et de ses inconvénients, notamment concernant ses propriétés conductrices et son opacité. Le Si et le verre possèdent toutefois quelques similitudes, comme leur surface qui possède des groupements silanol conférant aux deux matériaux des propriétés d'adsorption et des possibilités de greffage similaires. La surface du verre peut être utilisée de différentes manières, pour des approches diverses et des applications variées. Il est possible de modifier cette dernière avec des groupements vinyles, afin de supporter la photo-polymérisation localisée d'un mélange de monomères et d'un initiateur générant l'apparition d'un monolithe qui sera retenu aux parois du canal par des liaisons covalentes<sup>170</sup>. Il est aussi possible de silaniser la surface avec des molécules telles que des silanes fonctionnalisées par des groupements amines ou époxy, permettant le greffage d'autres fonctions chimiques, voir même de films de polymère<sup>171</sup>. Ces derniers serviront à greffer de manière localisée des protéines ou d'autres molécules d'intérêt par utilisation de masque. Il est aussi possible de silaniser la surface du Si, selon des procédés similaires<sup>172</sup>.

Étant donné la nature et les propriétés physiques des matériaux cités, tous deux vont être utilisés comme système microfluidique après traitements chimiques ou physiques préalables de différentes natures pour former des microcanaux : la gravure sèche (Dry Etching) ou la gravure humide (Wet Etching)<sup>173</sup>. La

première consiste en l'utilisation de LASER ou de plasma pour creuser sur des zones distinctes le verre ou la silice, sans employer de solvants. Quant à la seconde, il s'agit de l'utilisation de solvants parfois agressifs (acide fluorhydrique notamment) pour dissoudre en solution des zones exposées du verre ou du substrat de Si. Quelle que soit la méthode choisie, elle ne sera pas évidente à mettre en œuvre étant donné les moyens technologiques (LASER, etc...) et techniques (protection aux acides forts, etc...) indispensables. L'une ou l'autre ne permet pas d'obtenir des canaux aux profils similaires, c'est pourquoi les deux techniques de gravure se démarquent l'une de l'autre. La fermeture des systèmes en verre peut se faire par liaison directe, avec activation de la surface à l'aide de procédés plasma ou traitement chimique, même si la force des liaisons sera moindre que par fusion, procédé qui demande de chauffer le substrat à 650°C afin de lier deux couches de verre (pyrex) ensemble<sup>173</sup>. Deux couches de verres peuvent aussi être liées par un adhésif, qui peut être un matériau de fabrication sous forme de polymère comme le SU-8, qui sera présenté plus loin. L'intérêt de ces systèmes hybrides réside en partie dans la propriété des polymères à adopter la topologie des surfaces pour des applications particulières. Une dernière méthode de liaison<sup>174</sup>, utilisée notamment pour des systèmes hybrides Si-verre, est aussi connue pour être bien adaptée à ce type de matériaux. Les deux substrats sont placés sous pression et sous tension telle que les ions sodium composant le verre migrent pour former des liaisons chimiques irréversibles par de fortes interactions électrostatiques avec le second substrat<sup>173</sup>. Il faut savoir que le verre et le Si résistent très bien à la plupart des solvants organiques ainsi qu'aux acides, les méthodologies de microfabrication sont donc sensiblement différentes de ce qui peut être appliqué à d'autres matériaux.

Le verre toutefois est relativement bien représenté aujourd'hui étant donné qu'il est aussi utilisé en EC, ce qui signifie qu'il est tout à fait envisageable d'exporter une méthode d'EC classique sur un système microfluidique en verre, ce qui a d'ailleurs déjà été démontré par le passé et est, encore aujourd'hui, l'un des principaux modes de séparation en microfluidique. Diverses applications existent aussi, le verre pouvant servir de support pour la séparation de peptide ainsi qu'à générer un électrospray<sup>175</sup>, exemple qui montre qu'un laboratoire sur puce peut aussi servir d'interface pour la compatibilité avec la MS. Un autre exemple<sup>176</sup> propose la séparation de molécules d'acides désoxyribonucléiques (ADN) de différentes tailles par électrophorèse sur gel dans un microsystème conçu par Wet Etching dans du verre borosilicaté, avec un mode de détection fluorimétrique (Figure 16). La séparation rapide de brins d'ADN (qui diffèrent par le nombre de bases les constituants) suggère que, en plus d'avoir une puce réutilisable, le format microfluidique trouve des applications intéressantes en biologie, notamment en raison des volumes d'échantillons requis, souvent minimes (du nL au µL).

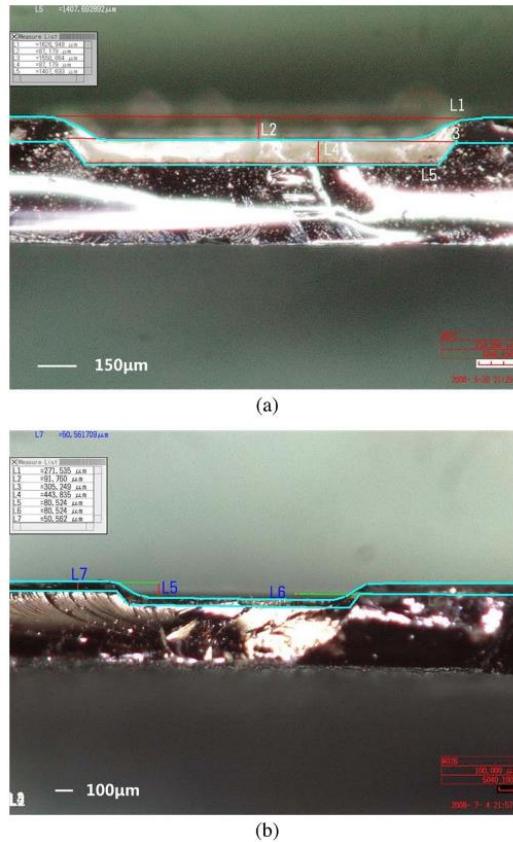


Figure 16 - Micrographie du profil de cavités de verre de Pyrex 7740 (a) 100 μm et (b) 50 μm. Adapté de [174]

Tableau 10 – Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux inorganiques

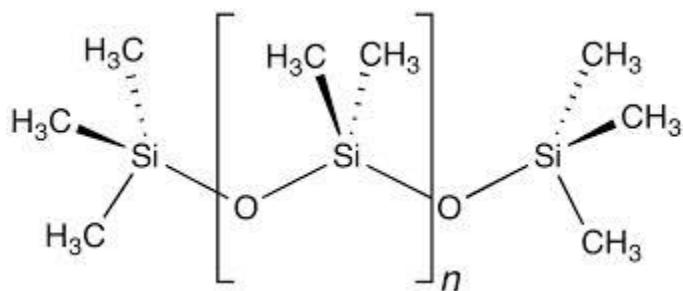
	Commentaires	Méthode de Modelage	Groupements de surface	Fonctionnalisation	Fermeture des puces	Ref.
Silicium	Opaque	Dry Etching	Si	Silanisation <sup>172</sup>	Adhésifs	173
	Conducteur	Wet Etching	Si-OH		Liaison anodique <sup>174</sup>	
Verre	Résistant à la plupart des solvants / milieux aquueux (excepté bases fortes)	Dry Etching			Traitement Plasma	173
	Bonne transparence UV/Visible	Wet Etching <sup>175,176</sup>	Si-OH	Silanisation <sup>171</sup>	Fusion thermale	
	Isolant				Adhésif	

### III.3.2. Les élastomères

Les élastomères sont une classe de polymères réticulés qui possèdent des propriétés élastiques qui les rendent déformables sans rupture sur une large gamme de pression appliquée. Certains de ces polymères sont plus rigides que d'autres, et possèdent des propriétés distinctes.

#### III.3.2.1. Polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le PDMS est sans conteste le matériau de microfabrication le plus employé aujourd’hui, étant donné son coût accessible et trouvant un grand nombre d’applications possibles, notamment en étude biologique. La chimie de surface du PDMS étant essentiellement constituée de fonction silanol (comme pour le verre, voir Figure 17), modifier cette dernière emprunte des voies similaires.



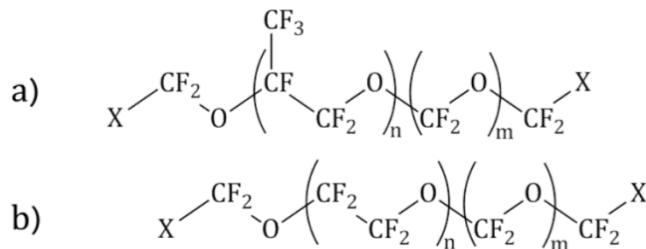
**Figure 17 – Structure chimique du PDMS**

En effet, en raison de son hydrophobicité, certains phénomènes d’adsorption non spécifiques de molécules biologiques peuvent grandement interférer, d'où l'intérêt d'une fonctionnalisation<sup>177</sup>. Perméable au gaz, il est compatible avec la culture cellulaire, plus simple à effectuer qu'avec des matériaux non poreux<sup>178</sup>. C'est une matière relativement hydrophobe, mais il est possible d'effectuer un traitement de surface pour modifier ce paramètre physico-chimique. Toutefois, la porosité du matériau – et indirectement sa rugosité – entraîne des phénomènes d’adsorption qui peuvent engendrer des problèmes lors des mesures, et un changement de la chimie de surface, comme le verre<sup>169,179</sup>. De plus, ce matériau ne résiste pas à certains solvants organiques. Transparent jusqu'à 280 nm, ce matériau favorise les modes de détection optique.

Son procédé de microfabrication est aujourd’hui rendu simple par la diversité des techniques qui lui sont dédiées, à l'aide de moules fabriqués à base de polymère par procédé photo-lithographique (exposition aux UV, procédé décrit en III.3.4.) par exemple. Il est par ailleurs facile de clore les canaux sur une plaque de PDMS ou de Verre, car un simple traitement plasma à l'oxygène à pression atmosphérique génère des radicaux en surface qui, lorsqu'ils se combinent à une autre surface activée par le même procédé, se recombinent et donnent des liaisons covalentes et donc des systèmes clos.

### III.3.2.2. Perfluoropolyether (PFPE)

Aussi surnommé « Teflon liquide », le PFPE possède la propriété, contrairement au PDMS, de résister aux solvants organiques. Sa surface fluorocarbonée est majoritairement constituée de fonctions  $-CF_2O$ ,  $-C_2F_4O$  et  $-C_3F_6O$  (Figure 18).



**Figure 18 – Structure chimique du PFPE (a) ramifié et (b) linéaire. Adapté de [180]**

Il possède des propriétés élastiques similaires à celles du PDMS<sup>181</sup>, mais contrairement à ce dernier, ne durcit pas en chauffant mais par exposition UV. Matériau transparent, il absorbe cependant dans l'UV lointain et limite donc la détection optique à des mesures de fluorescences pour des longueurs d'onde d'absorption et d'émission supérieures à 350 nm.

Du fait de la nature de la surface, le matériau est relativement inerte et résiste aux agressions chimiques, ce qui peut aussi devenir un inconvénient car elle limite les possibilités de modification de sa surface. Il est toutefois possible de modifier cette dernière par ajout de monomères acryliques lors de la formulation du polymère<sup>183</sup>, mais aucune fonctionnalisation en système microfluidique n'a été démontrée à notre connaissance. Le PFPE est envisageable comme substituant au PDMS, notamment car il est préparé de manière similaire (soft lithographie) et parce qu'il possède d'autres propriétés communes, telle que sa porosité

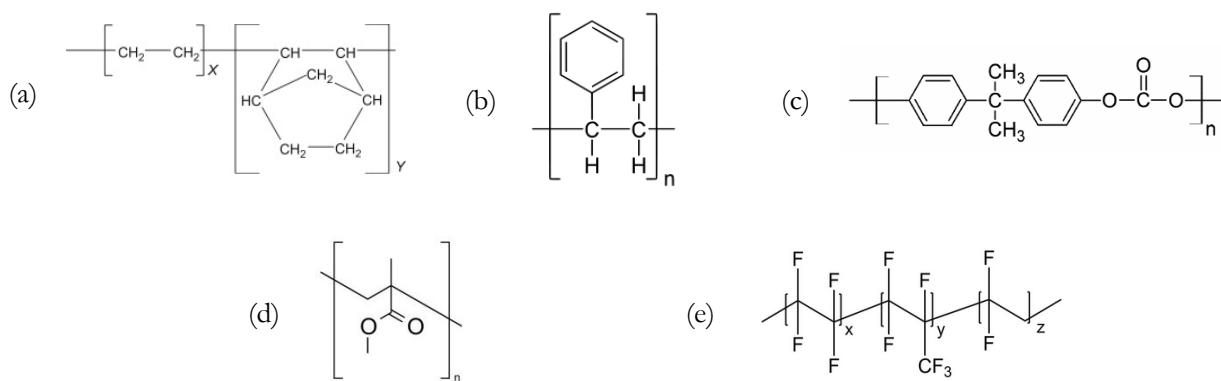
**Tableau 11 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux élastomères**

	Commentaires	Méthode de Modelage	Groupements de surface	Fonctionnalisation	Fermeture des puces	Ref.
PDMS	Pas résistant aux acides et bases concentrées, ni aux solvants hydrocarbonés Bonne transparence UV/Visible Durcit au chauffage (en présence d'un réticulant adapté) Compatibilité biologique (poreux)			Silanisation <sup>177</sup>	Traitement plasma Adhésif (PDMS)	169,179,182
PFPE	Bonne résistance aux solvants et aux acides/bases Transparent dans le visible et l'UV proche (> 350nm) Durcit aux UV	Soft Lithographie	Si-OH		* Adhésif Réticulation partielle	169

au dioxygène de l'air<sup>184</sup>. La fermeture du système peut être assurée par utilisation d'un adhésif (similairement aux systèmes en verre) ou par procédé de réticulations partielles successives aux UV<sup>185</sup>.

### III.3.3. Les thermoplastiques

Ces plastiques sont des matières pouvant être déformées par simple chauffage, dépendant de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau considéré<sup>186</sup>. De nombreux polymères sont des thermoplastiques (PS, Polycarbonate PC, Polyméthacrylate de méthyl PMMA,... voir structures en Figure 19), dont certains sont très employés dans la vie quotidienne.



**Figure 19 – Structures chimique du (a) Copolymère d'oléfine cyclique, (b) PS, (c) PC, (d) PMMA et (e) Dynéon THV**

#### III.3.3.1. Copolymère d'Oléfine Cyclique (COC)

Le COC est un thermoplastique rigide dont la structure chimique est à base de chaînes de copolymères composées soit d'éthylène polymérisé, soit de norbornène polymérisé. Différents types de COC existent, dont les propriétés dépendent de la proportion en chacun des monomères, mais aussi du taux de réticulation et de la taille des blocs du copolymère. Hydrophobe, sa surface peut être modifiée par utilisation de divers plasmas afin de générer une surface plus hydrophile, pouvant s'avérer utile pour l'utilisation d'une puce microfluidique pour une séparation électrophorétique en milieu aqueux. Le COC est transparent dans l'UV jusqu'à 350 nm<sup>169</sup>, ce qui en fait un matériau compatible avec la détection fluorimétrique pour une gamme de longueur d'onde d'absorption et d'émission restreinte.

Un exemple de procédé de fonctionnalisation par Y. Ladner et al.<sup>187</sup> montre la possibilité de modifier la surface d'un matériau COC avec un plasma composé de 1-bromopropane pour générer un dépôt bromé, dont la stabilité a été montrée sur plus de 7 jours dans des conditions normales de pression et de température. L'intérêt du dépôt est d'être modifiable *via* chimie « click », par simple immersion d'une plaque de COC modifiée dans une solution contenant de l'azoture de sodium  $\text{NaN}_3$ , elle-même fonctionnalisable par réaction CuAAC (méthode similaire à la méthode décrite pour le Dyneon THV).

F. Brisset et al.<sup>188</sup> proposent une alternative à l'utilisation du plasma en employant des sels d'aryldiazonium en milieu acide et en présence d'un agent réducteur sous exposition UV, ce qui a permis d'obtenir des couches liées de manière covalente à la surface du matériau COC ainsi qu'une stabilité dans le temps (plusieurs semaines), l'utilité du procédé venant de la possibilité de choisir le sel de départ, pouvant contenir différentes fonctions chimiques qui serviront à greffer, par exemple, des sondes d'analyse moléculaires.

Il est possible de fermer des systèmes microfluidiques en COC par fusion thermale<sup>189</sup>, procédé qui consiste à chauffer un substrat au-dessus de sa  $T_g$  tout en appliquant une pression pour assurer un contact suffisant et une interénétration des différentes couches de polymère. Un second exemple de liaison entre deux plaques de COC<sup>190</sup> montre l'intérêt d'un traitement plasma pour activer la surface du matériau (en rendant plus hydrophile) avant fusion sous pression à température ambiante. Par ailleurs, de manière générale, le COC résiste aux acides et aux bases ce qui en fait un matériau d'intérêt pour des applications où interviennent des solvants organiques et/ou corrosifs.

### ***III.3.3.2. Polystyrène***

Le PS est constitué d'une succession de monomère styrénique. Sa surface est donc globalement hydrophobe et constituée de cycles aromatiques. Transparent jusqu'à 300 nm<sup>169</sup>, c'est un matériau compatible avec des modes de détection optiques classiques, même si la détection UV se limite aux longueurs d'onde de l'UV proche. Sa  $T_g$  avoisinant 100°C, il est possible d'employer l'estampage à chaud (hot-embossing) comme technique de préparation, comme présenté par E.W. Young et al<sup>191</sup> pour réaliser des systèmes dédiés à la culture cellulaire. Le hot-embossing consiste à chauffer le PS au-dessus de sa température de  $T_g$  afin de le rendre visqueux et, par le biais d'un moule (métal ou autre matière rigide), d'imprimer un motif par estampage. La température est ensuite diminuée pour repasser en-dessous de la  $T_g$  du polymère, dont les motifs imprimés sont alors figés. Comme certains thermoplastiques, le PS n'est pas résistant aux solvants organiques tels que l'acétone ou le toluène.

### ***III.3.3.3. Polycarbonate***

Le PC est créé à partir d'un monomère peu usuel, le Bisphénol A, et de sa polycondensation sur des carbonates ou des phosgènes. *Le Bisphénol A est un perturbateur endocrinien utilisé comme plastifiant, notamment dans les biberons, avant de mettre en avant sa dangerosité auprès des nourrissons et de l'interdire dans les emballages alimentaires depuis 2012*<sup>192</sup>. A notre connaissance, aucune fonctionnalisation en microsystème n'a été effectuée. Peu transparent dans l'UV, les détections optiques fluorescentes peuvent néanmoins être employées (fonction du fluorophore choisi et de la gamme de longueur d'onde d'absorption/émission). Sa  $T_g$  s'élevant à 145°C<sup>169</sup>, il est possible d'effectuer du hot-embossing pour créer une puce microfluidique,似ilairement au COC, ainsi que sa

fermeture (avec traitement plasma préalable<sup>193</sup>). Comme le PS, c'est un matériau qui ne résiste pas aux solvants organiques, particulièrement sensible aux cétones.

Une étude a montré qu'il était possible d'effectuer une séparation électrophorétique sur gel dans un microsystème avec rampe de température pour une analyse de mutations sur des séquences d'ADN après avoir travaillé les matériaux par hot-embossing<sup>194</sup>.

#### ***III.3.3.4. Polyméthacrylate de méthyl***

Le PMMA (plus connu sous le nom de plexiglas) est un polymère employé pour la fabrication de systèmes microfluidiques dédiés à une large diversité d'applications. Constitué de fonctions méthacrylate, il s'agit d'un matériau plastique peu hydrophobe<sup>195</sup>. Il présente une transparence optique jusque 340 nm<sup>169</sup>, ce qui limite son utilisation pour une détection optique. Aucune fonctionnalisation en microsystème n'a été effectuée à notre connaissance. Comme la plupart des thermoplastiques, il peut être travaillé par hot-embossing<sup>196</sup> du fait d'une  $T_v$  relativement basse ( $<150^\circ\text{C}$ ). Mais la fermeture des microcanaux n'est pas aussi aisée qu'avec des matières comme le PDMS ou des thermodurcissants. Des méthodes ont été développées pour le collage de deux plaques de thermoplastiques mais le problème majeur vient de la déformation possible des microcanaux exposés, par exemple, à des procédés de fusion thermale. C'est à l'heure actuelle l'un des principaux sujets d'étude pour ces matériaux en microfluidique<sup>197,198</sup>. De plus, le PMMA ne résiste pas ou peu aux cétones et aux alcools.

#### ***III.3.3.5. Dyneon THV***

Le Dyneon THV, semblable au téflon, est aujourd'hui envisagé comme matériau de microfabrication. La surface étant constituée de fonctions  $\text{CF}_x$  ( $x = 2, 3$ ), c'est un matériau hydrophobe qui, comme le PFPE, requiert des techniques de fonctionnalisation spécifiques. Différentes techniques de modification de surface ont été développées sur ce matériau. Une première<sup>199</sup> par bromination plasma, laquelle est suivie d'une greffe par chimie « click » d'un agent fluorophore par réaction de cyclisation azoté-alkyne catalysée au Cu. Une seconde méthode<sup>200</sup>, localisée cette fois, permet d'accéder à cette même chimie « click » par carbonisation électrochimique localisée, à l'aide d'une pointe (microélectrode) de microscopie électrochimique à balayage. L'utilisation de cette pointe permet de générer des zones parfaitement définies, d'où la possibilité de positionner d'éventuels ligands d'intérêt analytique. Le Dyneon THV possède une bonne transparence optique ( $> 300 \text{ nm}$ ). Du fait d'une  $T_v$  de  $165^\circ\text{C}$ , il est possible d'utiliser des procédés de fabrication similaires au COC pour la conception de puces microfluidiques. De plus, c'est un matériau très résistant aux milieux organiques et corrosifs.

Il a été montré la possibilité d'appliquer une séparation électrophorétique pour l'analyse de protéines et la séparation en milieu non aqueux de molécules hydrophobes<sup>201</sup>. Begolo et al.<sup>202</sup> décrivent un procédé de fabrication de système pour la génération de gouttes. L'utilisation d'un moule en PDMS permet

l'obtention aisée d'une plaque de Dyneon sculptée, la fermeture du système étant faisable par dépôt d'un mélange du polymère dans de l'acétone sur un substrat plat de Dyneon, superposé aux canaux et sous pression de 2 MPa à 120°C.

**Tableau 12 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux thermoplastiques**

	Commentaires	Méthode de Modelage	Groupements de surface	Fonctionnalisation	Fermeture des puces	Ref.
COC	Bonne résistance aux acides et bases $T_v = 70\text{--}150^\circ\text{C}$ Transparent dans le visible et l'UV proche ( $> 360\text{nm}$ ) Diversité des COC disponibles	Hot-embossing	Oléfine cyclique	Plasma (bromé) + Chimie “click” (CuAAC) <sup>187</sup> Réduction chimique en présence de sels d'Aryldiazonium <sup>188</sup>	Fusion thermale <sup>189</sup> Traitement plasma <sup>190</sup>	169,182
PS	Pas résistant à certains solvants organiques $T_v = 100^\circ\text{C}$ Transparent dans le visible et l'UV proche	Hot-embossing <sup>191</sup>	Styrène	*	Fusion thermale	169
PC	Pas résistant aux solvants hydrocarbonés, cétones et bases fortes $T_v = 145^\circ\text{C}$	Hot-embossing <sup>193,194</sup>	Phényl Carbonate	*	Fusion thermale - avec activation au plasma <sup>193</sup> - avec fonctionnalisation préalable <sup>203</sup>	169
PMMA	Pas résistant aux alcools, acétone $T_v = 110^\circ\text{C}$ Transparent dans le visible et PUV proche ( $> 340\text{nm}$ )	Hot-embossing <sup>196</sup>	Acrylate	*	Fusion thermale <sup>198</sup>	169
Dyneon THV	Pas résistant aux aldéhydes et cétones $T_v > 100^\circ\text{C}$	Hot-embossing <sup>202</sup>	Fluorocarbone	Plasma (bromé) + Chimie “click” (CuAAC) <sup>199</sup> Carbonisation électrochimique localisée + Chimie “click” (CuAAC) <sup>200</sup>	Fusion thermale avec Dyneon en solution <sup>202</sup>	169

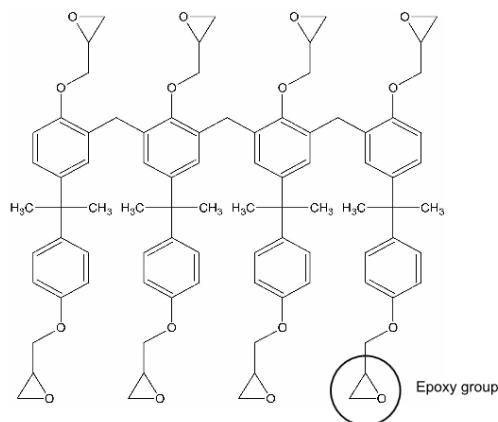
### III.3.4. Les thermodurcissants

Contrairement aux thermoplastiques, les matériaux thermodurcissants sont durcis de manière irréversible ; ils ne peuvent pas être travaillés par hot embossing après formation.

#### III.3.4.1. SU-8

Le SU-8 est un polymère à base époxy dont la structure chimique est indiquée sur la Figure 20 ci-dessous. Il est employé comme résine photosensible pour la fabrication de moule pour travailler le PDMS.

Disponible commercialement, il est constitué de la molécule de SU-8 (dérivé du bisphénol A), de cyclopentanone (dont le pourcentage défini la viscosité du milieu, et indirectement l'épaisseur des puces) et d'un photoinitiateur réagissant à 365 nm. Il s'agit initialement d'un adhésif employé pour la fixation quasi-irréversible de composés en microélectronique notamment.

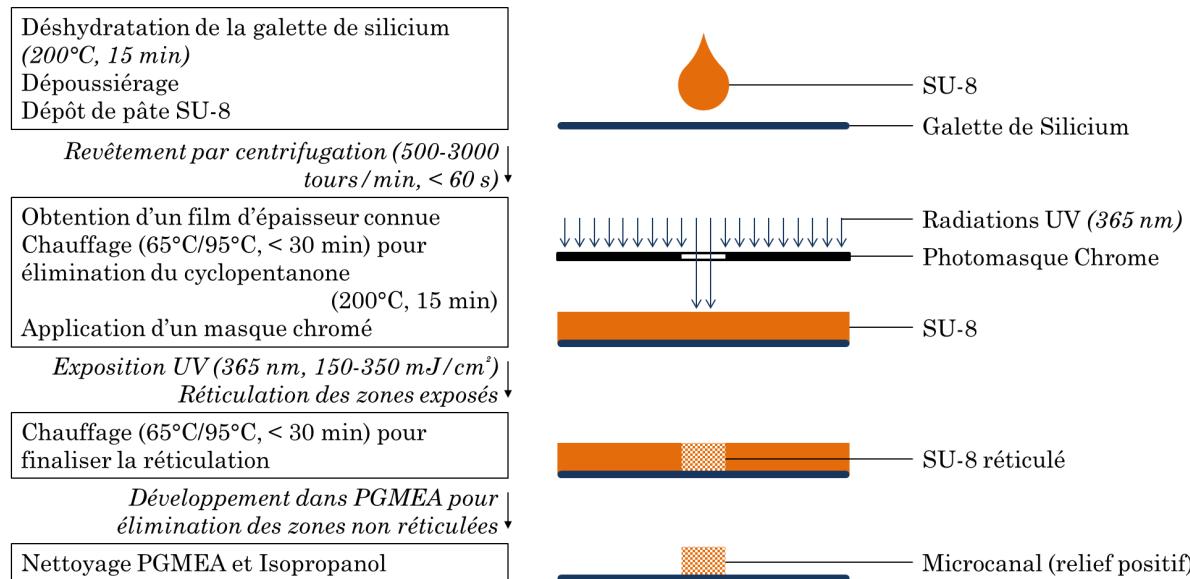


**Figure 20 – Structure chimique d'une chaîne de SU-8. Adapté de [204]**

Très hydrophobe, le SU-8 peut toutefois être fonctionnalisé afin d'améliorer la mouillabilité du matériau, mais aussi pour le greffage d'espèces biologiques par exemple<sup>205</sup>. La fonctionnalisation du SU-8 est aussi rendue possible par silanisation de la surface<sup>206</sup>. Un traitement préalable est nécessaire avec une solution de Chrome etchant CE 8002-A, avant d'incuber la surface à fonctionnaliser dans une solution de toluène contenant de l'aminopropyltriethoxysilane, précurseur de silanisation. En raison de sa composition, le SU-8 est toutefois opaque aux UV (<360 nm) ce qui limite les applications optiques, et notamment la détection par fluorescence, en raison aussi d'une autofluorescence élevée, limitant son usage à des fluorochromes rouges<sup>207</sup>.

La microfabrication de ce polymère se fait par procédé photolithographique classique, avec utilisation d'un masque contenant le design de la puce et une lampe UV (365nm) pour le durcissement du polymère. Parfois employé en couplage avec d'autres matériaux pour la conception de systèmes hybrides, il est aussi possible de l'employer pour créer des microsystèmes avec des canaux entièrement constitués de ce polymère<sup>208</sup> (fond des canaux, parois et capot de fermeture).

Les étapes de photolithographie classique sont décrites dans la Figure 21 ci-dessous. Cette séquence illustre plus particulièrement la fabrication de contre-moule de SU-8 sur galette de Si pour la fabrication de moule PDMS, et décrit en détail les phénomènes permettant la fixation de l'adhésif.



**Figure 21 –Schéma du procédé de fabrication d'un contre-moule de SU-8 sur substrat de Si par procédé photolithographique.**

### III.3.4.2. Norland Optical Adhesive (NOA)

Les adhésifs optiques NOA sont les représentants d'une famille de colle durcissant sous l'action des UV, et permettant de fixer différents matériaux en fonction de sa composition. Constituées de résines à base de thiolène dont la composition exacte n'est pas connue<sup>209</sup>, certaines de ces colles ont été utilisées pour la conception de différents systèmes microfluidiques. Il est d'ailleurs tout à fait envisageable de créer des systèmes hybrides entre la NOA et le verre, puisqu'ils ont pour certains des capacités adhésives sur ce matériaux<sup>212</sup>. Il est possible de moduler la surface du matériau par traitement plasma pour augmenter l'hydrophobicité<sup>213</sup>. Il est aussi possible de silaniser la surface par le biais d'un procédé similaire à la fonctionnalisation du verre et du Si, laissant imaginer la présence de fonctions -OH en surface de la colle. A noter que la NOA possède une certaine transparence optique dans le visible et dans l'UV proche uniquement.

La procédure généralement employée pour former les microcanaux comprend l'utilisation d'un moule de PDMS (dans lequel est imprimé le motif)<sup>210-216</sup> ou d'un substrat de PDMS (si utilisation d'un photomasque)<sup>217,218</sup>, lui-même fabriqué par le biais de procédés photolithographiques. Ce polymère étant poreux, l'oxygène de l'air peut agir à l'interface entre le PDMS et la NOA, ce qui a pour effet d'inhiber la polymérisation radicalaire initiée par l'exposition UV sur une fine couche de colle qui demeure liquide à l'interface avec le moule PDMS. La matrice peut donc être décollée du NOA après réticulation, puis nettoyée avec de l'acétone et de l'éthanol pour réemployer le moule par la suite<sup>215</sup>. L'utilisation du PDMS comme moule est très attractive, notamment car le PDMS est un polymère bon marché et sans déformations notables

après chaque utilisation<sup>219</sup>. La fermeture des systèmes peut se faire avec une autre lame (verre ou NOA) puis, après pression, avec fin de réticulation aux UV.

Un exemple de micro-fabrication<sup>213</sup> montre l'hybridation possible du NOA (n°81) avec le verre, pour la fabrication de systèmes dédiées à des applications biologiques. Le passage par un traitement plasma permet d'augmenter l'hydrophilie de la surface. Gu et al.<sup>214</sup> ont effectué une modification chimique par silanisation (avec du 1H, 1H ,2H ,2H perfluorodecyltrichlorosilane), les parois du NOA étant alors plus hydrophobes. Toutefois, il est précisé dans ce même article qu'aucun traitement plasma préalable du NOA n'est nécessaire pour observer la silanisation, et qu'il serait même désavantageux, contrairement aux matériaux de fabrication inorganique.

D'après le fabriquant, les colles NOA résistent très bien aux acides (organiques et inorganiques) et à la plupart des solvants organiques, hormis les cétones, ce qui les rends adaptés à des applications d'extraction liquide-liquide<sup>220</sup>. Par ailleurs, une dissolution peut être observée en présence d'un milieu très basique (10% soude).

**Tableau 13 - Résumé des méthodes de modelage, de fonctionnalisation et de fermeture de puces en matériaux thermodurcissants**

	Commentaires	Méthode de Modelage	Groupements de surface	Fonctionnalisation	Fermeture des puces	Ref.
NOA <sup>8</sup>	Résistant à la plupart des solvants / milieux aqueux  Transparent dans le visible et l'UV proche (> 360nm)  Durcit aux UV	Structuration par exposition UV <sup>208</sup>	Epoxy Phénol	Silanisation <sup>206</sup>	Exposition UV	169,179
NOA <sup>11</sup>	Transparent dans le visible et l'UV proche  Durcit aux UV	Structuration par exposition UV <sup>213</sup>	Thiol/ène	Silanisation <sup>214</sup>	Exposition UV	-

### II.3.5 – Le papier

Le papier est un matériau bon marché constitué de fibres de cellulose, et donc très poreux<sup>169,179</sup>. Ces différentes propriétés en font un matériau de choix pour la conception de systèmes qui, contrairement aux autres matériaux, ne nécessitent pas de canaux fermés. Seule l'impression de motifs à l'aide d'encre hydrophobes permet de guider les molécules, qui migrent par capillarité grâce à la structure du papier. Une revue de D. M. Cate & al<sup>221</sup> met en avant la diversité des techniques d'impression et d'utilisation de ce genre de dispositif. La modification de la surface est aussi possible, et des détections optiques sont généralement employées étant donné la couleur blanche du papier.

### III.4. Techniques de séparation en microfluidique

Les systèmes microfluidiques possèdent autant d'architectures qu'il y a de recherches sur leur potentiel d'utilisation. Systèmes en croix, en Y, en T, à spirales, etc... sont autant d'idées aujourd'hui exploitées pour répondre à différents objectifs et contraintes. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif étant de créer une zone de concentration sélective d'un métal et son relargage suivie d'une étape de séparation pour l'élimination d'éventuels interférents, sont décrits dans cette partie les différents modes de séparations reportés dans la littérature sur systèmes microfluidiques avec un focus sur les techniques électrocinétiques. Comparativement à des techniques d'EC classiques, l'utilisation d'une séparation électrophorétique au format microfluidique amène quelques considérations qui seront discutées à travers ce manuscrit.

#### III.4.1. Chromatographie sur puce

Inspirée des formats traditionnels, la chromatographie sur puce consiste à l'utilisation d'un microcanal rempli d'une phase stationnaire pour la séparation de composés, en jouant sur les interactions entre les analytes ciblés avec la phase stationnaire et l'éluant. De nombreuses publications font mention de la fabrication ou de l'incorporation de phases stationnaires dans des microcanaux. Dans une revue de 2015<sup>222</sup>, les derniers travaux en matière de chromatographie sur puce ont été reportés et représentent ce qui se fait le plus à l'heure actuelle. Ainsi, les phases stationnaires employées peuvent avoir différentes formes, pour des applications diversifiées, exigeant parfois des contraintes techniques supplémentaires, notamment dans le design des puces.

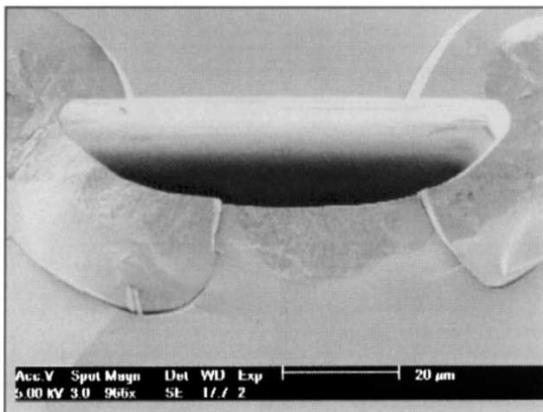
Le choix des phases stationnaires est l'un des points critiques en chromatographie classique, car c'est d'elle que dépendra les capacités de rétention et de séparation des analytes. Toutefois, le choix des phases stationnaires en microfluidique n'est pas uniquement limité à la sélection des paramètres physicochimiques (polarité, mécanisme d'échange, etc...) mais aussi à la méthode d'intégration de ces phases solides. Sont discutés ici les différentes méthodologies habituellement rencontrées en chromatographie sur puce, résumées en Tableau 14.

**Tableau 14 – Récapitulatif des avantages et inconvénients de chaque phase pour la chromatographie sur puce<sup>223</sup>**

TYPE DE PHASE	AVANTAGES	INCONVÉNIENTS
CANAUX OUVERTS (OPEN CHANNEL)	Facilité de mise en œuvre Peu de résistance au flux Contrôle de l'épaisseur de la phase stationnaire Séparations possibles rapides	Limité dans le mode d'injection et la quantité injectée.
BILLES EMPAQUETÉES	Diversité des matériaux commerciaux disponibles Volume d'injection élevé	Qualité de l'empaquetage très variable Fritté indispensable Contre pression pouvant être importante
MONOLITHES	Peu de contre pression Diversité des bases chimiques disponibles Pas d'empaquetage et pas de frittés nécessaires	Problème de reproductibilité Dépendant du matériau choisi Synthèse chimique hasardeuse
PILIERS	Peut avoir de meilleures performances que des billes	Volume d'injection limité Peut nécessiter des moyens de fabrication sophistiqués

### ***III.4.1.1. Open-channel***

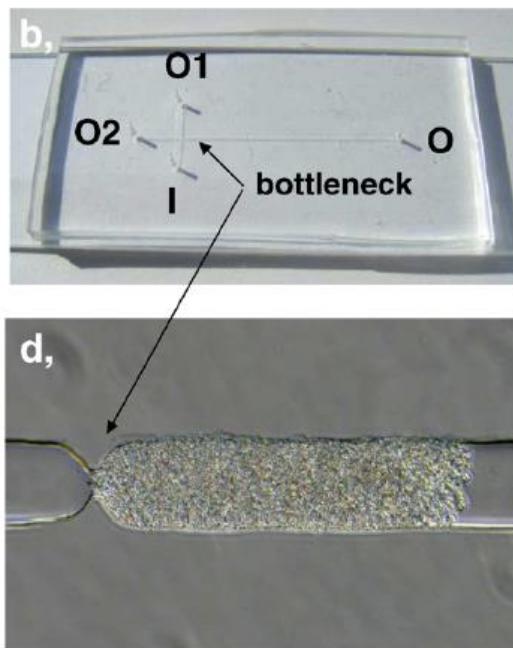
La chromatographie open-channel utilise des canaux vides, où les parois ont été préalablement modifiées pour générer des interactions spécifiques. Contrairement aux procédés de chromatographie classique (où les canaux sont remplis d'une phase stationnaire), il n'est pas nécessaire d'appliquer de fortes pressions pour que la séparation ait lieu<sup>223</sup>. Jacobson et al.<sup>224</sup> ont modifié la surface en verre d'un microcanal avec des greffons octadecyl silane pour la séparation de fluorophores (différentes coumarines). D'autres types de modifications sont possibles, comme un film de phase stationnaire obtenu par procédé sol-gel<sup>225</sup> (voir Figure 22), ou la modification d'une surface en PDMS pour la séparation de protéines avec un polyacrylamide<sup>226</sup>.



**Figure 22 – Image MEB d'une coupe de microcanal de verre avec dépôt de sol-gel en surface.**  
*Adapté de [225]*

### **III.4.1.2. Billes empaquetées**

Directement inspirée des colonnes de chromatographie classique, cette méthode de chromatographie consiste à empaqueter dans une zone restreinte d'un microcanal des billes supportant des fonctions chimiques d'intérêt pour la rétention d'analytes particuliers. Les problématiques étant les mêmes qu'en chromatographie liquide classique, les problèmes d'optimisation, de mise en marche et les conditions d'utilisation seront sensiblement identiques. Autrement dit, la taille des particules choisie sera conditionnée entre autres par la pression maximale applicable sur le matériau du microsystème et la possibilité de les retenir par des restrictions physiques (Figure 23). Des exemples d'empaquetage de microparticules ont été effectués dans la littérature, montrant qu'il est possible d'utiliser des restricteurs physiques de différentes natures<sup>227-229</sup>. C'est d'ailleurs un point délicat de cette méthodologie : la qualité de l'empaquetage doit être répétable, et suffisamment bonne pour espérer obtenir de bonnes efficacités et reproductibilités<sup>223</sup>.

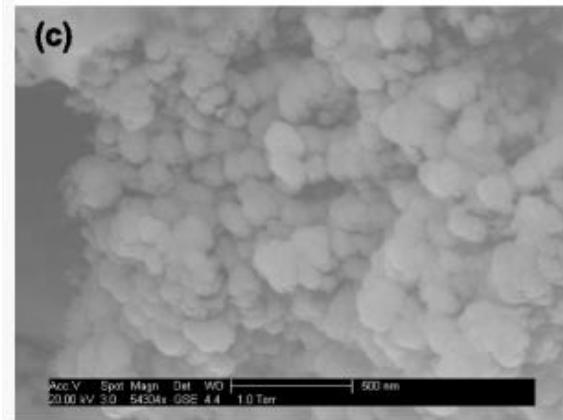


*Figure 23 – Photographie d'un goulot d'une phase solide à base de billes empaquetées en système microfluidique. Adapté de [227]*

### III.4.1.3. Monolithes

Des exemples d'utilisation de monolithes organiques ou inorganiques servant de phase stationnaire pour une chromatographie sur puce ont été reportés dans la littérature. Le concept est assez similaire aux procédés de microfabrication des canaux : une phase liquide contenant un monomère polymérisable via l'utilisation d'UV est injectée à l'intérieur d'un microcanal avant d'être solidifiée par exposition aux UV<sup>230</sup>. Utiliser un monolithe plutôt que des particules permet non seulement de s'affranchir de la nécessité d'un empaquetage répétable à l'aide d'un fritté (le monolithe pouvant se lier à la surface de certains matériaux), mais aussi de diminuer la pression à appliquer en raison de la structure particulière après synthèse (structure poreuse enchevêtrée).

A.S. Chan et al<sup>231</sup> ont ainsi réalisé la conception d'un microsystème en PDMS embarquant une phase monolithique à base de méthacrylate modifié avec un ligand anionique pour la rétention de protéines. L'utilisation de phase monolithique intégrée dans un microcanal pour le prétraitement d'échantillons biologiques a aussi été envisagée par R. Yang et al<sup>232</sup>, même s'il ne s'agit pas encore d'un système suffisamment robuste pour réaliser une quantification (Figure 24).

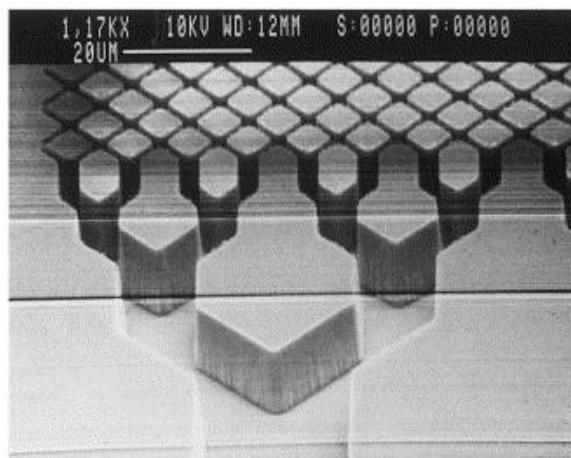


*Figure 24 – Image MEB d'un monolithe (à base de méthacrylate) intégré dans un microcanal de COC. Adapté de [232]*

#### **III.4.1.4. Piliers**

L'arrangement spécifique de piliers n'étant pas aléatoire, ce genre de support peut s'avérer plus efficace que des supports sur billes dont l'arrangement lors de l'empaquetage demeure incontrôlé la plupart du temps et est à l'origine des problèmes de reproductibilité au format microfluidique. Le procédé de fabrication de ces piliers pouvant se faire par photolithographie, le design de ces structures est assez simple à créer d'un point de vue théorique. Toutefois, c'est leur fonctionnalisation qui permet leur spécificité, et ainsi la rétention sélective de composés en fonction de divers paramètres (polarité, charges, etc...).

Pour la première fois introduit par Regnier et al.<sup>233</sup> sur un système en quartz (Figure 25), le développement de piliers a depuis été effectué sur d'autres matériaux de fabrication tels que le PDMS ou le COC<sup>234</sup>, avec la possibilité de modifier la surface des matériaux<sup>235</sup> pour lui conférer des propriétés nouvelles (caractère hydrophobe, etc...).



*Figure 25 – Image Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de pilliers supports de chromatographie en microsystème à base de verre. Adapté de [233]*

### III.4.2. Électrophorèse sur puce (EP)

L'une des techniques de séparation possible sur format microfluidique est l'EP, étant donné la facilité de sa mise en œuvre. L'un des avantages que confère l'utilisation d'une séparation électrocinétique devant une méthode de chromatographie classique est l'utilisation d'un champ électrique et non d'une pression pour la migration des analytes. L'efficacité est en effet meilleure par électrophorèse car le profil d'écoulement est plan, tandis qu'il est parabolique en chromatographie (se référer à la partie II.3). La génération d'une double couche ionique en surface des canaux permet ce profil plan sous champ électrique, ce qui induit l'obtention de signaux plus efficaces, et donc la possibilité d'une bonne résolution des pics même sur une faible distance/durée de séparation.

#### III.4.2.1. Généralités

Le passage d'un format EC classique à un format microfluidique oblige la prise en compte de contraintes techniques particulières.

#### III.4.2.2. Modes d'injection

Appartenus aux modes d'injection en EC classique, les principaux moyens d'introduction d'un échantillon en micro-canal ont été décrits par J. M. Karlinley<sup>236</sup>. Il les a rassemblés en deux classes bien distinctes : l'injection par application d'une pression (ou injection hydrodynamique) et l'injection par application d'une tension (ou injection électrocinétique).

##### i. Injection hydrodynamique

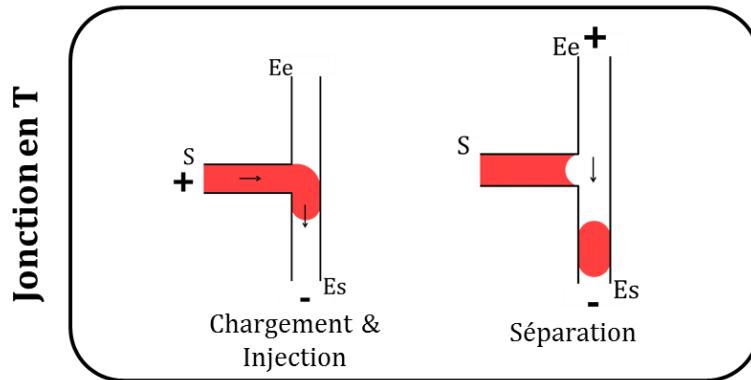
Divers modes d'introduction différents font intervenir une différence de pression exercée sur les extrémités des microcanaux. Il est possible d'utiliser des différences de pression dans les réservoirs d'une puce pour générer un écoulement, ou bien de créer une surpression en entrée ou une dépression en sortie pour pousser ou aspirer l'échantillon dans les microcanaux. En règle générale, ce mode d'injection exige l'utilisation de moyens techniques avancés (notamment des systèmes de pompes) qui rendent l'injection hydrodynamique moins flexible qu'un mode d'injection électrocinétique, discuté ci-après.

##### ii. Injection électrocinétique

L'injection électrocinétique d'un échantillon est affectée par la mobilité de l'électrolyte support (ou  $\mu_{eo}$ ). La valeur du feo dépend de la nature du matériau du microsystème, mais aussi de la nature, du pH et de la force ionique de l'électrolyte support. Le mode d'injection employé détermine la géométrie du micro-canal, et ne présente pas les mêmes avantages en fonction de la méthodologie choisie.

Une géométrie en « T » présente des désavantages comparé aux autres design possibles<sup>237</sup>. Elle ne permet qu'un modèle d'injection dit « non-pinched » ainsi qu'un biais électrophorétique, les ions ayant la plus grande mobilité seront introduits en plus grandes quantités que les ions de moindre mobilité

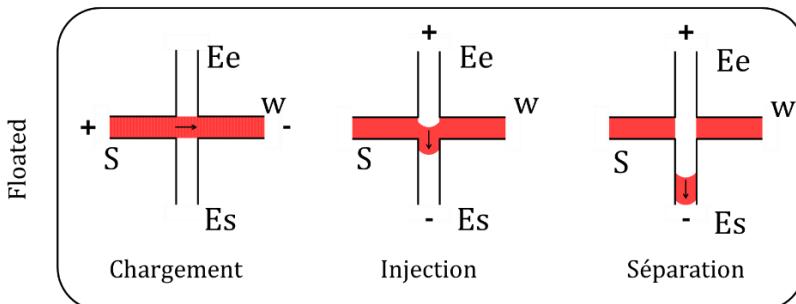
électrophorétique. Une différence de potentiel est appliquée entre le réservoir d'échantillon (S) et le réservoir de sortie (Es) contenant l'électrolyte, amenant l'échantillon à pénétrer dans le canal de séparation (Figure 26). Une fois l'échantillon introduit, c'est entre le réservoir d'entrée (Ee) et le réservoir Es qu'est appliquée cette différence de potentiel, entraînant la portion d'échantillon dans ce dernier canal pour séparation et analyse.



**Figure 26 – Méthode d'injection sur un microsystème avec une jonction en « T ».** S = Echantillon ; Ee = Réservoir d'entrée de l'électrolyte ; Es = Réservoir de sortie de l'électrolyte

Afin de pallier les différents problèmes mentionnés, la géométrie en croix peut être adoptée. L'un des intérêts de cette configuration est de pouvoir remplir un canal entier avec l'échantillon afin de limiter le biais électrophorétique. Trois modes d'injection sont possibles avec un système en croix :

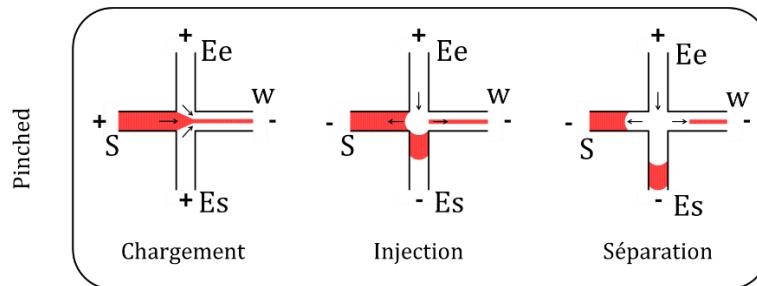
- Floating – Une différence de potentiel est appliquée entre les réservoirs échantillon (S) et poubelle (Ew) sur une suffisamment grande durée pour remplir le canal entre ces deux réservoirs, tel que même les ions les plus lents soient présents en concentration représentative de l'échantillon au niveau de l'intersection (Figure 27). Le volume injecté dépend donc directement de la géométrie du système, plus particulièrement des dimensions de l'intersection (notamment si les deux branches S et W sont décalées, voir Figure 30). Lors de la première étape de chargement, l'échantillon peut s'introduire partiellement dans le canal perpendiculaire, entraînant une mauvaise reproductibilité. Ceci est dû à la diffusion des analytes lors du chargement, qui induit une dispersion des profils et une perte d'efficacité.



**Figure 27 – Méthode d'injection « floated » sur un microsystème avec une jonction en croix.** S = Echantillon ; Ee = Réservoir d'entrée de l'électrolyte ; Es = Réservoir de sortie de l'électrolyte ; w

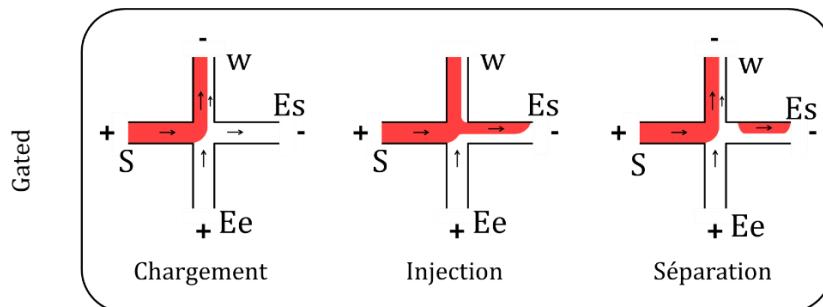
### = Réservoir poubelle

- Pinched – Afin d'éviter les dispersions propres à l'injection floating, il est possible de polariser les réservoirs contenant l'électrolyte de séparation pour contrôler les flux et la forme de la portion d'échantillon. Comme le montre la Figure 28, l'échantillon lors de la phase de chargement est « pincé » entre deux veines d'électrolytes, générés par application de potentiels entre les réservoirs Ee et Es vers le réservoir w. Lors de l'étape de séparation, le canal de l'échantillon (S) est rempli par l'électrolyte par application d'une tension équivalente à la tension en Es, ceci afin d'éviter des fuites dans le canal de séparation.



*Figure 28 - Méthode d'injection « pinched » sur un microsystème avec une jonction en croix. S = Echantillon ; Ee = Réservoir d'entrée de l'électrolyte ; Es = Réservoir de sortie de l'électrolyte ; w = Réservoir poubelle*

- Gated – Une troisième méthode d'injection dite « gated » permet l'injection d'une portion d'échantillon de taille variable à travers l'utilisation d'une jonction en croix. Un écoulement est généré entre le réservoir d'échantillon (S) et le réservoir poubelle (w) tandis qu'un écoulement est généré de la même manière entre les réservoirs d'entrée et de sortie de l'électrolyte (Ee / Es). Un flux continu est visible sur la Figure 29, avec injection de l'échantillon par arrêt de tension au réservoir Ee, laissant pénétrer l'échantillon dans le canal de séparation. Il est en effet possible de choisir le volume d'échantillon injecté en fonction de la durée et de la tension de cette étape. Lorsque le système revient aux conditions initiales de tensions appliquées entre les réservoirs, l'échantillon est recentré vers le puits w tandis qu'une portion d'échantillon poursuit sa migration dans le canal de séparation.



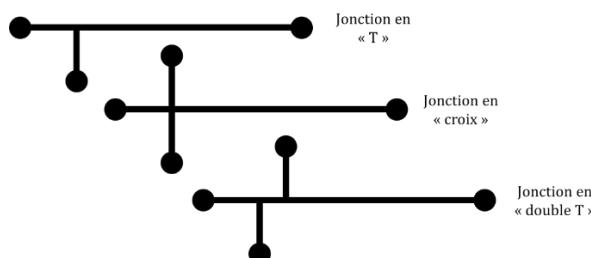
*Figure 29 - Méthode d'injection « gated » sur un microsystème avec une jonction en croix. S = Echantillon ; Ee = Réservoir d'entrée de l'électrolyte ; Es = Réservoir de sortie de l'électrolyte ; w = Réservoir poubelle*

Chaque technique d'introduction d'échantillon sur une jonction en croix présente des avantages et des inconvénients propres, résumés en Tableau 15.

**Tableau 15 – Liste des avantages et inconvénients des techniques d'injections électrocinétiques sur jonction en croix**

Méthode d'injection	Avantages	Inconvénients
Floating	<ul style="list-style-type: none"> <li>La plus simple des techniques d'injection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Risque de fuites par diffusion lors de l'étape de chargement et de séparation</li> <li>Phénomène de biais électrocinétique</li> </ul>
Pinched	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elimination des risques de fuites lors de l'étape de chargement et de séparation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Asymétrie du plug d'injection</li> <li>Volume fixe</li> </ul>
Gated	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elimination des risques de fuites lors de l'étape de chargement et de séparation</li> <li>Possibilité de contrôler les dimensions du plug d'échantillon</li> <li>Injection séquentielle possible</li> </ul>	

Davantage de géométries existent pour les systèmes microfluidiques, adaptées à l'analyse par séparation électrophorétique<sup>236-238</sup>. Il est possible de modifier la structure en croix, notamment pour injecter des volumes d'échantillons plus importants (en floating et pinched), grâce à une structure en double T, ou multi T. La séparation des canaux dans ces configurations permet de choisir des volumes d'injection plus élevé en fonction de la distance qui sépare ces canaux. La Figure 30 ci-dessous montre les différentes géométries existantes mentionnées dans cette partie.



**Figure 30 – Différentes géométries possibles de systèmes microfluidiques, pour des applications d'électrophorèse sur puce (et pour des modes d'injection différents) – liste non exhaustive**

### ***III.4.2.3. Modes de détection***

Il existe trois catégories principales de modes de détections, lesquelles sont adaptées pour des applications particulières : la détection optique, la détection électrochimique et la détection par MS<sup>239,240</sup>. D'autres modes de détection plus exotiques demeurent toutefois des alternatives aux précédents modes cités, même si elles persistent dans des cas distincts.

#### ***i. Modes de détection optique***

Les modes de détection optiques sont décrits dans une revue de Gai et al<sup>241</sup>, lesquels se rapprochent des modes de détection sur appareil d'EC classiques décrits en II.3.1.7.

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible est le mode de détection optique le plus employé, car elle permet d'atteindre des limites de détections correctes<sup>241</sup>. Toutefois, la sensibilité de cette méthode va dépendre en partie de l'épaisseur des canaux, qui peut être relativement restreinte. C'est pourquoi il est important de considérer la géométrie du système afin d'améliorer les performances de ce mode de détection. La fluorescence, quant à elle, possède une sensibilité et une sélectivité en fait une méthode de détection de choix, notamment pour des applications biologiques<sup>241</sup>. La détection des composés d'intérêt passe souvent par une étape de dérivatisation préalable, où une molécule aux propriétés de fluorescence est greffée sur l'analyte. La fluorescence est induite par l'utilisation d'un laser, dont la longueur d'onde est soigneusement choisie pour obtenir un signal de réémission le plus intense. Une revue de Johnson et Landers<sup>242</sup> présente différents aspects de ce mode de détection aujourd'hui encore très employée pour des applications diverses et variées<sup>243</sup>. Car si la longueur d'onde du laser utilisé doit correspondre à celle absorbée par le fluorophore, il faut aussi veiller à collecter les signaux émis, ce qui peut exiger des contraintes techniques et technologiques.

Enfin, la chimiluminescence peut être employée. La mesure de la lumière générée par une réaction chimique a été et est une méthode de détection adaptée au format microfluidique, notamment pour l'analyse de polluants organiques et inorganiques<sup>244–247</sup>. L'un des avantages de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de modes d'excitation instrumentaux, même si l'inconvénient majeur vient du choix des sondes chimiluminescentes, combinaison d'une molécule et d'un agent oxydant<sup>241</sup> (luminol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> typiquement). L'analyse de métaux est possible par cette méthode étant donné que les analytes en solution peuvent induire des phénomènes de catalyse qui exacerbent l'intensité lumineuse générée par la réaction de chimiluminescence.

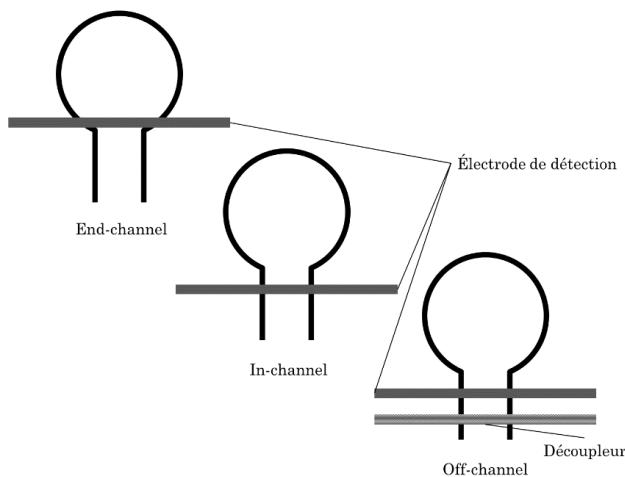
D'autres techniques font intervenir la modulation des propriétés de la lumière, tel que la résonance des plasmons de surface, ou la spectroscopie Raman exaltée de surface<sup>241</sup>. Cette première consiste à mesurer l'indice de réfraction d'une lumière projetées à la surface d'un film métallique, et de mesurer des variations de cet indice lors du passage de l'échantillon. La seconde est une méthode sensible sur une surface similaire à la précédente.

## *ii. Modes de détection électrochimiques*

Les différentes techniques de détection électrochimiques ont été résumées dans une revue de Gengoclu et Minerick<sup>248</sup>. Elles peuvent être subdivisées en différentes catégories, dont les principes de mesure ainsi que les signaux mesurés diffèrent.

### *Amperométrie*

Les mesures ampérométriques consistent en l'évaluation d'un courant généré par réaction d'oxydation ou de réduction d'une espèce électro-active à une électrode de travail, par application d'une différence de potentiel entre cette dernière et une électrode de référence<sup>239</sup>. Cette technique de détection est la plupart du temps couplée à une technique séparative par électrophorèse étant donné qu'il est parfois difficile de caractériser un mélange. C'est d'ailleurs l'un des problèmes récurrents en analyse sur puce : l'application d'un champ électrique le long d'un canal va générer des interférences. Le placement des électrodes pour l'ampérométrie peut être un paramètre utile à considérer pour parvenir à échapper à cette contrainte (Figure 31). Dans un premier cas (end-channel), l'électrode de travail est placée quelques microns après le canal de séparation<sup>249</sup>. Il s'agit toutefois d'une méthode moins sensible et générant un bruit plus élevé. Un second cas (in-channel) permet de s'affranchir de l'élargissement des signaux en plaçant l'électrode directement dans le canal de séparation. Il faut pour cela utiliser un potentiostat électriquement isolé des électrodes servant à effectuer la séparation électrophorétique, comme l'ont montré Martin et al<sup>250</sup>. Un troisième et dernier cas (off-channel) permet d'éviter l'élargissement du pic, caractéristique de la détection end-channel. Pour cela, l'électrode de détection est placée dans le canal de séparation (comme en in-channel), mais placée après un découleur, une masse servant à gérer l'électrophorèse. Dès lors, une région du canal n'est pas sous l'influence du flux électrophorétique, les cibles étant poussées par le feo généré en aval du découleur.



*Figure 31 – Représentation schématique des différents placements de l'électrode de détection pour la chronoampérométrie couplée à l'électrophorèse en microsystème*

### **Potentiométrie**

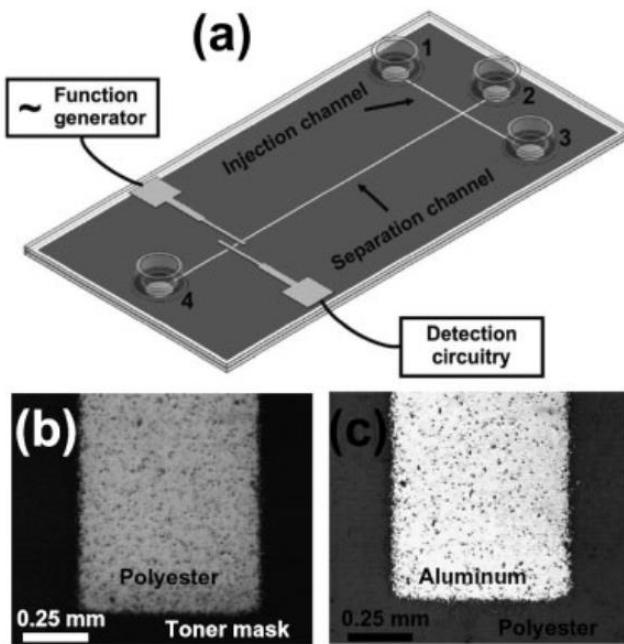
Une membrane est généralement employée pour effectuer des mesures potentiométriques. En effet, cette technique consiste à mesurer une variation du potentiel d'une membrane entre deux solutions de composition ionique différente<sup>249,251</sup>. Ainsi, un analyte conducteur qui franchie la membrane peut être décelé et le signal mesuré. Il s'agit d'un mode de détection très peu employé en couplage avec une séparation électrophorétique du fait des méthodes d'intégration de membranes très exigeantes. Comme pour une détection ampérométrique, le champ électrique de séparation électrophorétique peut induire des perturbations quant au potentiel mesuré par le détecteur. De plus, il s'agit d'une méthode *a priori* plus adaptée à l'analyse d'ions organiques puisqu'ils donnent des réponses plus intense qu'avec des anions et des cations inorganiques<sup>252</sup>.

### **Conductimétrie**

La mesure de la conductivité dans une zone restreinte du canal permet de détecter une variation de milieux, indiquant le passage d'une espèce plus ou moins conductrice. Il existe deux techniques différentes : la mesure avec ou sans contact.

Détection avec contact – L'intégration d'électrodes dans un microcanal permet de mesurer la conductivité d'une solution électrolytique, de la même manière qu'une mesure ampérométrique. Cette fois-ci, une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes et le courant mesuré reflète la conductivité de la solution, variable en fonction de la composition du milieu. On peut considérer qu'il s'agit d'un détecteur universel, contrairement au détecteur ampérométrique qui implique l'analyse de composés électro-actifs<sup>253</sup>. Diverses applications ont été effectuées avec ce genre de détecteur, comme l'analyse de biomolécules ou d'ions. L'une des limitations de la conductimétrie avec contact vient du bruit généré par l'application du champ électrique de séparation, si bien que le placement des électrodes doit être pensé pour limiter ce phénomène. D'après Matysik<sup>253</sup>, le choix de l'électrolyte est de haute importance étant donné que les mobilités des ions dans ce dernier et le tampon doivent être aussi proches que possible pour éviter un phénomène d'électro-dispersion et que la force ionique doit être élevée pour générer un phénomène de « stacking », il s'agit ici d'effectuer un compromis en sensibilité et qualité de séparation.

Détection par mesure de conductivité sans contact à couplage capacitif (C4D) – Introduit en 1998 par Zemann<sup>254</sup> et da Silva<sup>255</sup>, le C4D a d'abord été adapté à la EC classique avant d'envisager une utilisation adaptée au format microfluidique<sup>249,256</sup>. L'un des avantages de cette technique est de diminuer grandement le bruit généré par le contact entre les électrodes et l'électrolyte. L'altération de la solution par des électrolytes corrosifs est aussi évitée, ainsi que la formation de bulles. C'est aujourd'hui un mode plus populaire que le détecteur avec contact<sup>257</sup>.



*Figure 32 – Schéma d'un (a) détecteur C4D à base d'électrodes en aluminium (b) en microsystème en polyester. Adapté de [256]*

### *iii. Spectrométrie de masse*

Le couplage de la MS avec une puce de format microfluidique a fait l'objet d'études au cours des dernières décennies, notamment pour des applications biologiques.

La MS consiste en une partie d'ionisation des molécules par le biais d'une source d'ionisation, puis de la focalisation des ions avec tri possible des rapports masse sur charge ( $m/z$ ) ainsi que d'un détecteur<sup>258</sup>. La compatibilité avec le format microfluidique revêt une importance capitale, à prendre en compte dans le choix du design de cette dernière. En effet, la puce peut être utilisée comme support de séparation, mais aussi comme source d'ionisation pour la nébulisation des analytes<sup>259</sup>. Il est possible d'effectuer des études protéomiques sur support microfluidique et d'utiliser cette dernière comme source d'ionisation electrospray ou MALDI<sup>260</sup>. Outre la grande sensibilité de la technique et la sélectivité qu'offre le tri des rapports  $m/z$ , l'inconvénient de la MS réside dans les moyens de mise en œuvre, la stabilité de la source d'ionisation et l'optimisation que cela exige, contrairement à des modèles commerciaux bien établis mais dont l'aspect portatif demeure plus abstrait.

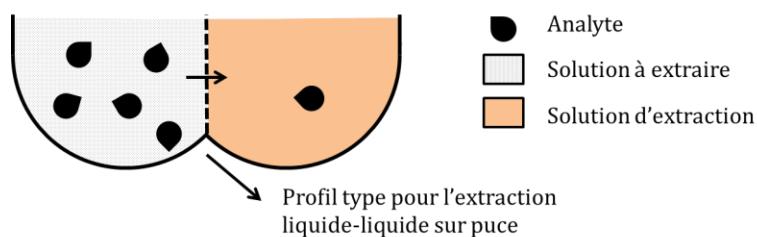
### III.5. Dispositifs miniaturisés pour l'extraction et l'analyse des métaux précieux en solution aqueuse acide

La microfluidique appliquée à l'analyse de métaux sous forme ionique existe et est à l'heure actuelle en plein développement. Que ce soit l'analyse de métaux lourds<sup>261–263</sup> ou d'ions inorganiques<sup>245,264,265</sup>, la majorité des applications ont pour cœur l'analyse pour la sécurité sanitaire et environnementale<sup>266</sup>.

Différents systèmes miniaturisés ont été employés pour l'analyse des métaux en solution aqueuse. Cette partie fait mention de ces dispositifs, dédiés à l'analyse, à l'extraction et à l'étude de certains métaux, plus particulièrement les métaux précieux et stratégiques.

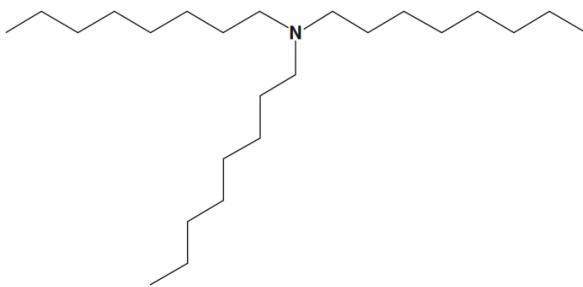
#### III.4.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide à l'échelle microfluidique a été utilisée pour l'extraction du Pt, du Pd ou de Au. Des puces microfluidiques de géométrie « double Y » permettent la séparation de phases organiques et aqueuses en flux laminaire dans les microcanaux. L'interface entre ces deux phases permet un échange de l'une à l'autre des phases si les conditions le permettent, et est généré par un profil particulier illustré en Figure 33.



*Figure 33 – Principe de l'extraction liquide-liquide au format microfluidique. Profil d'un canal d'extraction généralement employé.*

Dans un premier cas<sup>267</sup>, l'échantillon constitué de Pd et de Pt dissous en solution HCl pH 1,72 (issus d'une lixiviation de pots catalytiques automobiles usagés après pyrolyse et dissolution des PGM par un mélange de HCl et de AlCl<sub>3</sub>) est poussé à travers un canal de 160 µm de largeur, 40 µm de profondeur et 120 mm de longueur présentant ce profil particulier. Le solvant d'extraction, constitué de 5% en volume d'Alamine 336 dans du kerosène, a ainsi été mis en contact avec le lixiviat pendant 1 seconde (débit élevé au pousse seringue) pour des rendements d'extraction de 100% en Pd et Pt. L'Alamine 336, une amine tertiaire (voir structure Figure 34), est en effet un extractant organique dont l'efficacité vis-à-vis de ces deux métaux a été montrée par le passé et a été décrit en II.3.



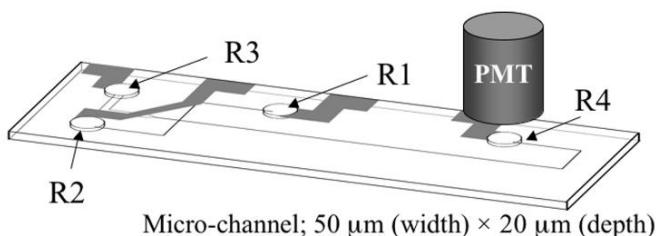
**Figure 34 – Structure chimique de l’Alamine 336**

Un second exemple<sup>268</sup> présente divers profils différents afin d’étudier l’influence du ratio volume de phase aqueuse sur volume de phase organique sur la vitesse et les rendements d’extraction. La phase à extraire était constituée de 0,5 M HCl avec 24 g/L de Pt (+IV) et la phase d’extraction de Solvesso 150 (mélange à base de pétrole) avec une amine secondaire. Ces mêmes auteurs ont ainsi effectué la parallélisation de puces de géométries optimales pour l’extraction, montrant que l’extraction simultanée sur cinq puces était possible sans altération des performances<sup>269</sup>.

### III.4.2. Séparation et analyse

Il existe peu de travaux sur l’utilisation de systèmes microfluidiques utilisés pour la séparation et/ou la détection des métaux précieux.

Un premier exemple<sup>270</sup> de puce microfluidique adaptée à la détection et la séparation d’ions en solution concerne le couplage de l’électrophorèse à une méthode de détection par chimiluminescence. Une puce de quartz est constituée de quatre réservoirs disposés en croix présenté en Figure 35, contenant les électrolytes (R2,R3), l’échantillon (R1) ou les agents de chimiluminescence (R4).



**Figure 35 – Schéma du dispositif d’analyse électrophorétique en verre d’ions métalliques par chimiluminescence. Le canal est ici en forme de croix pour l’injection « pinched » d’échantillons alcalins. Le photomultiplicateur est placé en fin de canal pour la collecte du signal lumineux.**

La réaction de chimiluminescence est initiée par la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les métaux, qui réagit sur le 1,10-Phenanthroline pour donner une molécule de 3,3'-diformyl-2,2'-dipyridil à l’état excité, qui va revenir à l’état fondamental tout en émettant de la lumière. Les canaux sont préalablement remplis d’un électrolyte composé d’une solution alcaline de pH 13 (0,13 M NaOH / 0,05 M NaCl). Lors de la phase

d'injection, un plug d'échantillon contenant le métal à étudier dans une solution similaire est mélangé à la solution contenant les agents de chimiluminescence, et migrent dans le canal de séparation par application d'une tension jusqu'au réservoir de sortie contenant des agents oxydants qui initient la réaction de chimiluminescence, signal catalysé par la présence des métaux et détecté par un photomultiplicateur. Des métaux précieux comme le Pt et le Pd ont été détectés avec des temps de sortie très faibles (< 3min), et pour des concentrations de  $7,5 \cdot 10^{-5}$  et  $2,5 \cdot 10^{-6}$  M respectivement.

Le second exemple<sup>271</sup> présente l'utilisation d'un support papier pour la détection de Au d'une solution d'eau régale par mesures électrochimiques. Le système papier, constitué de trois électrodes (encre de carbone pour l'électrode de travail et la contre électrode, et une référence Ag/AgCl) a permis l'acquisition de voltammogrammes « square wave » pour la quantification de Au jusqu'à des limites de détection de 4 ppm (Figure 36).

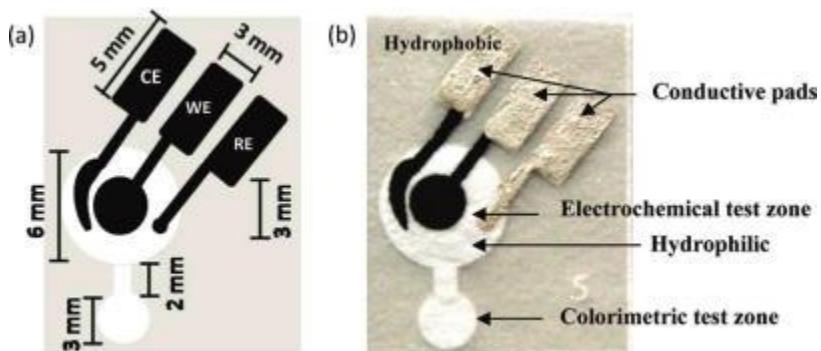


Figure 36 – (a) Illustration et (b) photographie d'un système papier pour la détection de l'ion Au(+III).

## CONCLUSION

---

En conclusion, il peut être souligné l'importance des techniques analytiques et des sciences de manière plus générale quant à la prise en charge de déchets pour leur valorisation. Que ce soit lié à des problématiques environnementales ou sanitaires, ou pour des arguments d'ordre économique, le développement de techniques de récupération de certaines matrices d'intérêt (dont les PCBs) est primordial.

Ce premier chapitre a présenté un état de l'art des techniques de recyclage des PCBs, avec un focus effectué sur la récupération des métaux précieux. Ont été présentées les techniques d'analyse de ces derniers dans des matrices acides, lesquelles semblent plus prometteuses que d'autres milieux de lixiviation vis-à-vis de leur taux de dissolution et de leur sélectivité. Enfin, la microfluidique a été présentée comme un outil potentiel pour l'analyse de lixiviats, avec présentation d'un panorama de matériaux de fabrication et de méthodologies applicatives.

Ces différents outils peuvent s'adapter à la récupération et à l'analyse de lixiviats artificiels, et c'est ce qui va être présenté au cours de trois chapitres suivants :

(i) Une première partie se concentrera sur la spéciation des espèces d'intérêt dans des milieux HCl, et en présence de thiourée du fait de son utilisation pour la lixiviation et la purification. Cette étude permettra de déterminer les paramètres physicochimiques propres aux métaux sous formes ioniques, de leur identification à leurs propriétés électrochimiques et ce dans le but de mieux appréhender leur manipulation sur des supports microfluidiques.

(ii) Une seconde partie présentera la conception de microélectrodes originales peu chères et adaptées pour l'utilisation de systèmes microfluidiques originaux (par leur fermeture réversible), avec la preuve de concept d'un tel support pour l'analyse d'une sonde électrochimique en milieu acide par couplage entre un mode de séparation électrophorétique sur puce microfluidique avec un mode de détection ampérométrique.

(iii) une troisième partie présentera des résultats d'applications de ces systèmes microfluidiques pour l'analyse et pour la récupération de métaux stratégiques, avec utilisation de différentes géométries de microsystème et des propriétés propres à chacun des complexes métalliques.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- (1) Directive n° 2012/19/UE du 04/07/12 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) | AIDA [http://www.ineris.fr/aida/consultation\\_document/487#Article\\_25](http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/487#Article_25). (accessed Aug 22, 2017).
- (2) Rapport annuel du registre des Déchets d'Équipements Électriques et Electroniques <http://www.ademe.fr/rapport-annuel-registre-dechets-deequipements-electriques-electroniques-deee-donnees-2015> (accessed Aug 22, 2017).
- (3) Recylum <http://www.recylum.com/recyclage-lampes-et-mercure/> (accessed Feb 13, 2019).
- (4) PlasticsEurope - Plastics - the Facts 2015 <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2015.aspx> (accessed Aug 22, 2017).
- (5) The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> (accessed Aug 22, 2017).
- (6) Economie circulaire : quelles actions de l'ADEME? <https://presse.ademe.fr/2017/06/economie-circulaire-de-quoi-parle-t-on-et-quelles-sont-les-actions-de-lademe.html> (accessed Feb 13, 2019).
- (7) Eco-conception <http://www.eco-systemes.fr/partenaires-et-professionnels/producteurs/eco-conception> (accessed Feb 13, 2019).
- (8) Économie circulaire : comment ça marche ? <https://www.ademe.fr/economie-circulaire-comment-ca-marche> (accessed Mar 18, 2019).
- (9) EUR-Lex - 52017DC0490 - EN - EUR-Lex <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52017DC0490> (accessed Aug 21, 2019).
- (10) Critical raw materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials - European Commission <https://ec.europa.eu/growth/tools-databases/eip-raw-materials/en/community/document/critical-raw-materials-eu-report-ad-hoc-working-group-defining-critical-raw> (accessed Aug 22, 2017).

- (11) Monier, V.; Escalon, V.; Cassowitz; Massari, F.; Deprouw, A.; BIO Intelligence Service S.A.S. Étude Du Potentiel de Recyclage de Certains Métaux Rares - Synthèse. July 2010.
- (12) Un modèle d'intérêt général <http://www.eco-systemes.fr/un-modele-d-interet-general> (accessed Aug 22, 2017).
- (13) Collecte et recyclage des DEEE <http://www.eco-systemes.fr/> (accessed Feb 13, 2019).
- (14) Ecologic. Les DEEE, des déchets issus des équipements électriques et électroniques <https://www.ecologic-france.com/citoyens/equipements-concernes.html> (accessed Feb 13, 2019).
- (15) Accueil <https://www.corepile.fr/> (accessed Feb 13, 2019).
- (16) Recycler ses appareils électriques et électroniques <http://www.eco-systemes.fr/particuliers/se-debarasser-d-un-appareil/recycler> (accessed Feb 13, 2019).
- (17) Réculum. Les différentes fractions des déchets, Gestion des déchets, Collecte Recyclage <http://www.reculum.com/collecte-recyclage/traitement/fractions/> (accessed Aug 22, 2017).
- (18) Khaliq, A.; Rhamdhani, M. A.; Brooks, G.; Masood, S. Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective. *Resources* **2014**, *3* (1), 152–179. <https://doi.org/10.3390/resources3010152>.
- (19) Hagelüken, Ch. Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery. *World Metall. – ERZMETALL* **2006**, *59* (3).
- (20) Centre de traitement et de valorisation des DEEE à Saint-Sylvain d'Anjou (49) <http://www.ademe.fr/centre-traitement-valorisation-deeee-a-saint-sylvain-danjou-49> (accessed Aug 22, 2017).
- (21) Veolia. Les D3E se recyclent à plus de 80% à Angers <https://www.veolia.com/fr/DEEE-recyclage-dechets-electriques-electroniques> (accessed Aug 28, 2017).
- (22) Recyclage et affinage des métaux précieux | PX Group <https://www.pxgroup.com/fr/node/166> (accessed Feb 13, 2019).
- (23) Eco-Systèmes. 1,6 millions de réfrigérateurs recyclés en 2016 <http://www.eco-systemes.fr/communiques-de-presse> (accessed Aug 28, 2017).
- (24) Recyclage de cartouches toner pour imprimantes laser <http://www.apf-entreprises-34.fr/produits-et-services/recyclage-de-cartouches-toner/> (accessed Feb 13, 2019).
- (25) Brown, J. The History of Printed Circuit Board Manufacturing & Fabrication. *Printed Circuit Board Supplier & Manufacturer | PCB Solutions*, 2013.
- (26) Ogunniyi, I. O.; Vermaak, M. K. G.; Groot, D. R. Chemical Composition and Liberation Characterization of Printed Circuit Board Communion Fines for Beneficiation Investigations. *Waste Manag.* **2009**, *29* (7), 2140–2146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.004>.
- (27) Yamane, L. H.; de Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. Recycling of WEEE: Characterization of Spent Printed Circuit Boards from Mobile Phones and Computers. *Waste Manag.* **2011**, *31* (12), 2553–2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>.
- (28) Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; Veglio, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste Manag.* **2013**, *33* (11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- (29) Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y.; Deveci, H. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. *Miner. Eng.* **2012**, *25* (1), 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.
- (30) Recyclage de circuits imprimés, recyclage de platines <https://www.metaux-precieux.fr/recyclage-de-circuits-imprimes/> (accessed Aug 22, 2017).
- (31) Sortierkriterien für Elektroschrott <https://www.metaux-precieux.fr/criteres-de-selection-des-dechets-electroniques/> (accessed Feb 13, 2019).
- (32) Lu, Y.; Xu, Z. Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards: A Review for Current Status and Perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *113*, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>.

- (33) Lee, J.; Kim, Y.; Lee, J. Disassembly and Physical Separation of Electric/Electronic Components Layered in Printed Circuit Boards (PCB). *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241*, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.053>.
- (34) Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X. Examining the Technology Acceptance for Dismantling of Waste Printed Circuit Boards in Light of Recycling and Environmental Concerns. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (3), 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.057>.
- (35) Wang, J.; Xu, Z. Disposing and Recycling Waste Printed Circuit Boards: Disconnecting, Resource Recovery, and Pollution Control. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (2), 721–733. <https://doi.org/10.1021/es504833y>.
- (36) Yang, J.; Xiang, D.; Wang, J.; Duan, G.; Zhang, H. Removal Force Models for Component Disassembly from Waste Printed Circuit Board. *Resour. Conserv. Recycl.* **2009**, *53* (8), 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.03.007>.
- (37) Wu, W.-Y.; Wang, M.-J.; Liu, C.-M. Automated Inspection of Printed Circuit Boards through Machine Vision. *Comput. Ind.* **1996**, *28* (2), 103–111. [https://doi.org/10.1016/0166-3615\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0166-3615(95)00063-1).
- (38) Huang, K.; Guo, J.; Xu, Z. Recycling of Waste Printed Circuit Boards: A Review of Current Technologies and Treatment Status in China. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164* (2), 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.051>.
- (39) Li, J.; Xu, Z. Environmental Friendly Automatic Line for Recovering Metal from Waste Printed Circuit Boards. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44* (4), 1418–1423. <https://doi.org/10.1021/es903242t>.
- (40) Williams, P. T. Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. *Waste Biomass Valorization* **2010**, *1* (1), 107–120. <https://doi.org/10.1007/s12649-009-9003-0>.
- (41) Hall, W. J.; Williams, P. T. Separation and Recovery of Materials from Scrap Printed Circuit Boards. *Resour. Conserv. Recycl.* **2007**, *51* (3), 691–709. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.11.010>.
- (42) Chien, Y.-C.; Paul Wang, H.; Lin, K.-S.; Huang, Y.-J.; Yang, Y. W. Fate of Bromine in Pyrolysis of Printed Circuit Board Wastes. *Chemosphere* **2000**, *40* (4), 383–387. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00251-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00251-9).
- (43) Ma, H. T.; Yang, G. L.; Hao, S. F. Pyrolysis Characteristics and Recovery of the Metallic and Nonmetallic Materials in Wasted Printed Circuit Boards. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *347–353*, 2107–2111. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.347-353.2107>.
- (44) Bidini, G.; Fantozzi, F.; Bartocci, P.; D'Alessandro, B.; D'Amico, M.; Laranci, P.; Scozza, E.; Zagaroli, M. Recovery of Precious Metals from Scrap Printed Circuit Boards through Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *111*, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.020>.
- (45) Ortuño, N.; Conesa, J. A.; Moltó, J.; Font, R. Pollutant Emissions during Pyrolysis and Combustion of Waste Printed Circuit Boards, before and after Metal Removal. *Sci. Total Environ.* **2014**, *499*, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.039>.
- (46) Li, J.; Duan, H.; Yu, K.; Liu, L.; Wang, S. Characteristic of Low-Temperature Pyrolysis of Printed Circuit Boards Subjected to Various Atmosphere. *Resour. Conserv. Recycl.* **2010**, *54* (11), 810–815. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.12.011>.
- (47) Goodship, V.; Stevles, A. *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*; Elsevier, 2012.
- (48) Sole, K. C. 5. Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications. In *Solvent Extraction and Liquid - Membranes Fundamentals and Applications in New Materials*; C&C Press: Boca Raton, 2008; p 368. <https://doi.org/10.1201/9781420014112-11>.
- (49) Innovations: How Hydrometallurgy and the SX/EW Process Made Copper the “Green” Metal <https://www.copper.org/publications/newsletters/innovations/2001/08/hydrometallurgy.html> (accessed Aug 28, 2017).
- (50) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (51) Zhang, Y.; Liu, S.; Xie, H.; Zeng, X.; Li, J. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environ. Sci.* **2012**, *16*, 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077>.

- (52) Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M.; Tuncuk, A. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Lixivants – A Review. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- (53) Akcil, A. A New Global Approach of Cyanide Management: International Cyanide Management Code for the Manufacture, Transport, and Use of Cyanide in the Production of Gold. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2010**, *31* (3), 135–149. <https://doi.org/10.1080/08827501003727022>.
- (54) Mudder, T. I.; Botz, M. M. Cyanide and Society: A Critical Review. *Eur. J. Miner. Process. Environ.* **2004**, *4*, 62–74.
- (55) INRS. Mercure et composés minéraux  
[http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_55](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_55) (accessed Aug 29, 2017).
- (56) Habashi, F. *Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution*; Montana College of Mineral Science and Technology, 1967.
- (57) Quinet, P.; Proost, J.; Lierde, A. V. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes. *Miner. Metall. Process.* **2005**, *22*, 17.
- (58) Petter, P. M. H.; Veit, H. M.; Bernardes, A. M. Evaluation of Gold and Silver Leaching from Printed Circuit Board of Cellphones. *Waste Manag.* **2014**, *34* (2), 475–482.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.032>.
- (59) Sheng, P. P.; Etsell, T. H. Recovery of Gold from Computer Circuit Board Scrap Using Aqua Regia. *Waste Manag. Res.* **2007**, *25* (4), 380–383. <https://doi.org/10.1177/0734242X07076946>.
- (60) Deschênes, G.; Ghali, E. Leaching of Gold from a Chalcopyrite Concentrate by Thiourea. *Hydrometallurgy* **1988**, *20* (2), 179–202. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90051-5).
- (61) Gönen, N.; Körpe, E.; Yıldırım, M. E.; Selengil, U. Leaching and CIL Processes in Gold Recovery from Refractory Ore with Thiourea Solutions. *Miner. Eng.* **2007**, *20* (6), 559–565.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.11.003>.
- (62) Jing-ying, L.; Xiu-li, X.; Wen-quan, L. Thiourea Leaching Gold and Silver from the Printed Circuit Boards of Waste Mobile Phones. *Waste Manag.* **2012**, *32* (6), 1209–1212.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>.
- (63) Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K.; Alam, S. Recovery of Gold and Silver from Spent Mobile Phones by Means of Acidothiourea Leaching Followed by Adsorption Using Biosorbent Prepared from Persimmon Tannin. *Hydrometallurgy* **2013**, *133*, 84–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>.
- (64) Ficeriová, J.; Baláž, P.; Leon Villachica, C. Thiosulfate Leaching of Silver, Gold and Bismuth from a Complex Sulfide Concentrates. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (1), 35–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.010>.
- (65) Senanayake, G. Analysis of Reaction Kinetics, Speciation and Mechanism of Gold Leaching and Thiosulfate Oxidation by Ammoniacal Copper(II) Solutions. *Hydrometallurgy* **2004**, *75* (1), 55–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.004>.
- (66) Grossé, A. C.; Dicinoski, G. W.; Shaw, M. J.; Haddad, P. R. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors (a Review). *Hydrometallurgy* **2003**, *69* (1), 1–21.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X).
- (67) Aylmore, M. G.; Muir, D. M. Thiosulfate Leaching of Gold—A Review. *Miner. Eng.* **2001**, *14* (2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2).
- (68) Navarro, P.; Vargas, C.; Villarroel, A.; Alguacil, F. J. On the Use of Ammoniacal/Ammonium Thiosulphate for Gold Extraction from a Concentrate. *Hydrometallurgy* **2002**, *65* (1), 37–42.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00062-2).
- (69) *Critical Stability Constants: First Supplement*; Martell, A. E., Smith, R. M., Eds.; Critical Stability Constants; Springer US, 1982.
- (70) Xu, Q.; Chen, D. H.; Huang, M. H. Iodine Leaching Process for Recovery of Gold from Waste PCB. *Chin. J. Environ. Eng.* **2009**, *3*, 911–914.

- (71) Trindade, R. B. E.; Rocha, P. C. P.; Barbosa, J. P. Dissolution of Gold in Oxidized Bromide Solutions. In *Hydrometallurgy '94*; Springer, Dordrecht, 1994; pp 527–540. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7\\_33](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_33).
- (72) Barakat, M. A.; Mahmoud, M. H. H.; Mahrous, Y. S. Recovery and Separation of Palladium from Spent Catalyst. *Appl. Catal. Gen.* **2006**, *301* (2), 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.028>.
- (73) Park, Y. J.; Fray, D. J. Recovery of High Purity Precious Metals from Printed Circuit Boards. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164* (2), 1152–1158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.043>.
- (74) de Vargas, I.; Macaskie, L. E.; Guibal, E. Biosorption of Palladium and Platinum by Sulfate-Reducing Bacteria. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, *79* (1), 49–56. <https://doi.org/10.1002/jctb.928>.
- (75) Brandl, H.; Bosshard, R.; Wegmann, M. Computer-Munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria and Fungi. *Hydrometallurgy* **2001**, *59* (2), 319–326. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00188-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00188-2).
- (76) Gupta, C. K.; Mukherjee, T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*; CRC Press, 1990.
- (77) Ma, C. J.; Li, J. Y.; Liu, R. J. A Review of Thiocyanate Hydrometallurgy for the Recovery of Gold. *Appl. Mech. Mater.* **2015**, *768*, 53–61. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.768.53>.
- (78) Yang, X.; Moats, M. S.; Miller, J. D.; Wang, X.; Shi, X.; Xu, H. Thiourea–Thiocyanate Leaching System for Gold. *Hydrometallurgy* **2011**, *106* (1), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.018>.
- (79) Zhang, Z.; Zhang, F.-S. Selective Recovery of Palladium from Waste Printed Circuit Boards by a Novel Non-Acid Process. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.045>.
- (80) Birloaga, I.; Coman, V.; Kopacek, B.; Vegliò, F. An Advanced Study on the Hydrometallurgical Processing of Waste Computer Printed Circuit Boards to Extract Their Valuable Content of Metals. *Waste Manag.* **2014**, *34* (12), 2581–2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>.
- (81) Lee, C.-H.; Tang, L.-W.; Popuri, S. R. A Study on the Recycling of Scrap Integrated Circuits by Leaching. *Waste Manag. Res.* **2011**, *29* (7), 677–685. <https://doi.org/10.1177/0734242X10380995>.
- (82) Birloaga, I.; Vegliò, F. Study of Multi-Step Hydrometallurgical Methods to Extract the Valuable Content of Gold, Silver and Copper from Waste Printed Circuit Boards. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.021>.
- (83) Ficeriová, J.; Baláž, P.; Gock, E. Leaching of Gold, Silver and Accompanying Metals from Circuit Boards (PCBs) Waste. *Acta Montan. Slovaca* **2011**, *16*.
- (84) Ha, V. H.; Lee, J.; Jeong, J.; Hai, H. T.; Jha, M. K. Thiosulfate Leaching of Gold from Waste Mobile Phones. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178* (1–3), 1115–1119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.099>.
- (85) Oh, C. J.; Lee, S. O.; Yang, H. S.; Ha, T. J.; Kim, M. J. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2003**, *53* (7), 897–902. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466230>.
- (86) Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Pandey, B. D. Selective Recovery of Gold from Waste Mobile Phone PCBs by Hydrometallurgical Process. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.034>.
- (87) Jadhav, U.; Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep14574>.
- (88) Platine - Société Chimique de France <http://www.societechimiquedefrance.fr/platine.html> (accessed Sep 8, 2017).
- (89) Monneret, C. Platinum Anticancer Drugs. From Serendipity to Rational Design. *Ann. Pharm. Fr.* **2011**, *69* (6), 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.pharma.2011.10.001>.
- (90) Colombo, C.; Oates, C. J.; Monhemius, A. J.; Plant, J. A. Complexation of Platinum, Palladium and Rhodium with Inorganic Ligands in the Environment. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* **2008**, *8* (1), 91–101. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>.

- (91) Cohen, A. J.; Davidson, N. Investigation of Possible Interactions between Palladium(II) and -(IV) and between Palladium(II) and Platinum(IV) in Hydrochloric Acid Solutions and in the Crystalline State <sup>1,2</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (5), 1955–1958. <https://doi.org/10.1021/ja01149a014>.
- (92) Broszkiewicz, R. K. Pulse Radiolysis Studies on Chloro-Complexes of Palladium. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1974**, *6* (4), 249–258. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(74\)90025-4](https://doi.org/10.1016/0020-7055(74)90025-4).
- (93) Pirogov, A. V.; Havel, J. Determination of Platinum, Palladium, Osmium, Iridium, Rhodium and Gold as Chloro Complexes by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1997**, *772* (1), 347–355. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00093-9).
- (94) Or - Société Chimique de France <http://www.societechimiquedefrance.fr/or.html> (accessed Sep 8, 2017).
- (95) Pan, P.; Wood, S. A. Gold-Chloride Complexes in Very Acidic Aqueous Solutions and at Temperatures 25–300 °C: A Laser Raman Spectroscopic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55* (8), 2365–2371. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90112-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90112-I).
- (96) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>.
- (97) Gammons, C. H.; Yu, Y.; Williams-Jones, A. E. The Disproportionation of Gold(I) Chloride Complexes at 25 to 200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61* (10), 1971–1983. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00060-4).
- (98) Groenewald, T. Potential Applications of Thiourea in the Processing of Gold. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **1977**, *77* (11), 217–223.
- (99) Kaya, M. Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *Waste Manag.* **2016**, *57*, 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>.
- (100) Ghosh, B.; Ghosh, M. K.; Parhi, P.; Mukherjee, P. S.; Mishra, B. K. Waste Printed Circuit Boards Recycling: An Extensive Assessment of Current Status. *J. Clean. Prod.* **2015**, *94*, 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>.
- (101) Habashi, F. *Textbook of Hydrometallurgy*, 2 edition.; Metallurgie Extractive Quebec, 1999.
- (102) Nguyen, T. H.; Wang, L.; Lee, M. S. Separation and Recovery of Precious Metals from Leach Liquors of Spent Electronic Wastes by Solvent Extraction. *Korean J. Met. Mater.* **2017**, *55* (4), 247–255.
- (103) Fontana, D.; Pietrantonio, M.; Pucciarmati, S.; Torelli, G. N.; Bonomi, C.; Masi, F. Palladium Recovery from Monolithic Ceramic Capacitors by Leaching, Solvent Extraction and Reduction. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2018**, *20* (2), 1199–1206. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0684-3>.
- (104) Kubota, F.; Kono, R.; Yoshida, W.; Sharaf, M.; Kolev, S. D.; Goto, M. Recovery of Gold Ions from Discarded Mobile Phone Leachate by Solvent Extraction and Polymer Inclusion Membrane (PIM) Based Separation Using an Amic Acid Extractant. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *214*, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.031>.
- (105) Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K.; Alam, S. Selective Recovery of Precious Metals from Acidic Leach Liquor of Circuit Boards of Spent Mobile Phones Using Chemically Modified Persimmon Tannin Gel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (37), 11901–11913. <https://doi.org/10.1021/ie3009023>.
- (106) Fırlak, M.; Çubuk, S.; Yetimoğlu, E. K.; Kahraman, M. V. Recovery of Au(III) Ions by Au(III)-Imprinted Hydrogel. *Chem. Pap.* **2016**, *70* (6), 757–768. <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0019>.
- (107) Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Alam, S.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K. Persimmon Tannin-Based New Sorption Material for Resource Recycling and Recovery of Precious Metals. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.011>.
- (108) Hyder, M. K. M. Z.; Ochiai, B. Selective Recovery of Au(III), Pd(II), and Ag(I) from Printed Circuit Boards Using Cellulose Filter Paper Grafted with Polymer Chains Bearing Thiocarbamate Moieties. *Microsyst. Technol.* **2017**, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3277-0>.
- (109) Sheng, P. P.; Etsell, T. H. Recovery of Gold from Computer Circuit Board Scrap Using Aqua Regia. *Waste Manag. Res.* **2007**, *25* (4), 380–383. <https://doi.org/10.1177/0734242X07076946>.
- (110) Jyothi, R. K.; Lee, J. Y.; Kim, J.-S.; Sohn, J.-S. Liquid-Liquid Extraction of Platinum from Acidic Solutions - A Review. *Solvent Extr. Res. Dev.* **2009**, *16*, 13–22.

- (111) Sethurajan, M.; Hullebusch, E. D. van; Fontana, D.; Akcil, A.; Deveci, H.; Batinic, B.; Leal, J. P.; Gasche, T. A.; Kucuker, M. A.; Kuchta, K.; et al. Recent Advances on Hydrometallurgical Recovery of Critical and Precious Elements from End of Life Electronic Wastes - a Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *49* (3), 212–275. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>.
- (112) Jha, M. K.; Gupta, D.; Lee, J.; Kumar, V.; Jeong, J. Solvent Extraction of Platinum Using Amine Based Extractants in Different Solutions: A Review. *Hydrometallurgy* **2014**, *142*, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.009>.
- (113) Lee, J.-Y.; Rajesh Kumar, J.; Kim, J.-S.; Park, H.-K.; Yoon, H.-S. Liquid-Liquid Extraction/Separation of Platinum(IV) and Rhodium(III) from Acidic Chloride Solutions Using Tri-Iso-Octylamine. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168* (1), 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.056>.
- (114) Yan, Y.; Wang, Q.; Xiang, Z.; Yang, Y. Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III), and Rh(III) from Chloride Medium Using Liquid–Liquid Extraction with Mixed Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Sep. Sci. Technol.* **2018**, *53* (13), 2064–2073. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1440304>.
- (115) Masilela, M.; Ndlovu, S. Extraction of Ag and Au from Chloride Electronic Waste Leach Solutions Using Ionic Liquids. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7* (1), 102810. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.054>.
- (116) Wei, W.; Cho, C.-W.; Kim, S.; Song, M.-H.; Bediako, J. K.; Yun, Y.-S. Selective Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from Aqueous Solutions by Liquid–Liquid Extraction Using Ionic Liquid Aliquat-336. *J. Mol. Liq.* **2016**, *216*, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.016>.
- (117) Wolowicz, A.; Hubicki, Z. Palladium(II) Complexes Adsorption from the Chloride Solutions with Macrocomponent Addition Using Strongly Basic Anion Exchange Resins, Type 1. *Hydrometallurgy* **2009**, *98* (3), 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.021>.
- (118) Nikoloski, A. N.; Ang, K.-L.; Li, D. Recovery of Platinum, Palladium and Rhodium from Acidic Chloride Leach Solution Using Ion Exchange Resins. *Hydrometall. Amst.* **2015**, *152*, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.
- (119) Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C. A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through Their Chloro-Complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, *65* (3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
- (120) Izatt, R. M.; Izatt, S. R.; Izatt, N. E.; Krakowiak, K. E.; Bruening, R. L.; Navarro, L. Industrial Applications of Molecular Recognition Technology to Separations of Platinum Group Metals and Selective Removal of Metal Impurities from Process Streams. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
- (121) Hasegawa, H.; Barua, S.; Wakabayashi, T.; Mashio, A.; Maki, T.; Furusho, Y.; Rahman, I. M. M. Selective Recovery of Gold, Palladium, or Platinum from Acidic Waste Solution. *Microchem. J.* **2018**, *139*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.025>.
- (122) Yoshiaki, F.; Izatt, S. R.; Bruening, R. L. Use of AnaLig® Molecular Recognition Technology (MRT) Products for Analysis of Gold and Platinum Group Metals; Phoenix, 2008.
- (123) Nikoloski, A. N.; Ang, K.-L. Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2014**, *35* (6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.
- (124) Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs): Current Status and Perspectives – A Review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *139*, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>.
- (125) Fırlak, M.; Yetimoğlu, E. K.; Kahraman, M. V. Adsorption of Au(III) Ions from Aqueous Solutions by Thiol-Ene Photoclick Hydrogels and Its Application to Electronic Waste and Geothermal Water. *J. Water Process Eng.* **2014**, *3*, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.016>.
- (126) Won, S. W.; Kotte, P.; Wei, W.; Lim, A.; Yun, Y.-S. Biosorbents for Recovery of Precious Metals. *Bioresour. Technol.* **2014**, *160*, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.121>.
- (127) Kuhn, R.; Hoffstetter-Kuhn, S. *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*; Springer Science & Business Media, 2013.

- (128) Dolnik, V. Recent Developments in Capillary Zone Electrophoresis of Proteins. *Electrophoresis* **1999**, *20* (15–16), 3106–3115. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2683\(19991001\)20:15/16<3106::AID-ELPS3106>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2683(19991001)20:15/16<3106::AID-ELPS3106>3.0.CO;2-2).
- (129) Fanali, S.; Cristalli, M.; Nardi, A.; Ossicini, L.; Shukla, S. Capillary Zone Electrophoresis in Pharmaceutical Analysis. *Farmaco* **1990**, *45* (6), 693–702.
- (130) Whatley, H. Basic Principles and Modes of Capillary Electrophoresis. In *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis*; Petersen, J. R., Mohammad, A. A., Eds.; Pathology and Laboratory Medicine; Humana Press: Totowa, NJ, 2001; pp 21–58. [https://doi.org/10.1007/978-1-59259-120-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-59259-120-6_2).
- (131) Groom, C. A.; Beaudet, S.; Halasz, A.; Paquet, L.; Hawari, J. Application of Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Electrokinetic Chromatography (SDS MEKC) for the Rapid Measurement of Aqueous Phase 2,4,6-Trinitrotoluene Metabolites in Anaerobic Sludge: A Comparison with LC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (11), 2330–2336. <https://doi.org/10.1021/es991233x>.
- (132) TAVERNA, M.; POTIER, I. L.; MORIN, P. Électrophorèse capillaire - Appareillage <https://www.techniques-ingénieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-techniques-d-analyse-tiata/archive-1/electrophorese-capillaire-p3366/> (accessed Feb 13, 2019).
- (133) Gamat, S. N.; Fotouhi, L.; Talebpour, Z. The Application of Electrochemical Detection in Capillary Electrophoresis. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, *14* (3), 717–725. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-1023-7>.
- (134) Jong, G. de. Detection in Capillary Electrophoresis – An Introduction. In *Capillary Electrophoresis–Mass Spectrometry (CE-MS)*; John Wiley & Sons, Ltd, 2016; pp 1–5. <https://doi.org/10.1002/9783527693801.ch1>.
- (135) Stoltz, A.; Jooß, K.; Höcker, O.; Römer, J.; Schlecht, J.; Neusüß, C. Recent Advances in Capillary Electrophoresis-Mass Spectrometry: Instrumentation, Methodology and Applications. *ELECTROPHORESIS* **2019**, *40* (1), 79–112. <https://doi.org/10.1002/elps.201800331>.
- (136) Timerbaev, A. R.; Küng, A.; Keppler, B. K. Capillary Electrophoresis of Platinum-Group Elements. *J. Chromatogr. A* **2002**, *945* (1), 25–44. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01489-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01489-3).
- (137) Sommer, L.; Vlašáneková, R. A Survey of the Potential of the High Performance Liquid Chromatography and Capillary Zone Electrophoresis for the Determination of Platinum and Platinum Group Metals. *Chromatographia* **2000**, *52* (11–12), 692–702. <https://doi.org/10.1007/BF02490992>.
- (138) Baraj, B.; Sastre, A.; Merkoçi, A.; Martínez, M. Determination of Chloride Complex of Au(III) by Capillary Zone Electrophoresis with Direct UV Detection. *J. Chromatogr. A* **1995**, *718* (1), 227–232. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00655-9](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00655-9).
- (139) Zhang, H.-W.; Jia, L.; Hu, Z.-D. Determination of Palladium(II) as Chlоро Complex by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1995**, *704* (1), 242–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00121-3](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00121-3).
- (140) Thornton, M. J.; Fritz, J. S. Separation of Inorganic Anions in Acidic Solution by Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1997**, *770* (1), 301–310. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00170-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00170-2).
- (141) Baraj, B.; Sastre, A.; Martínez, M.; Spahiu, K. Simultaneous Determination of Chloride Complexes of Pt(IV) and Pd(II) by Capillary Zone Electrophoresis with Direct UV Absorbance Detection. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *319* (1), 191–197. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00472-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00472-6).
- (142) Boily, J.-F.; Seward, T. M. Palladium(II) Chloride Complexation: Spectrophotometric Investigation in Aqueous Solutions from 5 to 125°C and Theoretical Insight into Pd-Cl and Pd-OH<sub>2</sub> Interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (15), 3773–3789. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.015>.
- (143) Buchberger, W.; Semenova, O. P.; Timerbaev, A. R. Metal Ion Capillary Zone Electrophoresis with Direct UV Detection: Separation of Metal Cyanide Complexes. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1993**, *16* (3), 153–156. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240160304>.
- (144) Aguilar, M.; Farran, A.; Martínez, M. Determination of Gold(I) and Silver(I) Cyanide in Ores by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1993**, *635* (1), 127–131. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83122-9](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83122-9).

- (145) Buchberger, W.; Haddad, P. R. Separation of Metallo-Cyanide Complexes by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1994**, *687* (2), 343–349. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)00826-4](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)00826-4).
- (146) Lee, H.-J.; Lee, S.-H.; Chung, K.-S.; Lee, K.-W. Determination of Pd(II) and Pt(II) Metal Cyano Complexes Using Capillary Electrophoresis. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15* (11), 945–949.
- (147) Kuban, P.; Buchberger, W.; Haddad, P. R. Determination of Metallo-Cyanides by Capillary Electrophoresis after Concentration on Supported Liquid Membranes. *J. Chromatogr. A* **1997**, *770* (1), 329–336. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00030-7).
- (148) Aguilar, M.; Farran, A.; Martí, V. Capillary Electrophoretic Determination of Cyanide Leaching Solutions from Automobile Catalytic Converters. *J. Chromatogr. A* **1997**, *778* (1), 397–402. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00327-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00327-0).
- (149) Hamáček, J.; Havel, J. Determination of Platinum(II,IV) and Palladium(II) as Thiocyanate Complexes by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1999**, *834* (1), 321–327. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00848-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00848-6).
- (150) Mojski, M.; Gluch, I.; Obarski, N. Capillary Zone Electrophoresis Determination of Noble Metals as a Bromide Complexes. *Chem Anal Wars.* **1997**, *42*, 825–835.
- (151) Khramov, A. N.; Havel, J. Separation of Platinum Metals as Thiourea Complexes by HPLC and CZE. *Scr. Fac Sci Nat Univ Mas Brno* **1998**, *27* (63).
- (152) Balcerzak, M. Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2011**, *41* (3), 214–235. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.588922>.
- (153) Rao, C. R. M.; Reddi, G. S. Platinum Group Metals (PGM); Occurrence, Use and Recent Trends in Their Determination. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2000**, *19* (9), 565–586. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00031-5).
- (154) Strnad, L.; Šebek, O.; Fayadová, M.; Vrba, J. Determination of Gold in e-Waste Dust Samples and Geological Matrices by ICP-MS after Extraction by an HClO<sub>4</sub>-HBr-HI-Aqua Regia Mixture. *Geostand. Geoanalytical Res.* **2016**, *40* (2), 257–266. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00368.x>.
- (155) Petrova, P.; Velichkov, S.; Velitchkova, N.; Havezov, I.; Daskalova, N. Problems, Possibilities and Limitations of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in the Determination of Platinum, Palladium and Rhodium in Samples with Different Matrix Composition. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2010**, *65* (2), 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.12.005>.
- (156) Eleni, P. S.; Thomaidis, N. S.; Piperaki, E. A. Investigation of the Mechanism of the Electrothermal Atomization of Platinum in a Graphite Furnace from Aqueous Solutions and Serum Samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20* (2), 111–117. <https://doi.org/10.1039/B410776D>.
- (157) Sanchez Rojas, F.; Bosch-Ojeda, C.; Pavón, J. Determination of Rhodium and Platinum by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration with a Chelating Resin. *J. Braz. Chem. Soc. - JBCS* **2007**, *18*. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000600024>.
- (158) Mokhodoeva, O. B.; Nikulin, A. V.; Myasoedova, G. V.; Kubrakova, I. V. A New Combined ETAAS Method for the Determination of Platinum, Palladium, and Gold Traces in Natural Samples. *J. Anal. Chem.* **2012**, *67* (6), 531–536. <https://doi.org/10.1134/S1061934812060093>.
- (159) Medved, J.; Bujdos, M.; Matús, P.; Kubová, J. Determination of Trace Amounts of Gold in Acid-Attacked Environmental Samples by Atomic Absorption Spectrometry with Electrothermal Atomization after Preconcentration. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *379* (1), 60–65. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2538-9>.
- (160) Ernst, T.; Popp, R.; Wolf, M.; van Eldik, R. Analysis of Eco-Relevant Elements and Noble Metals in Printed Wiring Boards Using AAS, ICP-AES and EDXRF. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375* (6), 805–814. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1802-8>.
- (161) Locatelli, C. Voltammetric Analysis of Trace Levels of Platinum Group Metals – Principles and Applications. *Electroanalysis* **2007**, *19* (21), 2167–2175. <https://doi.org/10.1002/elan.200704026>.
- (162) Kolpakova, N. A.; Smyshlyayeva, E. A.; Tuzikov, S. A.; Doroshenko, A. V. Determination of Platinum in Biological Materials by Stripping Voltammetry. *J. Anal. Chem.* **2003**, *58* (3), 268–271. <https://doi.org/10.1023/A:1022646722946>.

- (163) Balcerzak, M. Analytical Methods for the Determination of Platinum in Biological and Environmental Materials. A Review. *The Analyst* **1997**, *122* (5), 67R–74R.
- (164) Artem’ev, O. I. Metal Extraction in Activation Analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, *173* (1), 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF02102704>.
- (165) Dai, X.; Koeberl, C.; Fröschl, H. Determination of Platinum Group Elements in Impact Breccias Using Neutron Activation Analysis and Ultrasonic Nebulization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Anion Exchange Preconcentration. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *436* (1), 79–85. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00902-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00902-3).
- (166) Whitesides, G. M. The Origins and the Future of Microfluidics. *Nature* **2006**, *442* (7101), 368–373. <https://doi.org/10.1038/nature05058>.
- (167) Les mille promesses de la microfluidique <https://www.lesechos.fr/2014/09/les-mille-promesses-de-la-microfluidique-310059> (accessed Apr 24, 2019).
- (168) Les micro-réacteurs : opportunités et applications pour les industries chimiques - 2007 <https://www.entreprises.gouv.fr/secteurs-professionnels/micro-reacteurs-opportunities-et-applications-pour-industries-chimiques-2007> (accessed Apr 24, 2019).
- (169) Nge, P. N.; Rogers, C. I.; Woolley, A. T. Advances in Microfluidic Materials, Functions, Integration, and Applications. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (4), 2550–2583. <https://doi.org/10.1021/cr300337x>.
- (170) Yu, C.; Davey, M. H.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. Monolithic Porous Polymer for On-Chip Solid-Phase Extraction and Preconcentration Prepared by Photoinitiated In Situ Polymerization within a Microfluidic Device. *Anal. Chem.* **2001**, *73* (21), 5088–5096. <https://doi.org/10.1021/ac0106288>.
- (171) Kim, J.-K.; Shin, D.-S.; Chung, W.-J.; Jang, K.-H.; Lee, K.-N.; Kim, Y.-K.; Lee, Y.-S. Effects of Polymer Grafting on a Glass Surface for Protein Chip Applications. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2004**, *33* (2), 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2003.08.015>.
- (172) Gunda, N. S. K.; Singh, M.; Norman, L.; Kaur, K.; Mitra, S. K. Optimization and Characterization of Biomolecule Immobilization on Silicon Substrates Using (3-Aminopropyl)Triethoxysilane (APTES) and Glutaraldehyde Linker. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.130>.
- (173) Iliescu, C.; Taylor, H.; Avram, M.; Miao, J.; Franssila, S. A Practical Guide for the Fabrication of Microfluidic Devices Using Glass and Silicon. *Biomicrofluidics* **2012**, *6* (1), 016505–016505–016516. <https://doi.org/10.1063/1.3689939>.
- (174) Liu, J.; Shang, J.; Tang, J.; Huang, Q. A. Micromachining of Pyrex 7740 Glass by Silicon Molding and Vacuum Anodic Bonding. *J. Microelectromechanical Syst.* **2011**, *20* (4), 909–915. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2011.2160043>.
- (175) Mellors, J. S.; Gorbounov, V.; Ramsey, R. S.; Ramsey, J. M. Fully Integrated Glass Microfluidic Device for Performing High-Efficiency Capillary Electrophoresis and Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (18), 6881–6887. <https://doi.org/10.1021/ac800428w>.
- (176) Kubicki, W.; Walczak, R.; Dziuban, J. Injection, Separation and Fluorimetric Detection of DNA in Glass Lab-on-a-Chip for Capillary Gel Electrophoresis. *Opt. Appl.* **2011**, *61* (2).
- (177) Gokaltun, A.; Yarmush, M. L.; Asatekin, A.; Usta, O. B. Recent Advances in Nonbiofouling PDMS Surface Modification Strategies Applicable to Microfluidic Technology. *TECHNOLOGY* **2017**, *05* (01), 1–12. <https://doi.org/10.1142/S2339547817300013>.
- (178) McDonald, J. C.; Duffy, D. C.; Anderson, J. R.; Chiu, D. T.; Wu, H.; Schueller, O. J.; Whitesides, G. M. Fabrication of Microfluidic Systems in Poly(Dimethylsiloxane). *Electrophoresis* **2000**, *21* (1), 27–40. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-2683\(20000101\)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2683(20000101)21:1<27::AID-ELPS27>3.0.CO;2-C).
- (179) Ren, K.; Zhou, J.; Wu, H. Materials for Microfluidic Chip Fabrication. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (11), 2396–2406. <https://doi.org/10.1021/ar300314s>.
- (180) Lorenzo, R. D. Perfluoropolyethers: Analytical Method Development for a New Class of Compounds with the Potential to Be Long-Lived Environmental Contaminants. Thesis, 2012.
- (181) Rolland, J. P.; Van Dam, R. M.; Schorzman, D. A.; Quake, S. R.; DeSimone, J. M. Solvent-Resistant Photocurable “Liquid Teflon” for Microfluidic Device Fabrication. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (8), 2322–2323. <https://doi.org/10.1021/ja031657y>.

- (182) Becker, H.; Gärtner, C. Polymer Microfabrication Technologies for Microfluidic Systems. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390* (1), 89–111. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1692-2>.
- (183) Bongiovanni, R.; Medici, A.; Zompatori, A.; Garavaglia, S.; Tonelli, C. Perfluoropolyether Polymers by UV Curing: Design, Synthesis and Characterization. *Polym. Int.* **2012**, *61* (1), 65–73. <https://doi.org/10.1002/pi.3149>.
- (184) Bong, K. W.; Lee, J.; Doyle, P. S. Stop Flow Lithography in Perfluoropolyether (PFPE) Microfluidic Channels. *Lab. Chip* **2014**, *14* (24), 4680–4687. <https://doi.org/10.1039/C4LC00877D>.
- (185) Jellali, R.; Paullier, P.; Fleury, M.-J.; Leclerc, E. Liver and Kidney Cells Cultures in a New Perfluoropolyether Biochip. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *229*, 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.141>.
- (186) Tsao, C.-W.; DeVoe, D. L. Bonding of Thermoplastic Polymer Microfluidics. *Microfluid. Nanofluidics* **2009**, *6* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1007/s10404-008-0361-x>.
- (187) Ladner, Y.; d’Orlyé, F.; Perréard, C.; Da Silva, B.; Guyon, C.; Tatoulian, M.; Griveau, S.; Bedioui, F.; Varenne, A. Surface Functionalization of COC Microfluidic Materials by Plasma and Click Chemistry Processes. *Plasma Process. Polym.* **2013**, *10* (11), 959–969. <https://doi.org/10.1002/ppap.201300066>.
- (188) Brisset, F.; Vieillard, J.; Berton, B.; Morin-Grognet, S.; Duclairoir-Poc, C.; Le Derf, F. Surface Functionalization of Cyclic Olefin Copolymer with Aryldiazonium Salts: A Covalent Grafting Method. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *329*, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.060>.
- (189) Steigert, J.; Haeberle, S.; Brenner, T.; Müller, C.; Steinert, C. P.; Koltay, P.; Gottschlich, N.; Reinecke, H.; Rühe, J.; R Zengerle; et al. Rapid Prototyping of Microfluidic Chips in COC. *J. Micromechanics Microengineering* **2007**, *17* (2), 333. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/2/020>.
- (190) Mizuno, J.; Farrens, S.; Ishida, H.; Dragoi, V.; Shinohara, H.; Suzuki, T.; Ishizuka, M.; Glinsner, T.; Shoji, S. Cyclo-Olefin Polymer Direct Bonding Using Low Temperature Plasma Activation Bonding. In *2005 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems*; 2005; pp 346–349. <https://doi.org/10.1109/ICMENS.2005.37>.
- (191) Young, E. W. K.; Berthier, E.; Guckenberger, D. J.; Sackmann, E.; Lamers, C.; Meyvantsson, I.; Huttenlocher, A.; Beebe, D. J. Rapid Prototyping of Arrayed Microfluidic Systems in Polystyrene for Cell-Based Assays. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (4), 1408–1417. <https://doi.org/10.1021/ac102897h>.
- (192) LOI N° 2012-1442 Du 24 Décembre 2012 Visant à La Suspension de La Fabrication, de l'importation, de l'exportation et de La Mise Sur Le Marché de Tout Conditionnement à Vocation Alimentaire Contenant Du Bisphénol A; 2012.
- (193) Wang, Y.; Chen, H.; He, Q.; Soper, S. A. A High-Performance Polycarbonate Electrophoresis Microchip with Integrated Three-Electrode System for End-Channel Amperometric Detection. *ELECTROPHORESIS* **2008**, *29* (9), 1881–1888. <https://doi.org/10.1002/elps.200700377>.
- (194) Kimball, C.; Buch, J.; Lee, C.; DeVoe, D. L. Temperature Gradient Gel Electrophoresis in an Integrated Polycarbonate Microsystems. In *TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference on*, 2003; 2003; Vol. 1, pp 24–27 vol.1. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2003.1215244>.
- (195) Zhang, W.; Lin, S.; Wang, C.; Hu, J.; Li, C.; Zhuang, Z.; Zhou, Y.; Mathies, R. A.; Yang, C. J. PMMA/PDMS Valves and Pumps for Disposable Microfluidics. *Lab. Chip* **2009**, *9* (21), 3088–3094. <https://doi.org/10.1039/b907254c>.
- (196) Lei, K. F.; Li, W. J.; Yam, Y. Effects of Contact-Stress on Hot-Embossed PMMA Microchannel Wall Profile. *Microsyst. Technol.* **2005**, *11* (4–5), 353–357. <https://doi.org/10.1007/s00542-004-0454-8>.
- (197) Liu, K.; Xiang, J.; Ai, Z.; Zhang, S.; Fang, Y.; Chen, T.; Zhou, Q.; Li, S.; Wang, S.; Zhang, N. PMMA Microfluidic Chip Fabrication Using Laser Ablation and Low Temperature Bonding with OCA Film and LOCA. *Microsyst. Technol.* **2017**, *23* (6), 1937–1942. <https://doi.org/10.1007/s00542-016-2924-1>.
- (198) Wang, X.; Zhang, L.; Chen, G. Hot Embossing and Thermal Bonding of Poly(Methyl Methacrylate) Microfluidic Chips Using Positive Temperature Coefficient Ceramic Heater. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401* (8), 2657–2665. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5377-5>.
- (199) Ladner, Y.; D’Orlyé, F.; Perréard, C.; Da Silva, B.; Guyon, C.; Tatoulian, M.; Griveau, S.; Bedioui, F.; Varenne, A. Surface Functionalization by Plasma Treatment and Click Chemistry of a New Family of

- Fluorinated Polymeric Materials for Microfluidic Chips. *Plasma Process. Polym.* **2014**, *11* (6), 518–523. <https://doi.org/10.1002/ppap.201300120>.
- (200) Perréard, C.; Ladner, Y.; d’Orlyé, F.; Descroix, S.; Taniga, V.; Varenne, A.; Kanoufi, F.; Slim, C.; Griveau, S.; Bediouï, F. Electrochemically Assisted Micro Localized Grafting of Aptamers in a Microchannel Engraved in Fluorinated Thermoplastic Polymer Dyneon THV. *RSC Adv.* **2015**, *5* (15), 11128–11131. <https://doi.org/10.1039/C4RA14413A>.
- (201) Aboud, N.; Ferraro, D.; Taverna, M.; Descroix, S.; Smadja, C.; Tran, N. T. Dyneon THV, a Fluorinated Thermoplastic as a Novel Material for Microchip Capillary Electrophoresis. *Analyst* **2016**, *141* (20), 5776–5783. <https://doi.org/10.1039/C6AN00821F>.
- (202) Begolo, S.; Colas, G.; Viovy, J.-L.; Malaquin, L. New Family of Fluorinated Polymer Chips for Droplet and Organic Solvent Microfluidics. *Lab. Chip* **2011**, *11* (3), 508–512. <https://doi.org/10.1039/C0LC00356E>.
- (203) Jang, M.; Park, S.; Lee, N. Y. Polycarbonate Bonding Assisted by Surface Chemical Modification without Plasma Treatment and Its Application for the Construction of Plastic-Based Cell Arrays. *Sens. Actuators Phys.* **2014**, *206*, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.11.022>.
- (204) Amato, L.; Keller, S. S.; Heiskanen, A.; Dimaki, M.; Emnéus, J.; Boisen, A.; Tenje, M. Fabrication of High-Aspect Ratio SU-8 Micropillar Arrays. *Microelectron Eng* **2012**, *98* (C), 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2012.07.092>.
- (205) Tao, S. L.; Popat, K. C.; Norman, J. J.; Desai, T. A. Surface Modification of SU-8 for Enhanced Biofunctionality and Nonfouling Properties. *Langmuir* **2008**, *24* (6), 2631–2636. <https://doi.org/10.1021/la703066z>.
- (206) Blagoi, G.; Keller, S.; Johansson, A.; Boisen, A.; Dufva, M. Functionalization of SU-8 Photoresist Surfaces with IgG Proteins. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255* (5), 2896–2902. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.089>.
- (207) Walczak, R.; Sniadek, P.; Dziuban, J. A. SU-8 Photoresist as Material of Optical Passive Components Integrated with Analytical Microsystems for Real-Time Polymerase Chain Reaction. *Opt. Appl.* **2011**, *151* (4), 873–884.
- (208) Jackman, R. J.; Floyd, T. M.; Ghodssi, R.; Schmidt, M. A.; Jensen, K. F. Microfluidic Systems with On-Line UV Detection Fabricated in Photodefinable Epoxy. *J. Micromechanics Microengineering* **2001**, *11* (3), 263. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/11/3/316>.
- (209) Wägli, Ph.; Homsy, A.; de Rooij, N. F. Norland Optical Adhesive (NOA81) Microchannels with Adjustable Wetting Behavior and High Chemical Resistance against a Range of Mid-Infrared-Transparent Organic Solvents. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156* (2), 994–1001. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.005>.
- (210) Heuck, F.; van der Ploeg, P.; Staufer, U. Deposition and Structuring of Ag/AgCl Electrodes inside a Closed Polymeric Microfluidic System for Electroosmotic Pumping. *Microelectron. Eng.* **2011**, *88* (8), 1887–1890. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.01.058>.
- (211) Kim, S. H.; Yang, Y.; Kim, M.; Nam, S.-W.; Lee, K.-M.; Lee, N. Y.; Kim, Y. S.; Park, S. Simple Route to Hydrophilic Microfluidic Chip Fabrication Using an Ultraviolet (UV)-Cured Polymer. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (17), 3493–3498. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601203>.
- (212) Bartolo, D.; Degré, G.; Nghe, P.; Studer, V. Microfluidic Stickers. *Lab. Chip* **2008**, *8* (2), 274–279. <https://doi.org/10.1039/B712368J>.
- (213) Hung, L.-H.; Lin, R.; Phillip Lee, A. Rapid Microfabrication of Solvent -Resistant Biocompatible Microfluidic Devices. *Lab. Chip* **2008**, *8* (6), 983–987. <https://doi.org/10.1039/B717710K>.
- (214) Gu, H.; G. Duits, M. H.; Mugele, F. A Hybrid Microfluidic Chip with Electrowetting Functionality Using Ultraviolet (UV)-Curable Polymer. *Lab. Chip* **2010**, *10* (12), 1550–1556. <https://doi.org/10.1039/C001524E>.
- (215) Dupont, E. P.; Luisier, R.; Gijs, M. A. M. NOA 63 as a UV-Curable Material for Fabrication of Microfluidic Channels with Native Hydrophilicity. *Microelectron. Eng.* **2010**, *87* (5), 1253–1255. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.11.084>.
- (216) Arayanarakool, R.; Le Gac, S.; Van den Berg, A. Low-Temperature, Simple and Fast Integration Technique of Microfluidic Chips by Using a UV-Curable Adhesive. *Lab. Chip* **2010**, *10*, 2115–2121.

- (217) Natali, M.; Begolo, S.; Carofiglio, T.; Mistura, G. Rapid Prototyping of Multilayer Thiolene Microfluidic Chips by Photopolymerization and Transfer Lamination. *Lab. Chip* **2008**, *8* (3), 492–494. <https://doi.org/10.1039/B716594C>.
- (218) Cabral, J. T.; Hudson, S. D.; Harrison, C.; Douglas, J. F. Frontal Photopolymerization for Microfluidic Applications. *Langmuir* **2004**, *20* (23), 10020–10029. <https://doi.org/10.1021/la049501e>.
- (219) Sim, J. H.; Moon, H. J.; Roh, Y. H.; Jung, H. W.; Bong, K. W. Fabrication of NOA Microfluidic Devices Based on Sequential Replica Molding. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34* (5), 1495–1499. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0041-1>.
- (220) Wägli, P.; Homsy, A.; de Rooij, N. F. Norland Optical Adhesive (NOA81) Microchannels with Adjustable Surface Properties and High Chemical Resistance against IR-Transparent Organic Solvents. *Procedia Eng.* **2010**, *5*, 460–463. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.09.146>.
- (221) Cate, D. M.; Adkins, J. A.; Mettakoonpitak, J.; Henry, C. S. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (1), 19–41. <https://doi.org/10.1021/ac503968p>.
- (222) Grinias, J. P.; Kennedy, R. T. Advances in and Prospects of Microchip Liquid Chromatography. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *81*, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.002>.
- (223) Kutter, J. P. Liquid Phase Chromatography on Microchips. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1221*, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.044>.
- (224) Jacobson, S. C.; Hergenroeder, Roland.; Koutny, L. B.; Ramsey, J. Michael. Open Channel Electrochromatography on a Microchip. *Anal. Chem.* **1994**, *66* (14), 2369–2373. <https://doi.org/10.1021/ac00086a024>.
- (225) Constantin, S.; Freitag, R.; Solignac, D.; Sayah, A.; Gijs, M. A. M. Utilization of the Sol–Gel Technique for the Development of Novel Stationary Phases for Capillary Electrochromatography on a Chip. *Sens. Actuators B Chem.* **2001**, *78* (1), 267–272. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00824-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00824-3).
- (226) Xiao, D.; Le, T. V.; Wirth, M. J. Surface Modification of the Channels of Poly(Dimethylsiloxane) Microfluidic Chips with Polyacrylamide for Fast Electrophoretic Separations of Proteins. *Anal. Chem.* **2004**, *76* (7), 2055–2061. <https://doi.org/10.1021/ac035254s>.
- (227) Gaspar, A.; Nagy, A.; Lazar, I. Integration of Ground Aerogel Particles as Chromatographic Stationary Phase into Microchip. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218* (7), 1011–1015. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.091>.
- (228) Thurmann, S.; Mauritz, L.; Heck, C.; Belder, D. High-Performance Liquid Chromatography on Glass Chips Using Precisely Defined Porous Polymer Monoliths as Particle Retaining Elements. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1370*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.008>.
- (229) Ehlert, S.; Trojer, L.; Vollmer, M.; van de Goor, T.; Tallarek, U. Performance of HPLC/MS Microchips in Isocratic and Gradient Elution Modes. *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45* (3), 313–320. <https://doi.org/10.1002/jms.1719>.
- (230) Throckmorton, D. J.; Sheppard, T. J.; Singh, A. K. Electrochromatography in Microchips: Reversed-Phase Separation of Peptides and Amino Acids Using Photopatterned Rigid Polymer Monoliths. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (4), 784–789. <https://doi.org/10.1021/ac011077o>.
- (231) Chan, A. S.; Danquah, M. K.; Agyei, D.; Hartley, P. G.; Zhu, Y. A Parametric Study of a Monolithic Microfluidic System for On-Chip Biomolecular Separation. *Sep. Sci. Technol.* **2014**, *49* (6), 854–860. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.872144>.
- (232) Yang, R.; Pagaduan, J. V.; Yu, M.; Woolley, A. T. On Chip Preconcentration and Fluorescence Labeling of Model Proteins by Use of Monolithic Columns: Device Fabrication, Optimization, and Automation. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407* (3), 737–747. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7988-0>.
- (233) He, B.; Regnier, F. Microfabricated Liquid Chromatography Columns Based on Collocated Monolith Support Structures. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1998**, *17* (6), 925–932. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(98\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(98)00060-0).
- (234) Faure, K. Liquid Chromatography on Chip. *ELECTROPHORESIS* **2010**, *31* (15), 2499–2511. <https://doi.org/10.1002/elps.201000051>.

- (235) Slentz, B. E.; Penner, N. A.; Regnier, F. E. Capillary Electrochromatography of Peptides on Microfabricated Poly(Dimethylsiloxane) Chips Modified by Cerium(IV)-Catalyzed Polymerization. *J. Chromatogr. A* **2002**, *948* (1), 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01319-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01319-X).
- (236) Karlinsey, J. M. Sample Introduction Techniques for Microchip Electrophoresis: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *725*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.02.052>.
- (237) Fu, L.-M.; Tsai, C.-H. Electrokinetic Sample Injection. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*; Li, D., Ed.; Springer US, 2014; pp 1–10. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0\\_429-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27758-0_429-2).
- (238) Cong, H.; Xu, X.; Yu, B.; Yuan, H.; Peng, Q.; Tian, C. Recent Progress in Preparation and Application of Microfluidic Chip Electrophoresis. *J. Micromechanics Microengineering* **2015**, *25* (5), 053001. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/5/053001>.
- (239) Wu, J.; Gu, M. Microfluidic Sensing: State of the Art Fabrication and Detection Techniques. *J. Biomed. Opt.* **2011**, *16* (8), 080901. <https://doi.org/10.1117/1.3607430>.
- (240) Recent Advances in Microfluidic Detection Systems. *Bioanalysis* **2009**, *1* (5), 967–975. <https://doi.org/10.4155/bio.09.86>.
- (241) Gai, H.; Li, Y.; Yeung, E. S. Optical Detection Systems on Microfluidic Chips. In *Microfluidics*; Topics in Current Chemistry; Springer, Berlin, Heidelberg, 2011; pp 171–201. [https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_144](https://doi.org/10.1007/128_2011_144).
- (242) Johnson, M. E.; Landers, J. P. Fundamentals and Practice for Ultrasensitive Laser-Induced Fluorescence Detection in Microanalytical Systems. *ELECTROPHORESIS* **2004**, *25* (21–22), 3513–3527. <https://doi.org/10.1002/elps.200406086>.
- (243) Ban, E.; Song, E. J. Recent Developments and Applications of Capillary Electrophoresis with Laser-Induced Fluorescence Detection in Biological Samples. *J. Chromatogr. B* **2013**, *929* (Supplement C), 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2013.04.028>.
- (244) Ocaña-González, J. A.; Ramos-Payán, M.; Fernández-Torres, R.; Villar Navarro, M.; Bello-López, M. Á. Application of Chemiluminescence in the Analysis of Wastewaters – A Review. *Talanta* **2014**, *122*, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.028>.
- (245) Ali, I.; Alharbi, O. M. L.; Sanagi, M. M. Nano-Capillary Electrophoresis for Environmental Analysis. *Environ. Chem. Lett.* **2016**, *14* (1), 79–98. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0547-x>.
- (246) Liu, Y.; Huang, X.; Ren, J. Recent Advances in Chemiluminescence Detection Coupled with Capillary Electrophoresis and Microchip Capillary Electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2016**, *37* (1), 2–18. <https://doi.org/10.1002/elps.201500314>.
- (247) Alahmad, W.; Uraisin, K.; Nacapricha, D.; Kaneta, T. A Miniaturized Chemiluminescence Detection System for a Microfluidic Paper-Based Analytical Device and Its Application to the Determination of Chromium(III). *Anal. Methods* **2016**, *8* (27), 5414–5420. <https://doi.org/10.1039/C6AY00954A>.
- (248) Gencoglu, A.; Minerick, A. R. Electrochemical Detection Techniques in Micro- and Nanofluidic Devices. *Microfluid. Nanofluidics* **2014**, *17* (5), 781–807. <https://doi.org/10.1007/s10404-014-1385-z>.
- (249) Vandaveer, W. R.; Pasas-Farmer, S. A.; Fischer, D. J.; Frankenfeld, C. N.; Lunte, S. M. Recent Developments in Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2004**, *25* (21–22), 3528–3549. <https://doi.org/10.1002/elps.200406115>.
- (250) Martin, R. S.; Ratzlaff, K. L.; Huynh, B. H.; Lunte, S. M. In-Channel Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis Using an Electrically Isolated Potentiostat. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (5), 1136–1143. <https://doi.org/10.1021/ac011087p>.
- (251) Tanyanyiwa, J.; Leuthardt, S.; Hauser, P. C. Conductimetric and Potentiometric Detection in Conventional and Microchip Capillary Electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2002**, *23* (21), 3659–3666. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200211\)23:21<3659::AID-ELPS3659>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200211)23:21<3659::AID-ELPS3659>3.0.CO;2-M).
- (252) Kubáň, P.; Hauser, P. C. Fundamentals of Electrochemical Detection Techniques for CE and MCE. *ELECTROPHORESIS* **2009**, *30* (19), 3305–3314. <https://doi.org/10.1002/elps.200900217>.
- (253) Matysik, F.-M. Advances in Amperometric and Conductometric Detection in Capillary and Chip-Based Electrophoresis. *Microchim. Acta* **2008**, *160* (1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0802-3>.
- (254) Zemann, A. J.; Schnell, E.; Volgger, D.; Bonn, G. K. Contactless Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (3), 563–567. <https://doi.org/10.1021/ac9707592>.

- (255) Fracassi da Silva, J. A.; do Lago, C. L. An Oscillometric Detector for Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (20), 4339–4343. <https://doi.org/10.1021/ac980185g>.
- (256) Coltro, W. K. T.; da Silva, J. A. F.; Carrilho, E. Fabrication and Integration of Planar Electrodes for Contactless Conductivity Detection on Polyester-Toner Electrophoresis Microchips. *Electrophoresis* **2008**, *29* (11), 2260–2265. <https://doi.org/10.1002/elps.200700761>.
- (257) Kubáň, P.; Hauser, P. C. Contactless Conductivity Detection for Analytical Techniques: Developments from 2016 to 2018. *Electrophoresis* **2018**. <https://doi.org/10.1002/elps.201800248>.
- (258) Feng, X.; Liu, B.-F.; Li, J.; Liu, X. Advances in Coupling Microfluidic Chips to Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **2015**, *34* (5), 535–557. <https://doi.org/10.1002/mas.21417>.
- (259) Licklider, L.; Wang, X.-Q.; Desai, A.; Tai, Y.-C.; Lee, T. D. A Micromachined Chip-Based Electrospray Source for Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (2), 367–375. <https://doi.org/10.1021/ac990967p>.
- (260) He, X.; Chen, Q.; Zhang, Y.; Lin, J.-M. Recent Advances in Microchip-Mass Spectrometry for Biological Analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2014**, *53* (Supplement C), 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.013>.
- (261) Chen, X.; Liu, C.; Xu, Z.; Pan, Y.; Liu, J.; Du, L. An Effective PDMS Microfluidic Chip for Chemiluminescence Detection of Cobalt (II) in Water. *Microsyst. Technol.* **2013**, *19* (1), 99–103. <https://doi.org/10.1007/s00542-012-1551-8>.
- (262) Kokkinos, C.; Economou, A. Microfabricated Chip Integrating a Bismuth Microelectrode Array for the Determination of Trace Cobalt(II) by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *229*, 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.148>.
- (263) Han, H.; Zheng, Z.; Pan, D.; Wang, C.; Hu, X.; Wang, Y. Portable Microfluidic Chip Electrophoresis Device with Integrated Pt Electrodes for the Analysis of AgNPs. *Micro Amp Nano Lett.* **2018**, *13* (3), 302–305. <https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0515>.
- (264) Kudr, J.; Zitka, O.; Klimanek, M.; Vrba, R.; Adam, V. Microfluidic Electrochemical Devices for Pollution Analysis—A Review. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *246*, 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.052>.
- (265) Yang, M.-P.; Huang, Z.; Xie, Y.; You, H. Development of Microchip Electrophoresis and Its Applications in Ion Detection. *Chin. J. Anal. Chem.* **2018**, *46* (5), 631–641. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(18\)61085-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(18)61085-0).
- (266) Lu, X. *Sensing Techniques for Food Safety and Quality Control: Sensing Techniques for Food Safety and Quality Control*; Royal Society of Chemistry, 2017.
- (267) Yin, C.-Y.; Nikoloski, A. N.; Wang, M. Microfluidic Solvent Extraction of Platinum and Palladium from a Chloride Leach Solution Using Alamine 336. *Miner. Eng.* **2013**, *45*, 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.01.013>.
- (268) Kriel, F. H.; Holzner, G.; Grant, R. A.; Woollam, S.; Ralston, J.; Priest, C. Microfluidic Solvent Extraction, Stripping, and Phase Disengagement for High-Value Platinum Chloride Solutions. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *138*, 827–833. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.055>.
- (269) Kriel, F. H.; Woollam, S.; Gordon, R. J.; Grant, R. A.; Priest, C. Numbering-up Y–Y Microfluidic Chips for Higher-Throughput Solvent Extraction of Platinum(IV) Chloride. *Microfluid. Nanofluidics* **2016**, *20* (10), 138. <https://doi.org/10.1007/s10404-016-1802-6>.
- (270) Nogami, T.; Hashimoto, M.; Tsukagoshi, K. Metal Ion Analysis Using Microchip CE with Chemiluminescence Detection Based on 1,10-Phenanthroline–Hydrogen Peroxide Reaction. *J. Sep. Sci.* **2009**, *32* (3), 408–412. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800448>.
- (271) Apilux, A.; Dungchai, W.; Siangproh, W.; Praphairaksit, N.; Henry, C. S.; Chailapakul, O. Lab-on-Paper with Dual Electrochemical/Colorimetric Detection for Simultaneous Determination of Gold and Iron. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (5), 1727–1732. <https://doi.org/10.1021/ac9022555>.

# **CHAPTER II**

## **BEHAVIOR OF PRECIOUS METALS IN ARTIFICIAL LEACH LIQUOR: SPECIATION AND INTERACTION WITH THIOUREA**

## SUMMARY

---

<b>SUMMARY .....</b>	<b>137</b>
<b>SYMBOLS AND ABBREVIATIONS.....</b>	<b>138</b>
ABBREVIATIONS.....	138
SYMBOLS.....	138
<b>LIST OF FIGURES.....</b>	<b>138</b>
<b>LIST OF TABLES .....</b>	<b>140</b>
<b>I. PREFACE .....</b>	<b>141</b>
<b>II. SPECIATION OF PRECIOUS METALS IN ACIDIC LEACH LIQUORS IN VIEW OF THEIR FURTHER RECYCLING .....</b>	<b>142</b>
ABSTRACT.....	142
KEYWORDS .....	142
1. INTRODUCTION .....	142
2. MATERIALS AND METHODS .....	149
2.1. Reagent.....	149
2.2. UV-Visible spectrophotometry .....	149
2.3. Capillary electrophoresis .....	149
2.4. Electrochemistry .....	149
3. RESULTS & DISCUSSION .....	150
3.1. Speciation of palladium in aqueous HCl solution: influence of thiourea.....	150
3.2. Speciation of platinum in aqueous HCl solution: influence of thiourea .....	157
3.3. Speciation of gold in aqueous HCl solution: influence of thiourea .....	161
4. CONCLUSION.....	167
5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	167
6. REFERENCES .....	167
<b>III. SUPPORTING INFORMATION .....</b>	<b>168</b>
III.1. CAPILLARY ELECTROPHORESIS.....	168
III.1.1. BGE composition .....	168
III.1.2. Determination of the electroosmotic flow .....	169
III.1.3. Chloride concentration influence .....	170
III.2. PT IDENTIFICATION .....	171
<b>IV – CONCLUSION .....</b>	<b>173</b>
<b>BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>173</b>

## SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

---

### Abbreviations

<b>ADEME</b>	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	<b>o.d.</b>	Oxidation degree
<b>BGE</b>	Background electrolyte	<b>PCBs</b>	Printed circuit boards
<b>CE</b>	Capillary electrophoresis	<b>PGM</b>	Platinum group metals
<b>CE</b>	Counter electrode	<b>RE</b>	Reference electrode
<b>CV</b>	Cyclic voltammetry	<b>rpm</b>	Rotate per minuts
<b>EEE</b>	Electrical and Electronic Equipments	<b>SCE</b>	Saturated calomel electrode
<b>eof</b>	Electroosmotic flow	<b>WE</b>	Working electrode
<b>LHV</b>	Linear hydrodynamic voltammetry	<b>WEEE</b>	Waste EEE

### Symbols

<b>Ag</b>	Silver	<b>Pd</b>	Palladium
<b>Ag</b>	Silver	<b>Pt</b>	Platinum
<b>Al</b>	Aluminium	<b>Sn</b>	Tin
<b>Au</b>	Gold	<b>Zn</b>	Zinc
<b>Cu</b>	Copper	$\mu i$	Electrophoretic mobility of specie i ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ )
<b>Fe</b>	Iron	<b>HCl</b>	Hydrochloric acid
<b>Ni</b>	Nickel	$\lambda$	Absorption wavelenght (nm)
<b>Pb</b>	Lead	$\epsilon$	Absorption coefficient ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )
<b>Pd</b>	Palladium		

## LIST OF FIGURES

---

Figure 1 – UV absorption spectra of Pd solution with or without thiourea at different molar ratios. Straight line: fresh 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd in 0.1 mol/L HCl after 7 days storage. Dotted line: 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Square: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 20  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Tile: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 80  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Triangle: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 200  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl..... 151

Figure 2 – Speciation diagram of 1 mmol/L Pd (o.d. of +II), Pt (o.d. of +II) in 0.1 mol/L HCl in presence of thiourea and 0.5 mmol/L Au (o.d. of +III) in 0.14 mol/L HCl in presence of thiourea. ..... 153

Figure 3 – Electrophoretic separation of Pd ion (a) 1 mmol/L diluted in HCl 0.1 mol/L, separated in BGE (NaCl 50 mmol/L / HCl 1 mmol/L) under a voltage of -11 kV and detected at 222 and 270 nm. (b) 1 mmol/L diluted in thiourea 10 mmol/L / HCl 0.1 mol/L, separated in BGE with or without 2 mmol/L thiourea under a voltage of +11 kV, and detected at 246 nm. Separation conditions: Fused silica, capillary

length 35 cm ; detector 26.5 cm ; 50 µm internal diameters. Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2 s).....	154
Figure 4 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of palladium solutions in HCl containing or not thiourea; scan rate 100mV/s. (a) Straight line: fresh Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation. Dash line: Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after 7 days storage. Dotted line: HCl 0.1 mol/L. (b) Straight line: Pd 1mmol/L + thiourea 4 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dashed line: Pd 1mmol/L + thiourea 10 mmol/L in HCl 0.1mol/L. Dotted line: thiourea 2 mmol/L in HCl 0.1 mol/L.....	156
Figure 5 – UV absorption spectra of platinum solution with or without thiourea at different molar ratios. Straight line: fresh 20 µmol/L Pt in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 20 µmol/L Pt in 0.1mol/L HCl after 7 days storage. Dotted line: 40 µmol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl. Square: 20 µmol/L Pt + 20 µmol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl. Tile: 20 µmol/L Pt + 80 µmol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl. Triangle: 20 µmol/L Pt + 200 µmol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl.....	158
Figure 6 – Electrophoretic analysis of Pt ion (a) 1 mmol/L diluted in HCl 0.1 mol/L, separated in BGE (NaCl 50 mmol/L / HCl 1 mmol/L) under a voltage of -11 kV, and detected at 210 and 260 nm. (b) 1 mmol/L diluted in thiourea 10 mmol/L / HCl 0.1 mol/L, separated in BGE with or without 2 mmol/L thiourea under a voltage of +11kV, and detected at 246nm. Separation conditions: Fused silica, capillary length 35 cm ; detector 26.5 cm ; 50 µm internal diameters. Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2 s).....	159
Figure 7 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Pt in HCl containing or not thiourea ; scan rate 100mV/s. (a) Straight line: fresh Pt 1 mmol/L in HCl 0.1mol/L after preparation. Dash line: Pt 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after 7 days storage. Dotted line: HCl 0.1 mol/L. (b) Straight line: Pt 1 mmol/L + thiourea 4 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dash line: Pt 1 mmol/L + thiourea 10 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dotted line: thiourea 2 mmol/L in HCl 0.1 mol/L.....	160
Figure 8 – Principle of determination of the eof. Red strip = DMF 1/2500 in water ; +X kV (step 5) can vary in function of the electrolyte, and the duration of migration.....	169
Figure 9 – Electropherogram from successive injections of DMF for electroosmotic flow determination. Parameters as described above, with L <sub>t</sub> = 35 cm, L <sub>d</sub> = 26.5 cm, Vprog = +4 kV, t <sub>migr</sub> = 600 s, t <sub>inj</sub> = 2 s, ΔP = 30 mbar, BGE made of HCl 1 mmol.L <sup>-1</sup> and NaCl 50 mmol.L <sup>-1</sup> .....	170
Figure 10 – Evolution of the electrophoretic mobility in function of chloride concentration in the BGE. Sample: Pt 1 mmol.L <sup>-1</sup> , Pd 1 mmol.L <sup>-1</sup> , Au 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> in HCl 0.14 mol.L <sup>-1</sup> . Separation condition: Fused silica, capillary length 35 cm; detector 26.5 cm; 50 µm internal diameters, BGE HCl 1 mmol.L <sup>-1</sup> + NaCl 25-50-100 mmol.L <sup>-1</sup> (ionic strength 26, 51 and 101 mmol.L <sup>-1</sup> ) . Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2s).....	171
Figure 11 – UV absorption spectra of Pt (+II) or (+IV) from 400 to 200 nm. Straight line: 20 µmol/L K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> in 0.1 mol/L HCl. Dashed line: 20 µmol/L H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> in 0.1 mol/L HCl.....	172
Figure 12 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Pt solutions in HCl; scan rate 100mV/s. Straight line: K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation. Dashed line: H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Conditions as described in the article.....	172

#### *Supplementary information*

Figure S1 – Cost percentage in function of weight percentage of different metallic species present in waste PCBs.....	143
---	-----

Figure S2 – Linear hydrodynamic voltammetry of a solution of Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L at glassy carbon electrode at 0.1V/s.....	156
Figure S3 – Linear hydrodynamic voltammetry of different platinum solutions at glassy carbon electrode at 0.1V/s.....	161
Figure S4 – UV absorption spectra of Au solution in HCl with or without thiourea at different molar ratios. .....	162
Figure S5 – Electrophoretic separation of Au ion .....	163
Figure S6 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Au solutions in HCl containing or not thiourea ; scan rate 100mV/s. ....	165
Figure S7 – Linear hydrodynamic voltammetry of Au 0.5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L at glassy carbon electrode at 0.1V/s.....	166
Figure S8 – Evolution of the logarithm of reduction peak current of $\text{AuCl}_4^-$ with the logarithm of the scan rate. ....	166

## LIST OF TABLES

---

### *Supplementary information*

Table S1 – Leaching processes describes in the literature for the recovery of precious metals in waste PCBs. .....	144
Table S2 – Reported values of Absorption Coefficient $\mathfrak{E}^*$ corresponding to maximum absorption peaks of UV spectra of Pd, Pt and Au ion in solution. ....	152

## I. PREFACE

---

*This Chapter presents the speciation of the metals studied in artificial leach media. Indeed, a better understanding of the complexes formed in acidic media is required to predict their physicochemical properties, and to control the experimental conditions for their analysis and recycling.*

*This Chapter is composed of the submitted article, followed by complementary information: a few CE discussions about the BGE composition and its influence on the analysis, and CV experiments for Pt ion identification and confirmation.*

*I contributed to the article by realizing the experimental work and writing the first draft of each part of the text, which was revised and discussed with my supervisors by iteration.*

## II. SPECIATION OF PRECIOUS METALS IN ACIDIC LEACH LIQUORS IN VIEW OF THEIR FURTHER RECYCLING

---

Gouyon J.<sup>1,2</sup>, D'Orlyé F.<sup>1</sup>, Zimmerman J.<sup>1</sup>, Griveau S.<sup>1</sup>, Bediou F.<sup>1</sup>, Varenne A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chimie ParisTech, PSL University, CNRS 2027, Institute of Chemistry for Life and Health Sciences, SEISAD 75005 Paris, France.

<sup>2</sup> French Environment and Energy Management Agency, 20, avenue du Grésillé BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France

### Abstract

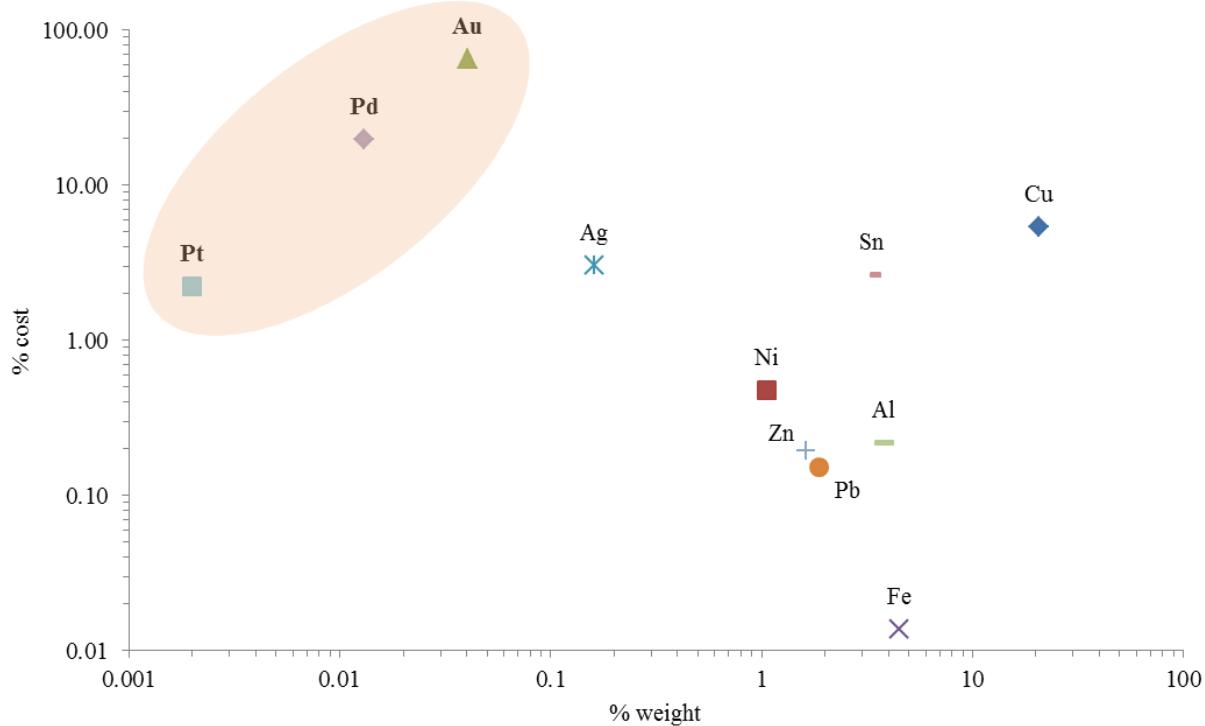
Waste printed circuits boards are a major source of strategic materials such as platinum group metals since they are used for the fabrication of technological devices, such as hard drive discs, capacitors, diodes, etc. Because of the high cost of platinum, palladium and gold ( $> 25\text{k}\text{\euro} / \text{kg}$ ), an economic and environmental challenge is their recycling from printed circuit boards, that represent around 2% weight of electronic equipment. Hydrometallurgical treatments allow to recover these metals in solution, with a high recovery rate for a leaching liquor made of thiourea in hydrochloric acid. So as to develop an efficient recycling process from this leach liquor, one requires the speciation of these strategic metals. For this purpose, platinum, palladium and gold were dissolved in model leach liquors made of hydrochloric acid and thiourea at low concentration. The identification of metal complexes was determined in function of thiourea concentration (between 10  $\mu\text{mol/L}$  and 10 mmol/L) by the combination of UV-Visible spectrometry, cyclic voltammetry and for the first time capillary electrophoresis.

### Keywords

Strategic metals –Thiourea – UV spectrophotometry – Voltammetry – Electrophoresis

### 1. Introduction

The Electrical and Electronic Equipment (EEE) are more and more common in our daily life, and their production is still increasing since the past decades. Computers, smartphones or televisions represent a major source of diverse materials such as strategic ones, as they turn to become waste (WEEE, Waste Electrical and Electronic Equipment). Those materials are defined by the European Commission <sup>1</sup> as species with supply risks and of high economic issue. Particularly, the Printed Circuits Boards (PCBs) - that compose almost 2% weight of the WEEE <sup>2</sup> - contain a high diversity of strategic materials, like platinum group metals (PGM) or rare earth elements. These elements that are mostly produced in South Africa and in Russia <sup>3</sup> are present in relatively low content ( $< 1\%$  weight) but represent a high added value that needs to be valorized because of their nature (see Fig.S1 in supporting information).



**Figure S1 – Cost percentage in function of weight percentage of different metallic species present in waste PCBs.** %cost is calculated for a specie *i* according to the formula (%cost, *i* = %mass, *i*.Cost, kg, *i* /  $\sum_i$  %mass, *i*.Cost, kg, *i*)

Particularly, platinum (Pt) and palladium (Pd) are used in the fabrication process of hard drive discs, capacitors, diodes, etc. Pt and Pd recovery is even more interesting due to their high cost (>25 k€ per kilogram in 2018)<sup>4</sup>. Gold (Au), which is not currently considered as critical raw material, is also interesting to collect because it represents the most recoverable metallic species in PCBs. It has to be taken into account that the spatial and temporal origin of a PCBs is of importance, due to the fact that the EEE are becoming more and more efficient since the last decades and tend to contain more and more critical materials.

The recycling process of the waste PCBs is an important step for the recovery of these metals, and goes through different steps described in the literature that can be summarized as follows<sup>5</sup> : (i) a mechanical treatment to split different categories of materials (plastics, ferrous and non-ferrous metals), (ii) pyrolysis technics to remove plastics that remain in order to obtain a metallic powder, and (iii) hydrometallurgical treatments to dissolve the metals (selectively or not) by leaching. There exists a lot of different media to perform the leaching of Pt, Pd and Au, such as acidic aqueous media containing oxidizing agents, cyanide or other organic ligands (thiourea, thiosulfate...). Depending on the composition of the leach liquor, the selectivity and the kinetics of dissolution reaction of the metallic compounds vary from one method to another (see table S1 in supporting information).

*CHAPTER II - BEHAVIOR OF PRECIOUS METALS IN ARTIFICIAL LEACH LIQUOR:  
SPECIATION AND INTERACTION WITH THIOUREA*

---

**Table S1 – Leaching processes describes in the literature for the recovery of precious metals in waste PCBs. Associated sources :<sup>6-17</sup>**

	MATRICES	LEACHING PROCESS (RATIO SOLID/LIQUID IN G/ML)	TARGET	CONCENTRATION / RECOVERY	INTERFERENCES	INITIAL AMOUNT (MG / G PCBs)	ADVANTAGES	INCONVENIENTS	WASTES/ CONSUMPTION
<b>CYANIDE</b>	Mobile phone Crush PCBs < 1mm	10g PCBs Ratio S/L = 1/20	Au	29.5 mg/L* / 60%	-	0,88	-	-	Commercial Solution
		<b>Solution :</b> Commercial Cyanide Galvatripper (6-8% KCN) pH 12.6 25°C, 4h							
<b>THIOUREA</b>	Mobile phone Crush PCBs 0.3mm	Ratio S/L = 1/5* (solid obtained after previous treatment) <b>Solution :</b> 0.1 mol/L NaCN pH 11 20°C, 24h	Au	120 mg/L / 97.1%	Cu, Ag, Pd	-	Adapted to the leaching Au/Ag	-	19kg NaCN / ton PCBs
	Computer Crush PCBs < 0.3 mm	Ratio S/L = 1/7* (solid obtained after previous treatment) <b>Solution :</b> 20g/L Thiourea 6g/L ferric ions 10g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25°C, 3h, 200 rpm	Au	15.49 mg/L / 84.31%	Cu	0.13	No need to remove plastics	Acidic solution	-
	Mobile phone Crush PCBs + pyrolysis (750°C, 6h) < 75µm	Ratio S/L = 1/350 <b>Solution :</b> Thiourea 0.5 mol/L 0.05 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 45°C, 6h, 150 rpm (Au)  60°C, 4h, 150 rpm (Au)	Au	9.14 mg/L* / 92.2%	Cu / Ni	3.47	Chemicals "environmentally friendly"	-	-
		Ag,	Ag,	19.43 mg/L* / 94.8%		7.17	Cheap		
		Pd,	Pt	-		0.92			
						0.39			

*CHAPTER II - BEHAVIOR OF PRECIOUS METALS IN ARTIFICIAL LEACH LIQUOR:  
SPECIATION AND INTERACTION WITH THIOUREA*

---

Mobile phone Crush PCBs + dry (100°C, 1h) <0.149mm	Ratio S/L = 1/80  <b><i>Solution :</i></b> Thiourea 24g/L  0.6% Fe(III) 25°C, 2h	Au  Ag	0.48 mg/L* / 89.67%  3.26 mg/L* / 48.3%	NR	0.04  0.54	Rapid leaching kinetic, efficient and selective,  Low toxicity / Cheap	-	-
	Computer Crush PCBs < 2mm	Ratio S/L = 1/10 (solid obtained after previous treatment)  <b><i>Solution :</i></b> Thiourea 20g/L  Fe(III) 6g/L  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol/L  25°C, 500 rpm	Au  Ag	20.1 mg/L / 84.5%*  7.9 mg/L / 11.5%*	Cu,Ni, Sn, Zn, Pb	0.24  0.69	-	Cu = interferent (decomposition of thiourea)
Integrated circuits, pyrolysis, crush and magnetic separation (non magnetic) < 0.149 mm	Ratio S/L = 1/100  <b><i>Solution :</i></b> Thiourea 70g/L Iron sulfate 13g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3,6 mol/L 25°C, 7h, 150 rpm	Au  Ag	8.60 mg/L* / 100%  13.23 mg/L* / 100 %	Cu	0.86  1.32	-	-	-
Computer Crush PCBs 0.3 mm	Ratio S/L = - (solid obtained after previous treatment)  <b><i>Solution :</i></b> Thiourea 20g/L  Fe(III) 6g/L  H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol/L  25°C, 200 rpm, 1h	Au  Ag	16.48 mg/L / 80%  57.6 mg/L / 55.73%	Cu	0.14  0.69	-	-	-

*CHAPTER II - BEHAVIOR OF PRECIOUS METALS IN ARTIFICIAL LEACH LIQUOR:  
SPECIATION AND INTERACTION WITH THIOUREA*

---

<b>THIOSULFATE</b>	WEEE Crush PCBs < 800µm	Ratio S/L ≈ 1/11 <b>Solution :</b> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5 mol/L CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0.2 mol/L NH <sub>3</sub> 1 mol/L, pH 9  40°C, 48h, 500 rpm	Au  Ag  Pd	10.98 mg/L* / 98%  59.92 mg/L* / 93%  -	-  0.80  0.03	0.14	Good selectivity
	Mobile phone Entire PCBs	Ratio S/L = 1/15 <b>Solution :</b> Cu(II) 20 mmol/L Thiosulfate 0.12 mol/L Ammoniac 0.2 mol/L pH 10 25°C, 10h, 200 rpm	Au	72 mg/L* / 90%	-	1.20	-
	Mobile phone Crush PCBs < 1mm	Ratio S/L = 1/10 <b>Solution :</b> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 mol/L NH <sub>4</sub> OH 0.2 mol/L CuSO <sub>4</sub> 0.015-0.03 mol/L	Au  Ag	13.2 mg/L* / 15%  0.82 mg/L* / 3%	-  0.27	0.88	-

**CHAPTER II - BEHAVIOR OF PRECIOUS METALS IN ARTIFICIAL LEACH LIQUOR:  
SPECIATION AND INTERACTION WITH THIOUREA**

	Computer Crush PCBs, electrostatic and electromagnetic separation (non magnetic) < 1mm	Ratio S/L = 1/200 (solid obtained after previous treatment) <b>Solution :</b> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 0.2 mol/L NH <sub>4</sub> OH 0.4 mol/L CuSO <sub>4</sub> 0.02 mmol/L 40°C, pH 10	Au Ag Pd	1.08 mg/L* / 95% 3.49 mg/L* / 100% -	-	0.23 0.70 0.09	-	-
<b>CHLORIDE</b>	Mobile phone Cut PCBs 2-3mm	Ratio S/L ≈ 1/6 <b>Solution :</b> HCl 0.1 mol/L Cl <sub>2</sub> (électrogenerated)  25°C, 500 rpm	Au	67 mg/L / 93%	Cu	0.45	-	-
	Computer Crush PCBs < 0,3mm	Ratio S/L = 1/10 (solid obtained after previous treatment) <b>Solution :</b> HCl 5 mol/L 1%v. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%v NaClO 90°C, 3h, 300 rpm	Au Ag Pd	0.935 mg/L / 6% 10.18 mg/L / 16.48% 3.13 mg/L / 97.87%	-	0.13 0.70 0.03	No pyrolysis	High stream waste
	Mobile phone Crush PCBs 0,3 mm	Ratio S/L = 1/3 <b>Solution :</b> HCl 2 mol/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20.5kg/ton 75°C, 3h	Pd	110 mg/L / 93.1%	Cu	-	Good selectivity	-
	WEEE Entire PCBs	Ratio S/L = - <b>Solution :</b> HCl 1 mol/L 25°C, 150 rpm, 22h	Au Pd Ag	- / 100% - / 100% - / 100%	Cu, Zn, Sn, Ni, Pb, Fe, Al	0,0075 0,012 0,02	-	-

Hydrochloric acid (HCl) leaching has shown great results, with a good efficiency in particular for precious metals, such as Au and Pd. With an efficiency that can reach 100%, the use of concentrated aqueous HCl solution (from 0.1 to 5 mol/L) containing Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or NaClO<sub>4</sub> is useful to selectively remove precious metals from waste PCBs, even if other metallic species such as copper are noticed to be also leached and thus interfering in the recycling process. But this treatment in general doesn't stop at this point. Subsequent purification steps can be involved.

The leach liquor is treated to be cleaned from what can be considered as lowering the performances of the process (such as other ions, plastics, etc...). In the case of waste PCBs, and due to its mean composition, copper and other common metals like iron and tin can also be found in the leach liquor. Several methods were developed for the purification of PCBs leach liquor, such as liquid-liquid extraction <sup>18</sup>, the use of exchange resin <sup>19</sup>, precipitation <sup>20</sup> and cementation <sup>21</sup>. The chemical modification of resin with thiourea has shown great results concerning the retention of some of the above cited species. Indeed, thiourea has been used for the modification of different support, such as magnetic nanoparticles <sup>22</sup> or chitosan <sup>23</sup> and shows strong interaction with precious metal ions. Thiourea is also used for the elution of these species from some commercial resins dedicated to the specific retention of precious metals in acidic media <sup>24</sup>, forming new complexes in concentrated and purified solution. The purification process with thiourea-based sorbent or by elution containing thiourea is thus promising and of interest for the specific recovery of PGM, since it allows a good selectivity. In this context, the speciation of these metals in leach liquors is of interest to fully understand their behavior, to optimize the hydrometallurgical treatment and the recovery process.

For now, some studies focused on precious metals complexation with thiourea, showing a different behavior of each metal in acidic media (sulfuric acid, HCl and nitric acid). For example, Au(III) is spontaneously reduced to its Au(I) form, interacting with thiourea in excess to form one single complex of Au(thiourea)<sub>2</sub><sup>+</sup> <sup>25</sup>. In the case of Pd, chloride ions from PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> can be replaced by thiourea, to form consequently Pd(thiourea)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, with intermediates such as, PdCl<sub>2</sub>(thiourea)<sub>2</sub> and Pd<sub>2</sub>(thiourea)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> <sup>26,27</sup>. For the Pt ion, the rare studies devoted to the analysis of the exact mechanism of complexation with thiourea assume that Pt(IV) is reduced to Pt(II) to form Pt(thiourea)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, or to form dimer complexes <sup>28</sup>.

In order to complete the knowledge about the speciation of Pt, Pd and Au ions in acidic solution in terms of complexation and oxidation states, UV-visible spectrophotometry, capillary electrophoresis (CE) and voltammetry have been used for the analysis of these metal ions in artificial leach liquor, in the absence or presence of thiourea at different concentrations, and the understanding of interaction mechanisms is discussed.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Reagent

The artificial leach liquors were made by dilution of appropriate amounts of standard solution of Gold Standard for ICP TraceCERT® 1000 mg/L (5% HCl, Sigma-Aldrich co. LCC.), Palladium Standard for ICP TraceCERT® 10000 mg/L and Platinum Standard for ICP TraceCERT® 10000 mg/L (10% HCl with  $\text{HNO}_3^-$  traces, Sigma-Aldrich co. LCC.) in HCl 1 mol/L (made from HCl for analysis 37%. Acros Organics) and Ultrapure water. Thiourea (ACS reagent,  $\geq 99.0\%$ ) and NaCl (BioXtra.  $\geq 99.5\%$ ) were provided by Sigma-Aldrich.

### 2.2. UV-Visible spectrophotometry

UV/Vis absorption spectra were acquired on a Lambda 750 UV/Vis/NIR Spectrophotometer (PerkinElmer Inc., USA). The analyses were performed between 200 and 800 nm in a quartz cell. The solutions were diluted 50 times in HCl 0.1 mol/L prior to analysis to avoid signal saturation. HCl 0.1 mol/L was used as a blank solution.

### 2.3. Capillary electrophoresis

CE experiments were performed on an HP3DCE capillary electrophoresis system (Agilent Technologies. Waldbronn, Germany). The fused silica capillary dimensions (from Polymicro Technologies. Phoenix. AZ. USA) were 35 cm length, 50  $\mu\text{m}$  intern diameter, with a detection window at 26.5 cm. The capillary activation was performed by flushing the capillary with 1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L NaOH for 10 min, rinsed with water for 10 min, with HCl 0.1 mol/L for 5 min and rinsed a second time with water for 5 min prior to analysis. The background electrolyte (BGE) was daily prepared, made of 1 mmol/L HCl and 50 mmol/L NaCl, without or with addition of thiourea (2 mmol/L) according to cases. Successive injections of sample and BGE were performed under 30 mbar for 2 s. The separation conditions were as follows: -11 kV for anions separation, +11 kV for cations separation; the diode array detector was used at different wavelengths. The temperature was maintained at 25°C for every experiment.

### 2.4. Electrochemistry

Cyclic and linear hydrodynamic voltammetry (CV and LHV) were performed in a classical three-electrode system cell, composed of glassy carbon (Origatip - Glassy Carbon Tip 3mm diameter, Origalys, France) used as working electrode (WE), a platinum wire as counter electrode (CE) and a Saturated Calomel Electrode (SCE, Radiometer Analytical) as reference electrode (RE). The acquisitions were performed with a Model 263A Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research. USA), coupled with the Powersuite software. LHV with rotating electrode at 1000 rpm were driven by an Origatrod Rotating Disk Electrode instrument (Origalys, France). All experiments were performed at room temperature ( $T=23\pm 2^\circ\text{C}$ ).

### 3. Results & Discussion

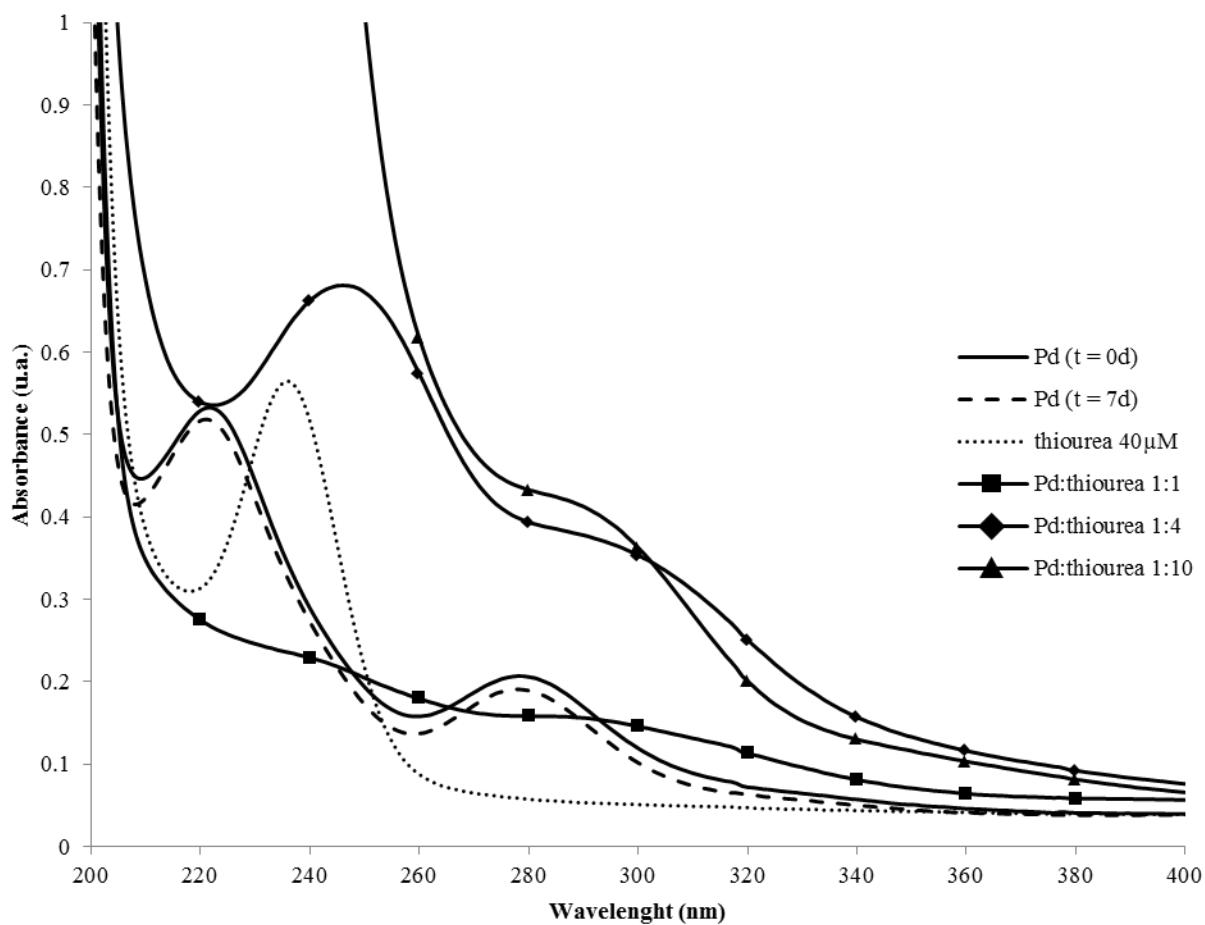
In the present study, the different metallic ions (Pd, Pt and Au) are diluted in artificial acidic leach liquors, composed of HCl (concentration up to 0.1 mol/L) and thiourea, (concentration up to 10 mmol/L) at pH = 1. They are assumed to complex with chloride ions and thiourea due to their high affinity binding ( $\log K = 11.5$  and 30.1 for chloride and thiourea respectively, at 25°C and 1 mol/L ionic strength with Pd(II)<sup>29</sup>,  $\log K = 14.0$  for chloride with Pt(II)<sup>29</sup>, and  $\log K = 29.6$  and 5.76 and for chloride and thiourea with Au(III)<sup>29</sup> and Au(I)<sup>30</sup> respectively). Furthermore, they can exist under different forms, according to their oxidation degree (o.d.). So as to study the speciation of Pd, Pt and Au in this leach liquor, three analytical methods were employed: (i) UV spectrophotometry, that gives information about optical properties of complexes in solution, and indicates the presence or the absence of a peculiar complex (ii) CV and LHV to characterize the electrochemical activity of the metallic species, that is known to depend on its complex form and influenced by the nature of the ligand and (iii) CE which can evidence a mobility shift of the metallic species according to their global charge density and hydrodynamic radius, i.e. to their complexation and oxidation states.

#### 3.1. Speciation of palladium in aqueous HCl solution: influence of thiourea

##### 3.1.1. UV-Visible spectrophotometry

A diluted solution of Pd (20  $\mu\text{mol}/\text{L}$  in HCl 0.1 mol/L), mimicking an artificial leach liquor, was studied by UV-visible absorption spectrophotometry in order to determine its optical properties and its complexation state (Figure 1 and Table S2).

The spectrum of Pd (straight line) shows two absorption peaks at 222 nm (24 650  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) and 278 nm (8370  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), with almost no variability after one week storage at +4°C (<10%). According to the literature<sup>31</sup>, soluble Pd ion can exist in chloride media under two different o.d. of +II or +IV. It has been demonstrated by UV-Visible spectrometry that the chlorocomplexes remain in acidic media under a planar tetrachlorocomplex  $\text{PdCl}_4^{2-}$  (+II o.d.), and/or an octahedral complex  $\text{PdCl}_6^{2-}$  (+IV o.d.). The latter can be obtained in strong oxidative conditions<sup>32</sup>, but is generally not observed in mild conditions. Our results are in good agreements with previous work<sup>33</sup>, with a ratio  $\epsilon_{222\text{nm}}/\epsilon_{278\text{nm}} = 2.95$  (versus 3.00 for 9.4  $\mu\text{mol}/\text{L}$  Pd in 0.1 mol/L HCl in the literature), demonstrating that  $\text{PdCl}_4^{2-}$  remains the main complex in a solution at low pH and high chloride content, and is quite stable.



*Figure 1 – UV absorption spectra of Pd solution with or without thiourea at different molar ratios. Straight line: fresh 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd in 0.1 mol/L HCl after 7 days storage. Dotted line: 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Square: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 20  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Circle: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 80  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Triangle: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pd + 200  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl.*

**Table S2 – Reported values of Absorption Coefficient  $\mathcal{E}^*$  corresponding to maximum absorption peaks of UV spectra of Pd, Pt and Au ion in solution.**

Identified Species	$\lambda_1$ (nm)	$\mathcal{E}_1$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_2$ (nm)	$\mathcal{E}_2$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2$	Observed color	
<b>PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	223	24339	279	8113.4	3.00	-	Ref. <sup>33</sup>
	222	24650 ± 499	278	8370 ± 167	2.95	Yellow clear	This work
<b>Pd(thiourea)<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>	-	-	-	-	-	Light Yellow (in HCl/HNO <sub>3</sub> )	Ref. <sup>26</sup>
	246	30255 ± 605	300	13875 ± 278	2.04	Yellow clear	This work
<b>thiourea</b>	236	12023	-	-	-	Colorless	Ref. <sup>34</sup>
	236	13150 ± 263	-	-	-	Colorless	This work
<b>PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup></b>	202	49400	262	24000	2.06	-	Ref. <sup>35</sup>
	202	91465 ± 1829**	262	24930 ± 499	3.67	Yellow clear	This work
<b>PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> (data not shown)</b>	217	12102	-	-	-	-	Ref. <sup>36</sup>
	216	12560 ± 251	-	-	-	Yellow clear	This work
<b>Pt(thiourea)<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>	-	-	-	-	-	Yellow green (in HCl/HNO <sub>3</sub> )	Ref. <sup>26</sup>
	251***	24915 ± 498	-	-	-	Yellow clear	This work
<b>AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	226	-	311	-	-	Yellow clear	Ref. <sup>6,37</sup>
	226	43780 ± 876	311	7250 ± 145	6.04	Yellow clear	This work
<b>Au(thiourea)<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	-	-	-	-	-	Yellow clear	This work

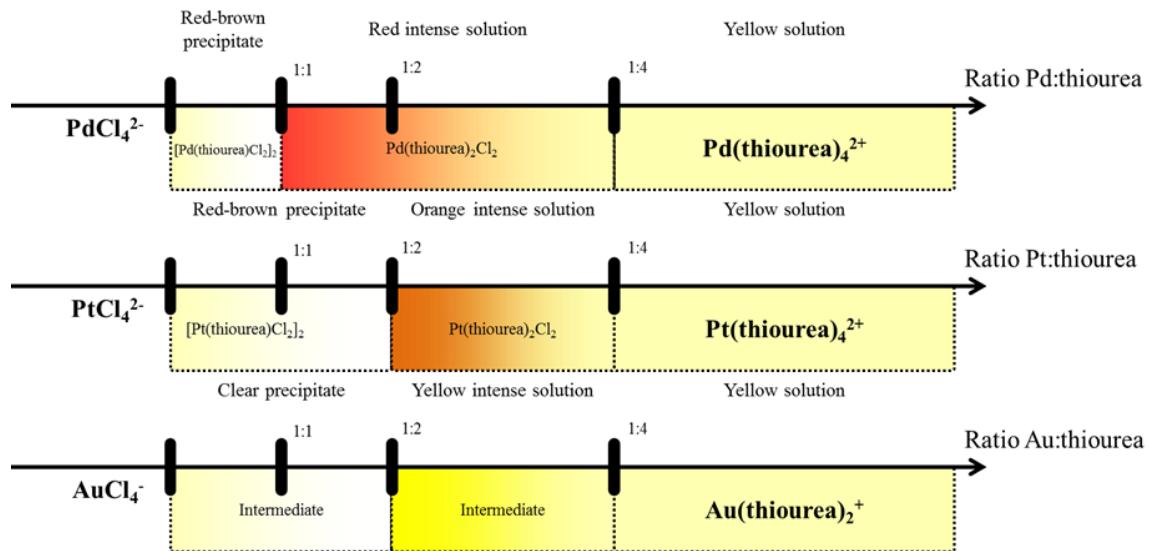
\* $\mathcal{E}$  was calculated according to Beer-Lambert Law.

\*\* Presence of nitrate in the artificial leach liquor leads to a strong absorption of the signal below 220 nm

\*\*\* Peak undefined after 7 days storage. Defined for Pt:thiourea 1:4.

The addition of thiourea at different Pd:thiourea ratios (1:1 to 1:100) induces an evolution in the optical properties of the solution, supported by visual observation. For ratios lower than 1:1; a red-brown precipitate appears. Further addition of thiourea leads to an intense red coloration of the solution, that turns to a yellow clear coloration at ratio 1:4 (tile curve), characterized by an absorption peak at  $\lambda=246$  nm (30 255 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, Figure 1). Higher ratio does not lead to any further visible modification of the solution, but shows a strong increase in the UV absorption at a wavelength of 236 nm. The addition of thiourea in the media has been previously studied<sup>38</sup>. Three different ratios of Pd:thiourea in acidic solution have been described for o.d.

of +II : 1:1, 1:2 and 1:4. Our results are in good agreement with the literature, with a red-brown precipitate for ratio lower than 1:1 attributed to the formation of the dimer of  $[Pd(\text{thiourea})\text{Cl}_2]_2$ <sup>39</sup>. The intense red color that appears between ratio 1:1 and 1:4 is attributed to  $Pd(\text{thiourea})_2\text{Cl}_2$ , slowly leading to the formation of  $Pd(\text{thiourea})_4^{2+}$  for higher thiourea content. This latter complex has been studied and characterized, showing its stability in this medium<sup>38,40</sup>. A speciation diagram is presented in Figure 2 and is discussed below.

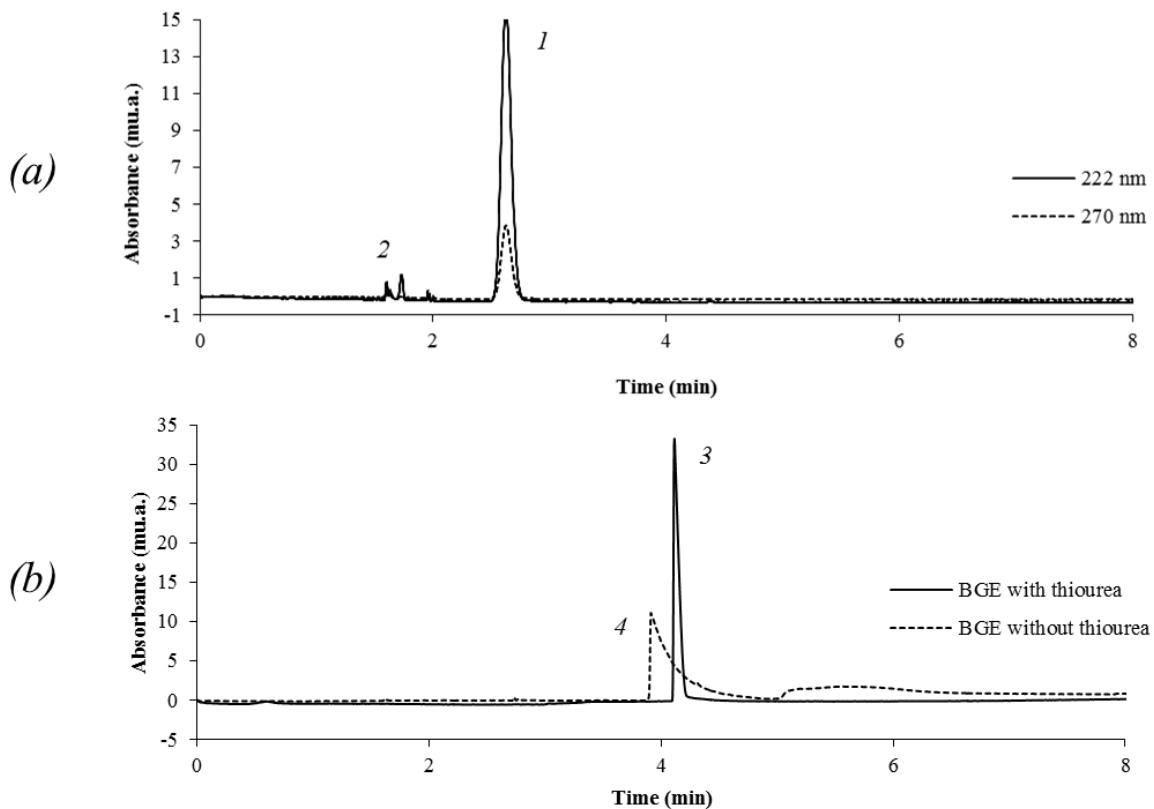


**Figure 2 – Speciation diagram of 1 mmol/L Pd (o.d. of +II), Pt (o.d. of +II) in 0.1 mol/L HCl in presence of thiourea and 0.5 mmol/L Au (o.d. of +III) in 0.14 mol/L HCl in presence of thiourea.**

### 3.1.2. Capillary electrophoresis

The analysis of Pd artificial leach liquor (1 mmol/L Pd in HCl 0.1 mol/L) by CE (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**-a) present a single peak at a negative electrophoretic mobility ( $1, \mu_{ep} = -51.3 \pm 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) at both 222 and 270 nm wavelengths, with a ratio  $\varepsilon_{222\text{nm}} / \varepsilon_{270\text{nm}} = 3.95$ . Moreover, three minor peaks (2) are visible at a migration time lower than 2 min, one of them being attributed to  $\text{NO}_3^-$ , originating from the standard Pd solution. This result tends to prove the existence of Pd ion at +II o.d., forming the  $\text{PdCl}_4^{2-}$  complex characterized by a ratio  $\varepsilon_{222\text{nm}} / \varepsilon_{270\text{nm}}$  of 3.34 (obtained by a standard UV analysis by spectrophotometry). The difference in molar extinction coefficient ratio between CE and UV can be attributed to the fact that CE gives access to a separative dimension, contrary to spectrophotometry that analyzes the entire sample. Indeed, impurities such as nitrate ions have been identified here by CE at traces amount (Figure 3-a). Another explanation concerning the difference in this ratio can arise from the possible equilibrium between  $\text{PdCl}_4^{2-}$  and  $\text{PdCl}_5^-$ . Indeed, the sample is diluted in concentrated HCl (1 mol/L), whereas the BGE used for CE is composed of sodium chloride and lower amount of HCl (NaCl 50 mmol/L and HCl 1 mmol/L). Pd ion mobility is highly dependent on the chloride concentration of the BGE<sup>41</sup>, the less is the chloride amount, the less is the electrophoretic mobility of the Pd complex, characteristic of the dissociation of  $\text{PdCl}_4^{2-}$  into  $\text{PdCl}_5^-$ . The optical

properties of these two complexes are different<sup>42</sup>, explaining why the ratio  $\epsilon_{222\text{nm}} / \epsilon_{270\text{nm}}$  can be different from the one obtained by UV spectrophotometry.



*Figure 3 – Electrophoretic separation of Pd ion (a) 1 mmol/L diluted in HCl 0.1 mol/L, separated in BGE (NaCl 50 mmol/L / HCl 1 mmol/L) under a voltage of -11 kV and detected at 222 and 270 nm. (b) 1 mmol/L diluted in thiourea 10 mmol/L / HCl 0.1 mol/L, separated in BGE with or without 2 mmol/L thiourea under a voltage of +11 kV, and detected at 246 nm. Separation conditions: Fused silica, capillary length 35 cm ; detector 26.5 cm ; 50 µm internal diameters. Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2 s).*

Addition of thiourea in the sample leads to a drastic modification in peak electrophoretic mobility. The injection of solution of Pd:thiourea ratio 1:4 in the BGE, void of thiourea, doesn't show any visible signal in negative polarity (-11kV). The inversion of polarity (+11 kV) leads to an asymmetric peak (Figure 3-b, 3) at 246 nm, and a second very broad one. The addition of thiourea (2 mmol/L) in the BGE leads to a single peak in positive polarity at 246 nm (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**,  $\mu_{\text{ep}} = +34.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), with a ratio  $\epsilon_{246\text{nm}} / \epsilon_{270\text{nm}} = 1.36$ . CE analysis corroborates the formation of  $\text{Pd}(\text{thiourea})_4^{2+}$  at high thiourea concentration. Indeed, the hypothesis that the charge of the complex shifts from -2 to +2 should lead to an inversion of the migration direction of the complex under an electric field, especially under low electroosmotic

mobility as it is the case in the considered BGE of low pH. When Pd sample is prepared in the BGE containing thiourea, and separated in a BGE void of thiourea, its complexed form  $\text{Pd}(\text{thiourea})_{4^{2+}}$  seems to undergo a ligand exchange during separation (from thiourea to Cl) due to the large amount of chloride in the BGE, explaining the broad peak (Figure 3-b, 3). The addition of thiourea in the BGE is then needed to stabilize the complex (Figure 3-b, 2), which can be identified by the ratio  $\varepsilon_{246\text{nm}} / \varepsilon_{270\text{nm}} = 1.63$  (similar ratio obtained by a spectrophotometric analysis, Table S2). This result is of importance due to the fact that no electro-kinetic characterization of this complex was reported in the literature to the best of our knowledge.

### 3.1.3. Cyclic voltammetry

CV was also conducted, as illustrated in Figure 4. On the forward scan (from +1.2 V to -0.3 V), two reduction peaks are observed at -0.09V (*a*,  $E_{\text{red},a}$ ) and -0.19 V (*b*,  $E_{\text{red},b}$ ). They are related to two distinct reduction processes. On the backward scan, the first re-oxidation peak at -0.03 V is related to reduction process *b*, while the re-oxidation one at 0.54V (peak *c*) corresponds to the cathodic reduction process *a* (Figure 4-a). A previous study of  $\text{PdCl}_4^{2-}$  at different working electrodes<sup>42-45</sup> (carbon paste, palladium) reported the values of redox potential for the reduction of  $\text{PdCl}_4^{2-}$  to Pd metallic film at around -0.2 V. Thus the first peak (*a*) can be attributed to the reduction of Pd(II) onto its metallic form according to equation (eq. 1):



The second reduction peak (*b*) can be attributed to the adsorption of  $\text{H}^+$  on the Pd film deposit<sup>46</sup>. The oxidation peak (*c*) is typical of a stripping event, and can be attributed to the oxidation of the palladium film formed during the reductive scan (0.62 V/SCE in 1 mol/L HCl according to the literature<sup>47</sup>). LHV measurements (see Fig.S2 in supporting information) confirm the deposition that occurs at potential lower than 0V, but also the stripping in oxidizing conditions.

The Pd solutions were also analyzed by CV in presence of thiourea, as illustrated on Figure 4-b. Conversely to Pd solution alone in HCl, no electrochemical reduction signal is observed in the potential range studied, for Pd:thiourea ratio 1:1 to 1:4, showing the occurrence of a chemical reaction. Moreover, for an excess of thiourea (Pd:thiourea ratio 1:10), an oxidation peak (*e*) appears with  $E_{\text{ox},e} = +0.71$  V/SCE. This oxidation process can be related to that of thiourea itself (in excess) since the potential value corresponds to that of the oxidation of thiourea alone in solution (peak *f*). As no electrochemical activity is visible for Pd:thiourea ratio prior to 1:4, it can be assumed that there is a complete chemical reaction between the metal ion and thiourea. The absence of reduction signal corroborates the change of Pd complex from  $\text{PdCl}_4^{2-}$  onto  $\text{Pd}(\text{thiourea})_{4^{2+}}$ , which is not reducible in the considered potential range (limited by the solvent reduction). Once the complex is formed, the excess of thiourea is then observed, as shown with the oxidation peak for high Pd:thiourea ratio.

We could therefore state that Pd is at a +II o.d. in this artificial leach liquor, either as a chlorocomplex (in HCl) or as a thio-chlorocomplex (in HCl and thiourea), allowing for the speciation diagram in Figure 2.

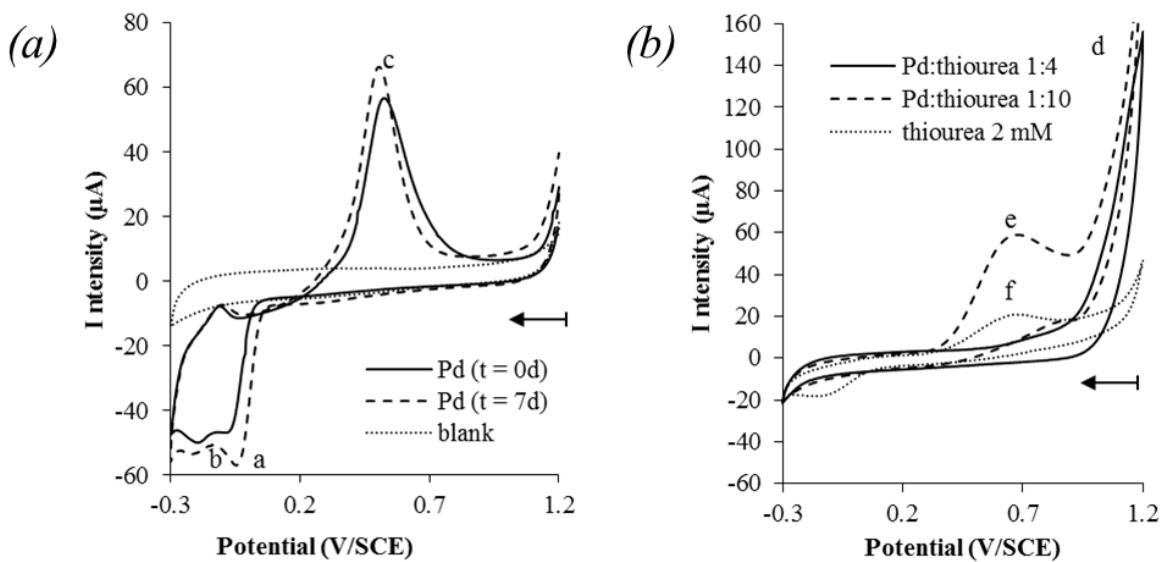


Figure 4 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of palladium solutions in HCl containing or not thiourea; scan rate 100mV/s. (a) Straight line: fresh Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation. Dash line: Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after 7 days storage. Dotted line: HCl 0.1 mol/L. (b) Straight line: Pd 1mmol/L + thiourea 4 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dashed line: Pd 1mmol/L + thiourea 10 mmol/L in HCl 0.1mol/L. Dotted line: thiourea 2 mmol/L in HCl 0.1 mol/L.

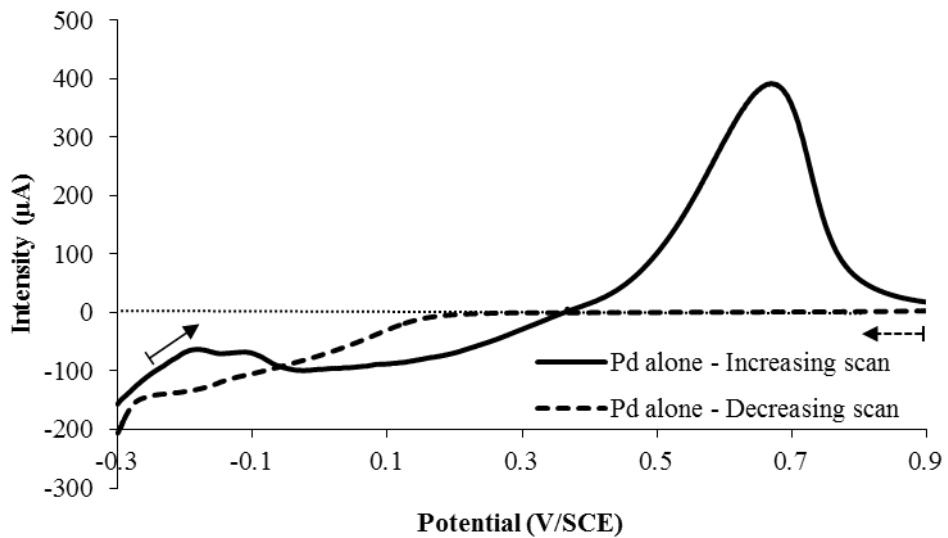


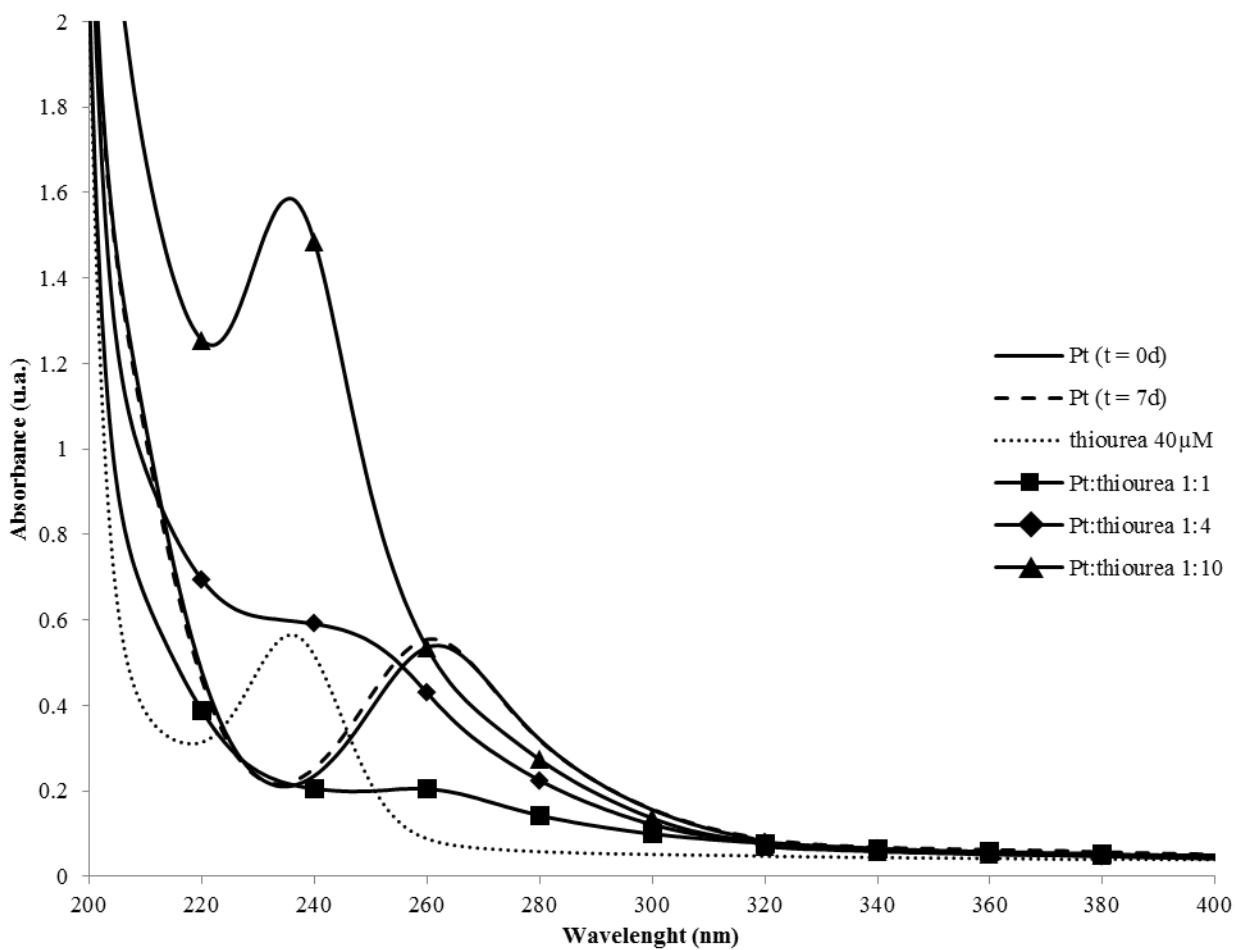
Figure S2 – Linear hydrodynamic voltammetry of a solution of Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L at glassy carbon electrode at 0.1V/s. Straight line: Pd 1 mol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation, from -0.3 to +1.2 V. Dash line: Pd 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation, from +0.9 to -0.3 V.

### 3.2. Speciation of platinum in aqueous HCl solution: influence of thiourea

#### 3.2.1. UV-Visible spectrophotometry

The UV visible spectra of Pt in artificial leach liquors are presented in Figure 5 and data are summarized in Table S2. The solution of Pt in HCl exhibits a single absorption peak at 262 nm (24 930 L.mol<sup>-1.cm<sup>-1</sup></sup>). The storage of the solution at 4°C for 7 days shows no significant modification of the absorption spectrum, demonstrating the stability of the complex (< 10% of signal variation). The spectrophotometric characterization of Pt ion in HCl solution has been studied under different complex forms, such as hexachloroplatinic acid <sup>48</sup>, showing that it exists under two different o.d. of +II and +IV <sup>31</sup>. It is known that the complex PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> (+IV o.d.) is stable and can be detected by UV absorption at 202 nm ( $\epsilon=49\ 400\ L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) and 262 nm ( $\epsilon=24\ 000\ L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>35</sup>, which is supposed to correspond to the Pt ion in solution (obtained in 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub>). Pt ion can also remain in solution at an o.d. of +II, a planar tetrachlorocomplex of PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, with an UV spectrum with a maximum absorption peak at around 220 nm <sup>36</sup>. Since no maximum intensity is measured at 220 nm, Pt ion exists only under its o.d. of +IV in the artificial leach liquor, with a ratio  $\epsilon_{202nm}/\epsilon_{262nm} = 3.67$  (versus 2.06 in the literature). The presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> affects the ratio, which can't be used to clearly identify the chlorocomplex. This difference is attributed to the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, which strongly absorbs at this wavelength.

The addition of thiourea induces changes in the optical properties supported by visual observation, depending on the Pt:thiourea ratio (1:1 to 1:10). These modifications are not as fast as for Pd: at least one day is required before complete stabilization. The results present the UV spectra 7 days after preparation. For Pt:thiourea ratio lower than 1:2, a red precipitate is formed. Further addition of thiourea induces the dissolution of the precipitate and yields to an intense yellow coloration of the solution, which turns to a yellow clear coloration for the ratio 1:4. This solution exhibits an absorption peak at 251 nm (24 915 L.mol<sup>-1.cm<sup>-1</sup></sup>), as shown on Figure 5. Higher Pt:thiourea ratio do not lead to any change of the solution, but a strong increase of the UV absorption at 236 nm is noticed, which corresponds to the absorption of thiourea. The effect of thiourea on Pt solution has been studied in the literature, notably for the synthesis of different complexes of Pt-thiourea <sup>28</sup>. It has been shown that Pt at o.d. of +IV can be reduced by thiourea to an o.d. of +II, giving a sub-product of formamide disulfide. Depending on the Pt:thiourea ratio, the resulting products were of different nature. For a ratio lower than 1:3, the main product was Pt<sub>2</sub>(thiourea)<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> (with a mixed of Pt o.d. of +II and +IV), while for a ratio higher than 1:6, Pt(thiourea)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> was produced (with only an o.d. of +II). Our results tend to indicate a similar trend, with the shift in Pt ion o.d. from +IV to +II, and the formation of corresponding thiourea complex. For a ratio lower than 1:2, a red-brown precipitate appears, probably due to the formation of the dimer [Pt<sub>2</sub>(thiourea)<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>] <sup>28</sup>. The yellow intense coloration for higher ratio is probably due to the formation of intermediate complexes till complete conversion into the Pt(thiourea)<sub>4</sub><sup>2+</sup> complex. The UV signal at 236 nm for

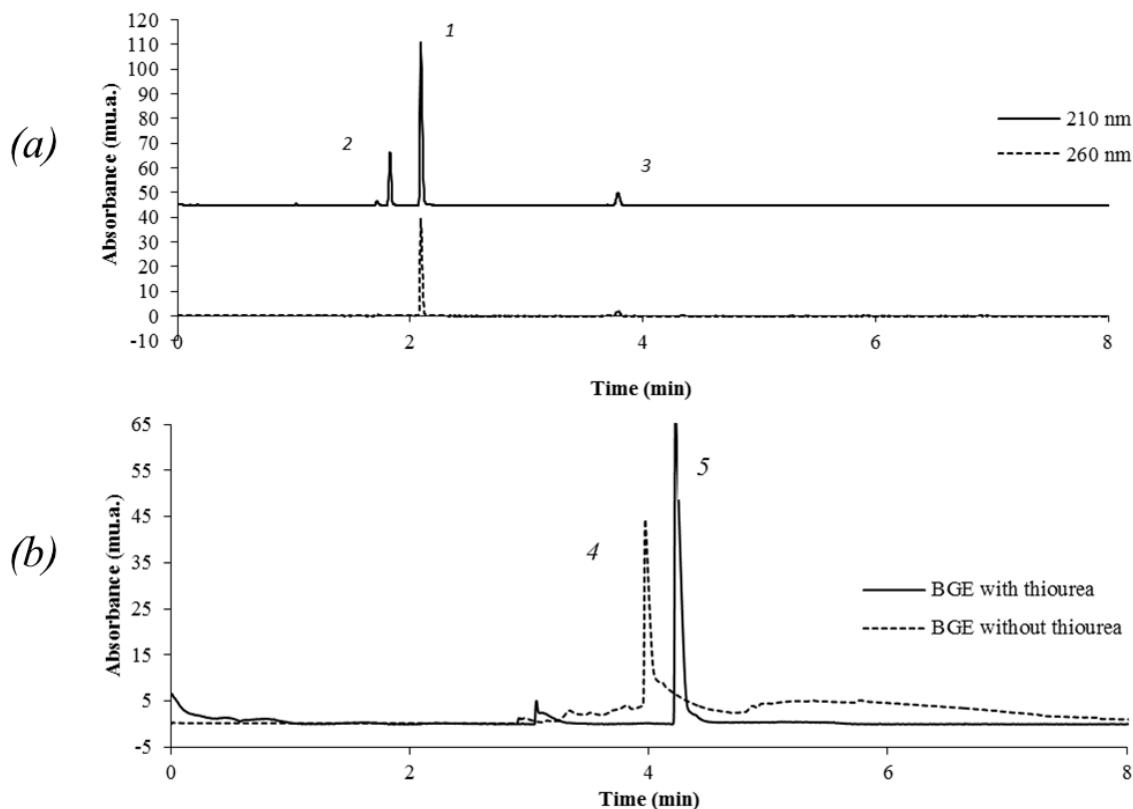


**Figure 5 – UV absorption spectra of platinum solution with or without thiourea at different molar ratios. Straight line: fresh 20  $\mu\text{mol/L}$  Pt in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pt in 0.1 mol/L HCl after 7 days storage. Dotted line: 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Square: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pt + 20  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Circle: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pt + 80  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Triangle: 20  $\mu\text{mol/L}$  Pt + 200  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl.**

excess of thiourea corresponds to free thiourea in solution, as demonstrated by analysis of 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in the same media (0.1 mol/L HCl).

### 3.2.2. Capillary electrophoresis

The analysis of Pt 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L is completed by CE measurements (Figure 6). The electropherogram exhibits three main peaks of negative electrophoretic mobility ( $1, \mu_{\text{ep},1} = -68.0 \pm 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $2, \mu_{\text{ep},2} = -77.6 \pm 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $3, \mu_{\text{ep},3} = -38.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) at both 210 and 260 nm wavelengths with a ratio  $\epsilon_{210\text{nm}} / \epsilon_{260\text{nm}} = 1.66$  for peak 1 (Figure 6-a). It should be noted that the third peak ( $3$ ) appears after storage of the solution for 7 days. Peak 1 can be attributed to  $\text{PtCl}_2^{2-}$ , characterized by a ratio  $\epsilon_{210\text{nm}} / \epsilon_{260\text{nm}}$  of 2.04 obtained using a standard UV analysis by spectrophotometry. Peak 2 is attributed to  $\text{NO}_3^-$ .



**Figure 6 – Electrophoretic analysis of Pt ion (a)** 1 mmol/L diluted in HCl 0.1 mol/L, separated in BGE (NaCl 50 mmol/L / HCl 1 mmol/L) under a voltage of -11 kV, and detected at 210 and 260 nm. **(b)** 1 mmol/L diluted in thiourea 10 mmol/L / HCl 0.1 mol/L, separated in BGE with or without 2 mmol/L thiourea under a voltage of +11kV, and detected at 246nm. Separation conditions: Fused silica, capillary length 35 cm ; detector 26.5 cm ; 50  $\mu$ m internal diameters. Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2 s).

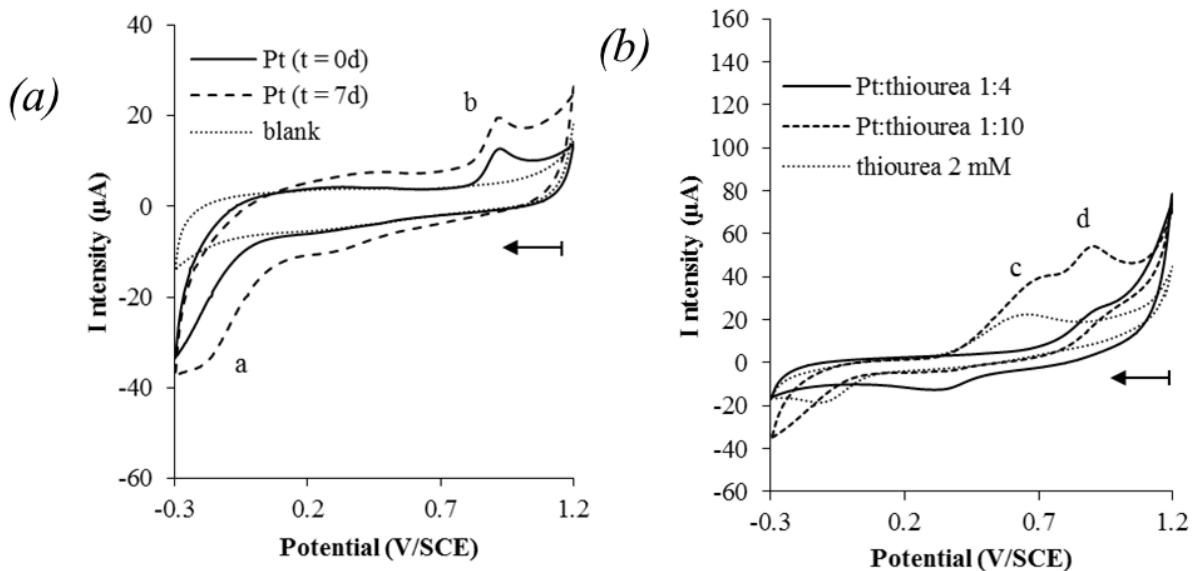
, present in the standard Pt solution. Nevertheless, it is known in the literature <sup>49</sup> that  $\text{PtCl}_6^{2-}$  can be hydrolyzed under acidic condition into different forms. The third peak could be attributed to one of the sub-products, such as  $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

Addition of thiourea in the sample up to a 1:4 ratio leads to the suppression of the characteristic peak of Pt in negative polarity. By inverting the separation polarity (Figure 6-b), one main peak (4) appears at 246 nm, as could be observed for Pd ion shape and mobility. The addition of thiourea up to 2 mmol/L in the BGE leads to a better resolved and symmetric peak (5,  $\mu_{ep} = +33.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). The CE experiments lead to the same conclusion as the one suggested for Pd i.e the formation of an instable complex of  $\text{Pt}(\text{thiourea})_4^{2+}$  in the absence of thiourea in the BGE. The addition of thiourea in the BGE (Figure 6-b) leads to the stabilization of the Pt/thiourea complex. This result is of importance due to the fact that no electro-kinetic characterization of Pt/thiourea complex was reported in the literature to our knowledge.

### 3.2.3. Cyclic voltammetry

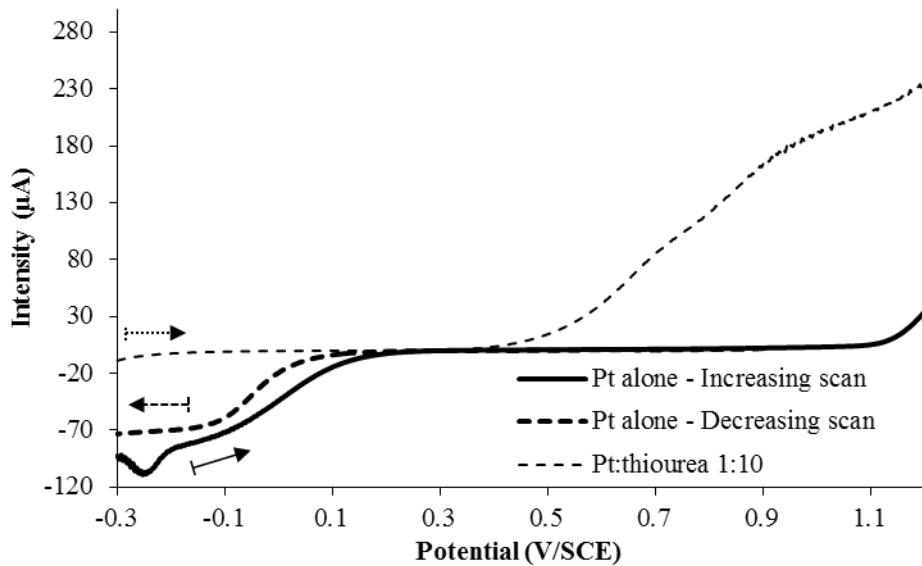
CV is also performed with the Pt solution in absence of thiourea (Figure 7-a). An ill-defined reduction signal (*a*) is observed on the forward scan starting at around -0.05 V (Figure 7-a), limited by reduction of the solvent, while a re-oxidation peak (*b*) is observed at +0.93 V. In the presence of thiourea (Figure 7-b), no reduction signal is observed for a 1:10 ratio, but two oxidation peaks (*c*,  $E_{ox,c} \approx +0.71V$ ; *d*,  $E_{ox,d} = +0.89V$ ) are visible. The exact mechanism for  $\text{PtCl}_6^{2-}$  reduction has been discussed in the literature and is questionable. Some studies made the assumption of Pt deposition during reduction through multiple reactions pathway<sup>48</sup>, but no observation was made in agreement with an electrodeposition process in the absence of thiourea. The importance of hydrolysis state of the complex (mono- or bi-hydrated) has been highlighted, but according to our measurements, the complex may be reduced at the electrode into an o.d. of +II, with no visible deposition at the electrode on the LHV experiment (see Fig.S3 in supporting information).

$\text{Pt}(\text{thiourea})_4^{2+}$  can be oxidized into a new complex of o.d. of +IV since an oxidation peak (*d*) has been shown on CV measurement (Figure 7-b). Peak *c* can be attributed to thiourea since the ligand itself shows an oxidation peak corresponding to the same potential value. LHV of ratio 1:10 (see Fig.S3 in supporting information) presents no reduction wave, while two oxidation waves are observed, the first being attributed to free thiourea and the second to Pt complex of thiourea.



**Figure 7 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Pt in HCl containing or not thiourea ; scan rate 100mV/s. (a) Straight line: fresh Pt 1 mmol/L in HCl 0.1mol/L after preparation. Dash line: Pt 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after 7 days storage. Dotted line: HCl 0.1 mol/L. (b) Straight line: Pt 1 mmol/L + thiourea 4 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dash line: Pt 1 mmol/L + thiourea 10 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Dotted line: thiourea 2 mmol/L in HCl 0.1 mol/L.**

As a conclusion, it can be assumed that Pt ion in artificial leach liquor is present at an o.d. of +IV, as a  $\text{Pt}(\text{Cl})_6^{2-}$  complex, quite stable in the media, reducible by thiourea, and forming  $\text{Pt}(\text{thiourea})_4^{2+}$  in excess of the organic ligand.

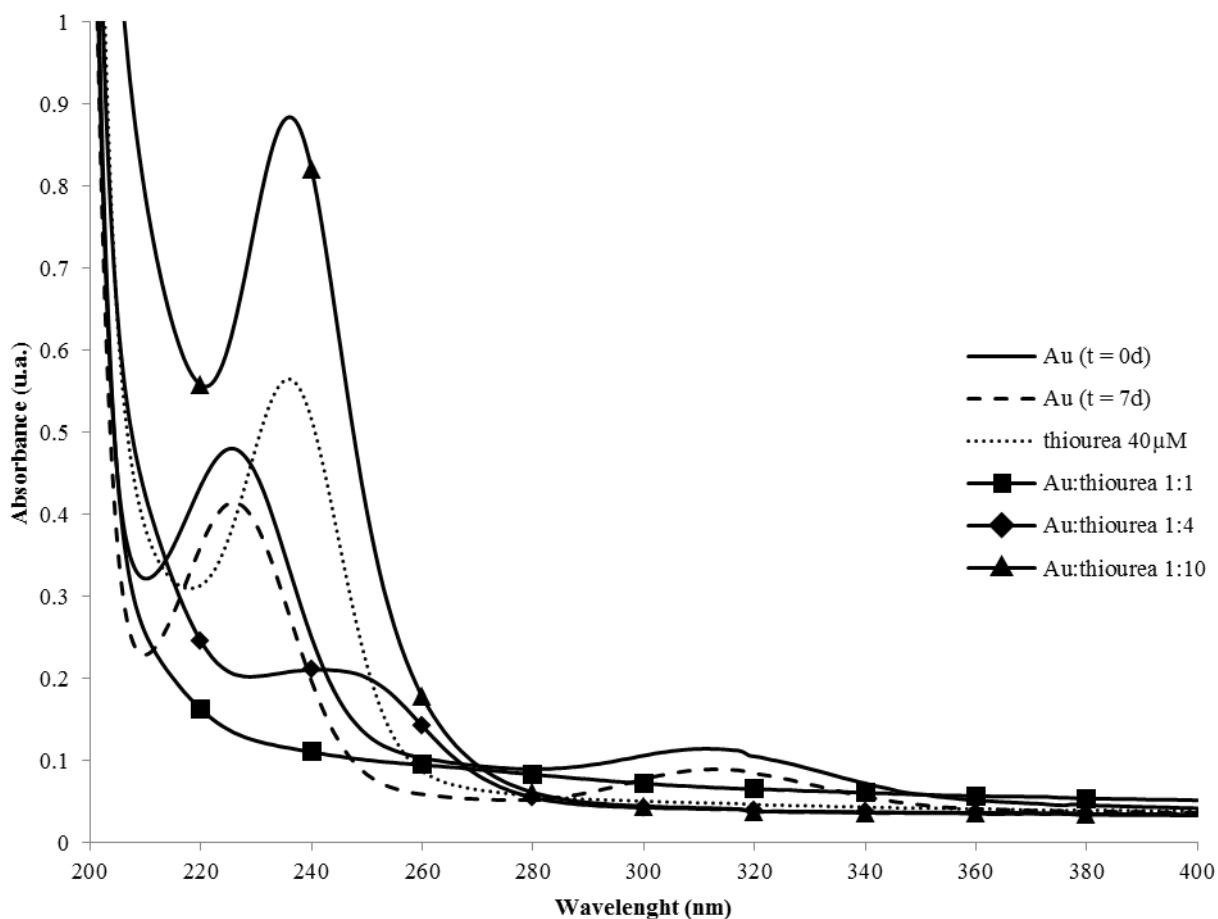


**Figure S3 – Linear hydrodynamic voltammetry of different platinum solutions at glassy carbon electrode at 0.1V/s. Straight line: Pt 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation, from -0.3 to +1.2 V. Dash line: Pt 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation, from +1.2 to -0.3 V. Thin dash line: Pt 1 mmol/L + thiourea 5 mmol/L in HCl 0.1 mol/L 7 days after preparation, , from -0.3 to +1.2 V.**

### 3.3. Speciation of gold in aqueous HCl solution: influence of thiourea

#### 3.3.1. UV-Visible spectrophotometry

The characterization of soluble Au in HCl 0.14 mol/L has been performed the same way as for the other metals. UV absorption spectra are shown in Fig.S4 and data are summarized in Table S2. The solution of gold in HCl exhibits two absorption peaks at 226 nm ( $43\ 780\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) and 311 nm ( $7\ 250\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). These two peaks are attributed to  $\text{AuCl}_4^-$  complex, with Au at an o.d. of +III<sup>37</sup>. The wavelengths values are dependent on the pH of the solution, due to ligand exchange between chloride and hydroxide ion. In our experimental conditions, the pH is sufficiently low ( $\text{pH}=1$ ) to stabilize the gold tetrachlorocomplex, as suggested by its stability after 7 days storage at 4°C (<10%). The addition of thiourea at different Au:thiourea ratio (1:1 to 1:10) leads to changes of the optical properties supported by visual observation. Changes are slower than for Pd ion but faster than for Pt ion, with an evolution over one day.



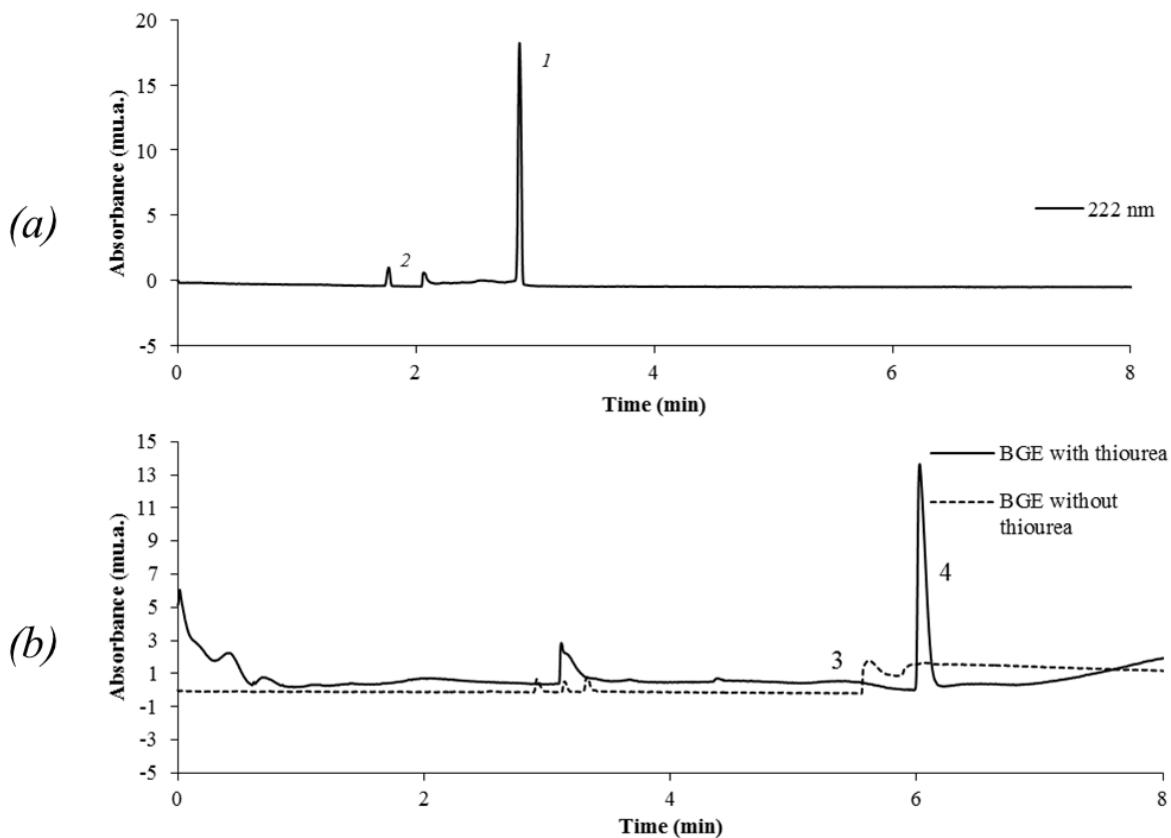
**Figure S4 – UV absorption spectra of Au solution in HCl with or without thiourea at different molar ratios. Straight line: fresh 10  $\mu\text{mol/L}$  Au in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 10  $\mu\text{mol/L}$  Au in 0.1 mol/L HCl after 7 days storage. Dotted line: 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Square: 10  $\mu\text{mol/L}$  Au + 10  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl. Triangle: 10  $\mu\text{mol/L}$  Au + 40  $\mu\text{mol/L}$  thiourea in 0.1 mol/L HCl.**

For a ratio below 1:1, an orange precipitate appears in solution. Further addition of thiourea leads to an intense yellow coloration and complete disappearance of the precipitate, which turns to a yellow clear coloration for the ratio 1:4, with an absorption peak for a wavelength of 242 nm ( $\epsilon=17\ 610\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Similarly to Pd and Pt ion, higher ratio doesn't lead to any visible change of the solution, but shows a strong increase of the UV absorption for a wavelength of 236 nm (Fig.S4). It was reported that Au at o.d. of +III can be reduced by thiourea to an o.d. of +I<sup>25</sup>. The difference with Pt ion is that the Au ion will react differently as a function of the concentration of thiourea. Actually,  $\text{Au}^+$  in absence of thiourea in HCl will form the chlorocomplex of  $\text{AuCl}_2$ , that disproportionate as described above in low thiourea content. The precipitate observed at low Au:thiourea ratio solution is attributed to the formation of metallic gold particles that seem to aggregate under these conditions according to this reaction. But for higher thiourea content (ratio 1:4 and more),

the Au ion at o.d. +I can form a new complex of  $\text{Au}(\text{thiourea})_2^+$ , quite stable in the media<sup>50</sup> according to our results (with no evolution of the UV spectra after 7 days). Free thiourea remained in solution after the reaction, proved by the absorption peak at 236 nm, characteristic of the absorption of thiourea ligand.

### 3.3.2. Capillary electrophoresis

The analysis of the gold solution in absence of thiourea is shown in Fig.S5-a. A main peak is observed and detected at 222 nm ( $1, -47.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). This single peak can be attributed to  $\text{AuCl}_4^-$  complex in solution since blank samples gave no peak. The other peaks are attributed to the matrix composition.



**Figure S5 – Electrophoretic separation of Au ion (a)** 0.5 mmol/L diluted in HCl 0.14 mol/L, separated in BGE (NaCl 50 mmol/L / HCl 1 mmol/L) under a voltage of -11 kV, and detected at 222 and 270 nm. (b) 0.5 mmol/L diluted in thiourea 5 mmol/L / HCl 0.14 mol/L, separated in BGE with or without 2 mmol/L thiourea under a voltage of +11 kV, and detected at 246 nm. Separation conditions: Fused silica, capillary length 35 cm; detector 26.5 cm; 50  $\mu\text{m}$  internal diameters. Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2s).

Thiourea addition in the sample leads to the suppression of the CE peak characteristic of  $\text{AuCl}_4^-$ . CE experiments corroborate the transformation of  $\text{AuCl}_4^-$  into  $\text{Au}(\text{thiourea})_2^+$  (for high thiourea content). The inversion of the separation polarity (Fig.S5-b) gives one peak ( $\beta$ ), like those obtained with Pd or Pt ion.  $\text{Au}(\text{thiourea})_2^+$  seems to be destabilized in a BGE without thiourea, as for Pd and Pt ion. It is possible to obtain

a stabilized peak (*4*,  $+23.3 \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) by adding thiourea in the BGE, in order to stabilize the Au/thiourea complex. This result is of importance due to the fact that no electro-kinetic characterization of this complex has been performed to our knowledge.

### **3.3.3. Cyclic voltammetry**

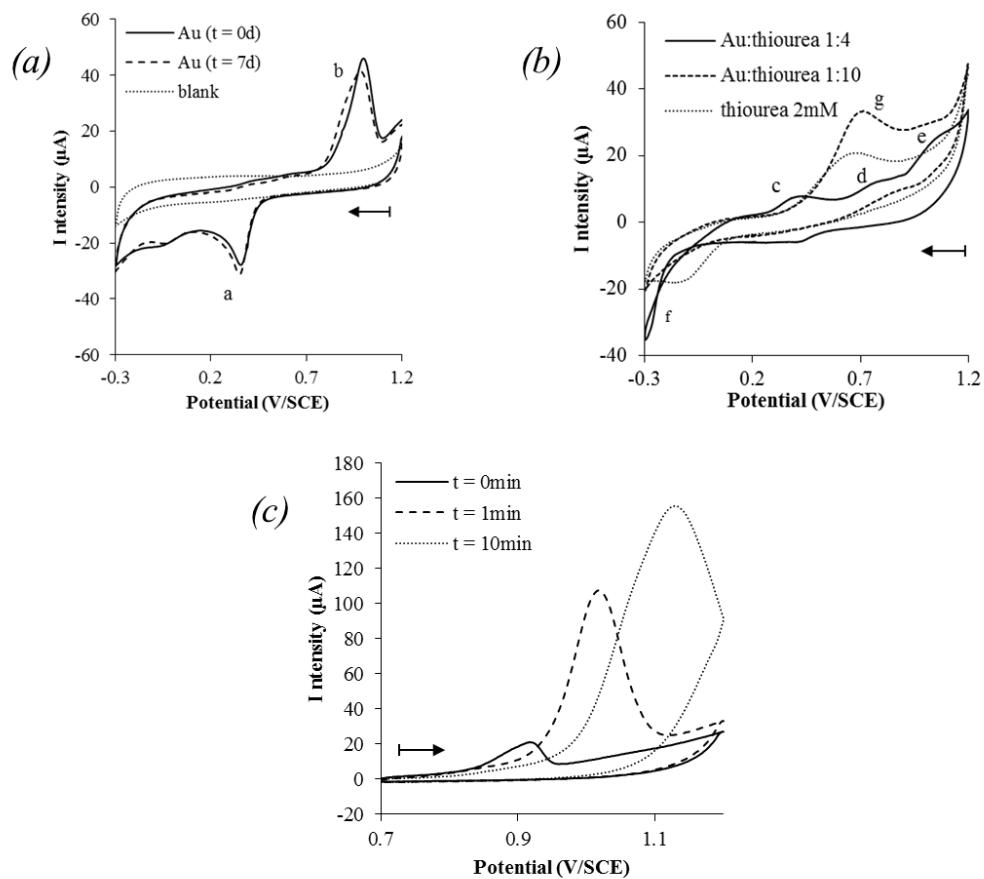
The analysis of gold solution by CV in absence of thiourea shows a reduction peak *a* at  $+0.35 \text{ V}$  (Fig.S6-a), while an oxidation one (*b*) appears on the forward reverse scan at  $+1.00 \text{ V}$ .

$\text{AuCl}_4^{2-}$  is reduced and deposited to form Au metallic layer through the reduction (*a*) of  $\text{AuCl}_4^{2-}$  complex into  $\text{AuCl}_2^-$ . Actually,  $\text{Au(I)}$  has been described in the literature<sup>37,51-55</sup> as unstable under certain conditions. This complex can dismutate according to equation (2):



This reaction leads to the formation of a metallic film, which is then oxidized (*b*) for higher potential, giving the typical stripping peak, similar to the behavior of Pd ion. LHV measurements (see Fig.S7 supporting information) confirm the deposition that occurs at potential inferior to  $+0.35\text{V}$ , but also the stripping in the oxidizing condition.

Depending on thiourea amount in solution, CV measurements (Fig.S6-*b*) show significant differences. For ratio 1:4, there are three-oxidation signals (*c*,  $E_{\text{ox},c} = +0.43 \text{ V}$ ; *d*,  $E_{\text{ox},d} \approx +0.77 \text{ V}$ ; *e*,  $E_{\text{ox},e} \approx +1.00 \text{ V}$ ) and one reduction signal for low potential values (*f*,  $E_{\text{red},f} < -0.2\text{V}$ ) superposed to a reduction wave. In presence of larger thiourea content, the voltammogram shows one reduction peak (not as strong as for lower ratio) and one oxidation signal (*g*,  $E_{\text{ox},g} = +0.71 \text{ V}$ ). For Au:thiourea ratio of 1:4, the amount of thiourea is not sufficient to convert all  $\text{AuCl}_4^{2-}$  into the thiourea complex. Since a complete reaction between thiourea and Au ion after 7 days storage seems to occur, one can suppose that no free thiourea remains in solution (no signal corresponding to thiourea is observed on CV experiment). The reduction signal *f* of the CV measurement (Fig.S6-*b*) can be associated to the reduction of the newly formed  $\text{Au}(\text{thiourea})_2^+$  complex formed into Au layer, while the oxidation peak *e* could correspond to the oxidation of the metallic film formed during the reduction step. Signal *g* could be attributed to the oxidation of residual thiourea onto the modified electrode. In excess of thiourea, it can be concluded that  $\text{AuCl}_4^{2-}$  complex is converted into  $\text{Au}(\text{thiourea})_2^+$ , which can be reduced into Au metallic deposit, while free thiourea remain in solution (attributed to peak *g*). The stripping of  $\text{Au}^0$  through its oxidation is overlapped by thiourea signal. The reduction of  $\text{AuCl}_4^{2-}$  by thiourea in solution can be demonstrated by immersing the working electrode in a solution containing the Au complex and thiourea (Fig.S6-*c*). The CV obtained after transfer of this electrode to a fresh HCl solution (without Au and thiourea) show a more and more intense oxidation signal while the electrode was immersed a longer time prior to the analysis. This oxidation signal is attributed to the dissolution of Au film that spontaneously formed at the electrode while thiourea reacts with  $\text{AuCl}_4^{2-}$  to give Au at an o.d. of  $+I$ , that adsorbs at the electrode and further disproportionate



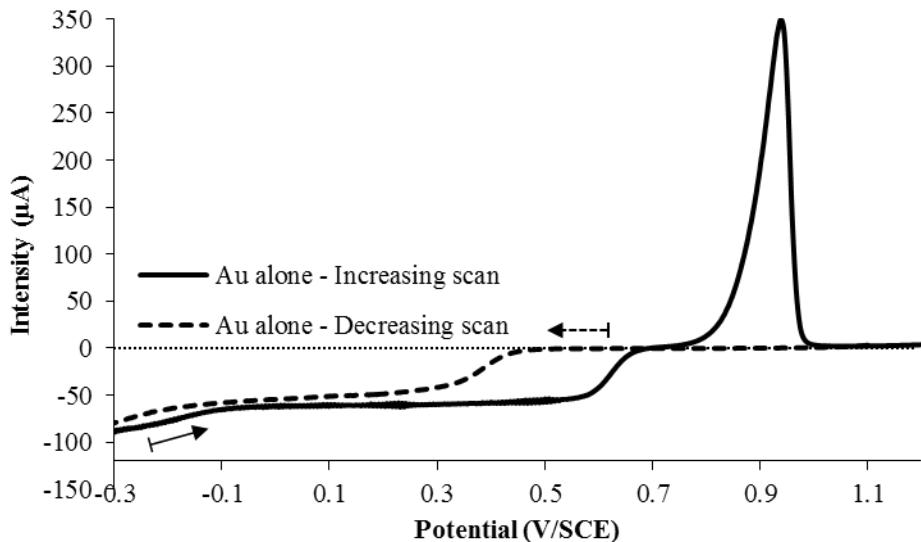
**Figure S6 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Au solutions in HCl containing or not thiourea ; scan rate 100mV/s.**

(a) Straight line: fresh Au 0.5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L. Dash line: Au 0.5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L after 7 days storage. Dotted line: HCl 0.14 mol/L.

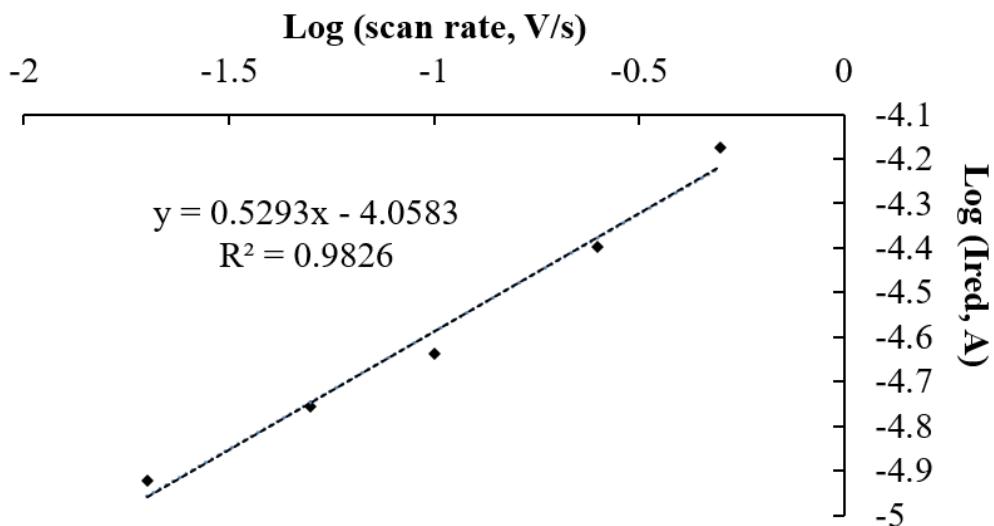
(b) Straight line: Au 0.5 mmol/L + thiourea 2 mmol/L in HCl 0.14 mol/L. Dash line: Au 0.5 mmol/L + thiourea 5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L. Dotted line: thiourea 2 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. CV from +1.2 to -0.3 to +1.2, 100 mV/s.

(c) Straight line: Right after immersion of the WE in freshly prepared 0.5mmol/L Au, 0.5 mmol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl. Dash line: 1 min after immersion of the WE in the same media. Dotted line: 10 min after immersion of the WE in the same media.

to give  $\text{Au}^0$  (2). The low amount of thiourea leads then to the disproportionation of  $\text{AuCl}_2^-$  into the metallic film.



**Figure S7 – Linear hydrodynamic voltammetry of Au 0.5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L at glassy carbon electrode at 0.1V/s. Straight line: Au 0.5 mmol/L in HCl 0.14 mol/L after preparation, from -0.3 to +1.2 V. Dash line: Au 0.5 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation, from +1.2 to -0.3 V.**



**Figure S8 – Evolution of the logarithm of reduction peak current of  $\text{AuCl}_4^-$  with the logarithm of the scan rate.**

Also, by varying the scan rate during CV experiment on  $\text{AuCl}_4^-$  (see Fig.S8 in supporting information), the electro-reduction of  $\text{AuCl}_4^-$  was proven as being a diffusion controlled process<sup>56</sup>. Furthermore, no reduction signal was observed by CV after transfer of the electrode in HCl. Thus, it can be deduced that no  $\text{AuCl}_4^-$  is adsorbed onto the surface. The gold deposition occurs on the carbon electrode when adding thiourea in the solution upon adsorption of  $\text{AuCl}_2^-$  specie generated by reduction of the initial tetrachlorocomplex by thiourea.

## **4. Conclusion**

The speciation of Pd, Pt and Au has been studied by different methodologies (UV-Visible spectrometry, cyclic voltammetry and capillary electrophoresis) in leach liquors, that mimic leaching treatments (HCl liquors with or without thiourea) before recycling processes. UV spectra allowed identifying chlorocomplexes in HCl solution and to evidence the presence of different thiourea complexes when adding varying thiourea for different metal:thiourea ratios in HCl solutions. A difference in the kinetics of thiourea complexation in this leach liquor was demonstrated for three precious metals. It was shown that thiourea reduces Pt and Au, leading to new complexes depending whether on the concentration of thiourea and chloride ion in the media, while ligand exchange happens for Pd ion with no o.d. change. CE separation in the different BGEs confirmed the formation and stability of these identified complexes, according to the BGE composition. Furthermore, the electrochemical activities of chloro- and thiourea- complexes were determined by CV, indicating that thiourea complexes did not present any apparent electrochemical activity in the potential range of study.

Thanks to these three methodologies, the speciation of Pd, Pt and Au could be established in these specific conditions mimicking the leaching process, opening the way for a deeper understanding and control of the different steps for developing new recycling processes of these strategic metals from WEEE. Indeed, apart from establishing the speciation, CE was proved as a powerful method for rapid and easy analysis of leach liquors, before processing precious metals recovery and valorization. Furthermore, the CV studies evidenced the electro-reduction of the leach liquors on carbon electrode for Pd and Au chlorocomplexes since it is possible to reduce these complexes in metals within the electroactivity domain. The removal and recovery of these two precious metals from leach liquors will therefore be envisaged by electrodeposition. The remaining metals can thus be treated by more classical processes (cementation, extraction...), and in the case of Pt, be electrochemically recovered on different electrode materials.

## **5. Acknowledgements**

This work was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the Chaire “Mines Urbaines” from ParisTech foundation, supported by Eco-systèmes.

## **6. References**

See in Bibliographic section of the chapter

### III. SUPPORTING INFORMATION

---

#### III.1. Capillary electrophoresis

##### III.1.1. BGE composition

The composition of the BGE for electrophoretic separation is of importance since it conditions the separation voltage, but also the stability of the analytes and the reproducibility of the measurements. The choice of a buffered medium makes it possible, for example, to stabilize the capillary surface by fixing the pH, leading to a constant electroosmotic flow between each measurement (if the capillary is correctly conditioned to avoid any pollutant). Also, the addition of a ligand for the stabilization of complexes can be required in addition to the buffered medium.

In the literature concerning the detection of chlorocomplexes of precious metals, the most used media for the BGE is composed of chloride sources ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ) at varying concentrations. As these media are not buffered, the repeatability may be questioned due to possible variability of the electroosmosis. The presence of chloride is required to stabilize the chloro-complexes, and a low pH is needed to avoid complex hydrolysis (especially for  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , subject to hydrolysis even at low pH and giving sub-product such as  $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ).

For this reason, different media were tested to perform the separation of the different precious metals: formate, citrate and chloride-based buffers. The choice of formate and citrate buffer is due to their low pH value, criteria important to avoid the hydrolysis of the concerning complexes, and the chloride-based medium from the current literature concerning chloro-complexes separation.

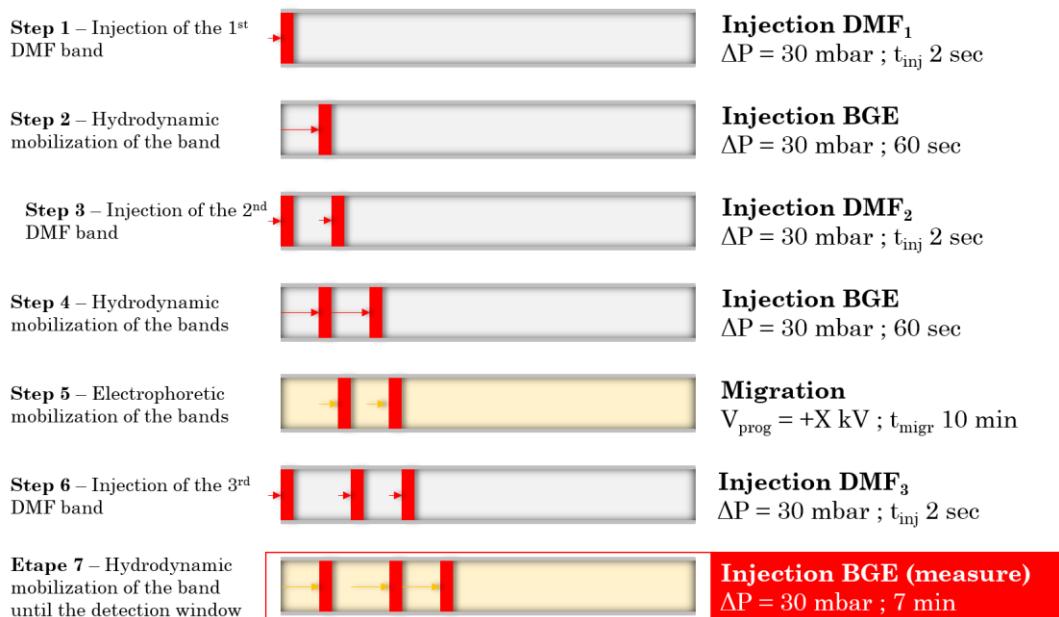
The addition of standard Pt solution (1 mmol.L<sup>-1</sup> in HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup>) in a formate buffer (formic acid / formate pH 4, 50 mmol.L<sup>-1</sup> concentration) results in the formation of a black precipitate after 1h, attributed to the reduction of  $\text{Pt}^{4+}$  to  $\text{Pt}^0$ . It is a phenomenon well described in the literature and actually a way to recover metals from acidic media<sup>57</sup>.

In the case of citrate buffer (citric acid / citrate pH 3, 50 mmol.L<sup>-1</sup> concentration) no precipitate was observed. However, the electrophoretic separation of Pt samples (prepared in HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup>) in this BGE does not result in good stability of the areas or migration times, which are slightly dependent on the BGE concentration. Indeed, the strong dependence of the stability of chlorocomplexes with the surrounding environment explains the fact that a chlorinated electrolyte has been used more widely in the literature. This is why we have decided to use a BGE composed of HCl and NaCl, to ensure a low pH and avoid the possible hydrolysis of certain complexes, and to ensure the presence of chloride ions and therefore the stability of the complexes during analysis. We started with an electrolyte consisting of 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl (pH 3) and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl as presented in the article.

### **III.1.2. Determination of the electroosmotic flow**

It is essential to control the electroosmotic flow because it conditions the apparent velocity of the ions in solution. In the case of low pH electrolyte, the surface charge of the capillary tends to become neutral because the silanol functions on the surface of the capillary are present under protonated form. Therefore, the electroosmotic flow (eof) measurement method must be adapted so as not to have too long analysis time. For low eof value determination, the so-called William & Vigh<sup>58</sup> method is employed. Briefly, it consists in successive injections of neutral marker intercalated with either pressure or electrokinetic mobilization.

The DMF used as neutral marker is prepared by dilution in water (1/2500). The principle of eof determination is explained in the diagram below (Figure 8). The measurement of the migration times of the different injected DMF bands allows to calculate the electroosmotic mobility ( $\mu_{eo}$ ) by means of theoretical calculations (eq. 3)



**Figure 8 – Principle of determination of the eof. Red strip = DMF 1/2500 in water ; +X kV (step 5) can vary in function of the electrolyte, and the duration of migration.**

$$\mu_{eo} = \frac{L_{eo} \cdot L_t}{V_{prog} \cdot (t_{migr} - \frac{t_{ramp\ up}}{2} - \frac{t_{ramp\ down}}{2})} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\text{With } L_{eo} = [(t_{N3} - t_{N2}) - (t_{N2} - t_{N1})] \cdot V_m \text{ et } V_m = \frac{L_d}{t_{N3} + \frac{t_{inj}}{2} - t_d}$$

$L_{eo}$  = distance travelled by the UV marker strips during electric field application

$L_d$  = Total length of the capillary

$V_{prog}$  = Voltage applied for the progression of the first two UV marker strips

$t_{migr}$  = Application time of  $V_{prog}$

$t_{ramp\ up}$  = Switching Time from 0V to  $V_{prog}$

$t_{ramp\ down}$  = Switching Time from  $V_{prog}$  to 0 V

$t_{N\bar{X}}$  = Migration time of the band X

$V_m$  = Velocity by hydrodynamic movement

$L_d$  = Distance between the entrance of the capillary and the detection window

$T_{inj}$  = Injection time of a UV marker band

$T_d$  = Delay time between start/end of hydrodynamic mobilization of the third UV marker band and the beginning of the acquisition

The closer to 0 the difference between the peaks migration time  $|(t_{N3}-t_{N2})-(t_{N2}-t_{N1})|$  is, the lower the EOF is. Monitoring this value makes it possible to report any variation of the EOF, and thus to ensure repeatability of the measurements. This has been carried out for each analysis (see Figure 9) and the resulted EOF calculated were inferior to  $1.10^{-5}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . This value can be considered negligible compared to the electrophoretic mobility of the metal complexes, and not taken into account for the calculations.

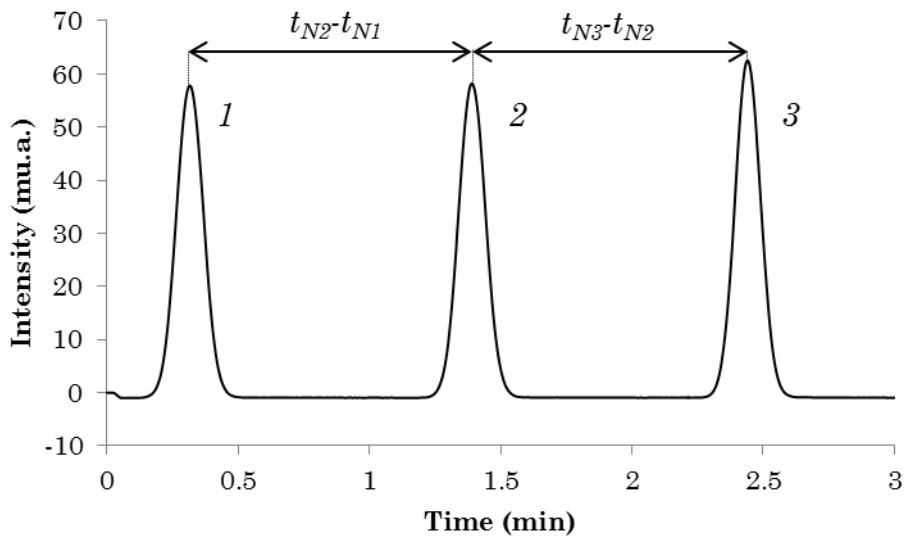
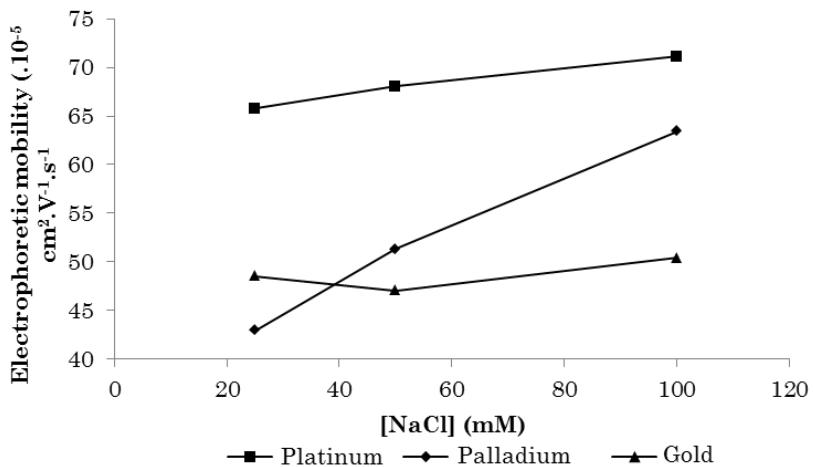


Figure 9 – Electropherogram from successive injections of DMF for electroosmotic flow determination. Parameters as described above, with  $L_t = 35\text{ cm}$ ,  $L_d = 26.5\text{ cm}$ ,  $V_{prog} = +4\text{ kV}$ ,  $t_{migr} = 600\text{ s}$ ,  $t_{inj} = 2\text{ s}$ ,  $\Delta P = 30\text{ mbar}$ , BGE made of  $\text{HCl } 1\text{ mmol.L}^{-1}$  and  $\text{NaCl } 50\text{ mmol.L}^{-1}$

### III.1.3. Chloride concentration influence

The influence of chloride concentration on complexes formation has been demonstrated in the article. We studied the influence of chloride concentration in the electrolyte (by varying the amount of NaCl) on the electropherograms of precious species, allowing us to measure the evolution of the electrophoretic mobility of the different metals. The results are shown in Figure 10 below.

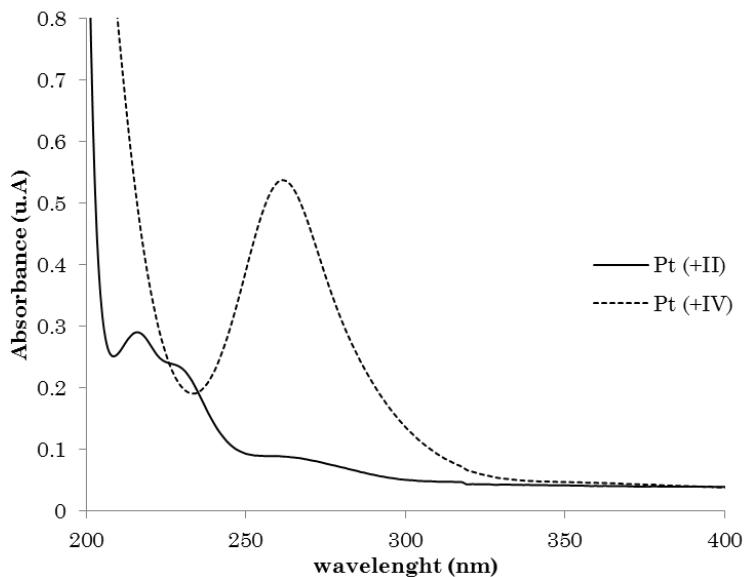


**Figure 10 – Evolution of the electrophoretic mobility in function of chloride concentration in the BGE.** Sample: Pt 1 mmol.L<sup>-1</sup>, Pd 1 mmol.L<sup>-1</sup>, Au 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> in HCl 0.14 mol.L<sup>-1</sup>. Separation condition: Fused silica, capillary length 35 cm; detector 26.5 cm; 50 µm internal diameters, BGE HCl 1 mmol.L<sup>-1</sup> + NaCl 25-50-100 mmol.L<sup>-1</sup> (ionic strength 26, 51 and 101 mmol.L<sup>-1</sup>). Injection condition: successive injections of sample and BGE (30 mbar during 2s).

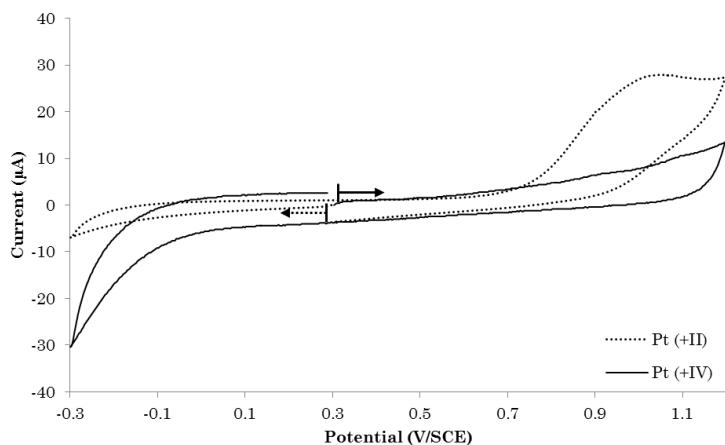
The electrophoretic mobility of platinum and gold complexes seems stable while that of palladium is highly dependent on chloride concentration. This has already been observed in the literature and has been explained by the equilibrium of the  $\text{PdCl}_4^{2-}$  complex with the  $\text{PdCl}_5^-$  complex, whose electrophoretic mobility is lower and may explain the widening peak, compared to the other species that are more stable and less impacted. Concerning simultaneous separation of the 3 metals, a good separation can be obtained with a BGE containing 50 mM of NaCl, which is why we tested this composition in the corresponding article. Superior concentrations of chloride ion need the application of a lower electric field to avoid Joule effect and thus leads to a longer analysis time

### III.2. Pt identification

The analysis of standard solutions of  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (Strem Chemicals) and of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Sigma Aldrich) has been performed by UV-visible spectrophotometry in HCl 0.1M (20µM) and is shown in Figure 11. It can be seen for Pt(+IV) a strong absorbance at 261 nm ( $\epsilon = 24954 \pm 499 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), which agrees with the measurement performed in acidic leach liquor and with the literature<sup>35</sup>. For Pt(+II), an absorbance peak can be seen for a wavelength of 216 nm ( $\epsilon = 12560 \pm 251 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>36</sup>, and does not correspond to anything that has been seen in our experiment. This experiment was required in order to confirm the presence of only Pt(+IV) in the artificial leach liquor. The electrochemical behavior of those chlorocomplexes has also been performed on the same setup used in the article, as shown in Figure 12.



**Figure 11 – UV absorption spectra of Pt (+II) or (+IV) from 400 to 200 nm. Straight line: 20 μmol/L K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 0.1 mol/L HCl. Dashed line: 20 μmol/L H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in 0.1 mol/L HCl.**



**Figure 12 – Cyclic voltammetry at glassy carbon electrode of Pt solutions in HCl; scan rate 100mV/s. Straight line: K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L after preparation. Dashed line: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1 mmol/L in HCl 0.1 mol/L. Conditions as described in the article.**

It can be seen for Pt(+IV) that there is no oxidation signal during the first scan (from +0.3 to +1.2 V/SCE) and that there is a reduction signal for potential value inferior to 0 V/SCE, which correspond to the reduction of Pt(+IV) onto Pt(+II). For Pt(+II) solution, there is no reduction during the first scan (from +0.3 to -0.3 V/SCE), and an oxidation signal appears for a potential value of +1.05 V/SCE, corresponding to the oxidation of Pt(+II) to Pt(+IV). The potential domain is here limited at -0.3 V/SCE by reduction of the solvent, and at +1.2 V/SCE by oxidation of the solvent.

## IV – CONCLUSION

---

To conclude, this work allowed to determine the optical properties of the complexes present in chloride media, but also to successfully separate and detect metals by electrophoresis, after the optimization of the composition of the BGE to stabilize the metals. The electrochemical properties of those precious metals have also been surveyed, especially to check the possibility to deposit the metals on conductive substrate. It has been shown that chlorocomplexes can be electrodeposited, contrary to thiourea-complexes which don't show any electrochemical behavior in the accessible potential range. The electrophoretic separation of both types of complexes has been demonstrated.

These informations are useful to have a better understanding of the properties of the different complexes and establish the optimal conditions for concentration, separation and recovery of the three strategic metals. They will be used for further experiment, which will be described in Chapter IV.

## BIBLIOGRAPHY

---

- (1) Union, P. O. of the E. Report on critical raw materials and the circular economy. <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d1be1b43-e18f-11e8-b690-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF> (accessed Dec 20, 2018).
- (2) Rapport annuel du registre des Déchets d'équipements électriques et électroniques... <http://www.ademe.fr/rapport-annuel-registre-dechets-deequipements-electriques-electroniques-donnees-2016> (accessed Feb 15, 2018).
- (3) Mudd, G. M.; Jowitt, S. M.; Werner, T. T. Global Platinum Group Element Resources, Reserves and Mining – A Critical Assessment. *Sci. Total Environ.* **2018**, *622–623*, 614–625. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.350>.
- (4) Bourse en direct, Cours actions et dérivés - Boursorama <http://www.boursorama.com/bourse/> (accessed Feb 15, 2018).
- (5) Cui, J.; Zhang, L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158* (2), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- (6) King, S. R.; Massicot, J.; McDonagh, A. M. A Straightforward Route to Tetrachloroauric Acid from Gold Metal and Molecular Chlorine for Nanoparticle Synthesis. *Metals* **2015**, *5* (3), 1454–1461. <https://doi.org/10.3390/met5031454>.
- (7) Petter, P. M. H.; Veit, H. M.; Bernardes, A. M. Evaluation of Gold and Silver Leaching from Printed Circuit Board of Cellphones. *Waste Manag.* **2014**, *34* (2), 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.032>.
- (8) Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K.; Alam, S. Recovery of Gold and Silver from Spent Mobile Phones by Means of Acidothiourea Leaching Followed by Adsorption Using Biosorbent Prepared from Persimmon Tannin. *Hydrometallurgy* **2013**, *133*, 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>.
- (9) Jing-ying, L.; Xiu-li, X.; Wen-quan, L. Thiourea Leaching Gold and Silver from the Printed Circuit Boards of Waste Mobile Phones. *Waste Manag.* **2012**, *32* (6), 1209–1212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>.

- (10) Birloaga, I.; Coman, V.; Kopacek, B.; Vegliò, F. An Advanced Study on the Hydrometallurgical Processing of Waste Computer Printed Circuit Boards to Extract Their Valuable Content of Metals. *Waste Manag.* **2014**, *34* (12), 2581–2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>.
- (11) Lee, C.-H.; Tang, L.-W.; Popuri, S. R. A Study on the Recycling of Scrap Integrated Circuits by Leaching. *Waste Manag. Res.* **2011**, *29* (7), 677–685. <https://doi.org/10.1177/0734242X10380995>.
- (12) Birloaga, I.; Vegliò, F. Study of Multi-Step Hydrometallurgical Methods to Extract the Valuable Content of Gold, Silver and Copper from Waste Printed Circuit Boards. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4* (1), 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.021>.
- (13) Ha, V. H.; Lee, J.; Jeong, J.; Hai, H. T.; Jha, M. K. Thiosulfate Leaching of Gold from Waste Mobile Phones. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178* (1–3), 1115–1119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.099>.
- (14) Oh, C. J.; Lee, S. O.; Yang, H. S.; Ha, T. J.; Kim, M. J. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **2003**, *53* (7), 897–902. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466230>.
- (15) Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Pandey, B. D. Selective Recovery of Gold from Waste Mobile Phone PCBs by Hydrometallurgical Process. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.034>.
- (16) Jadhav, U.; Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep14574>.
- (17) Ficeriová, J.; Baláž, P.; Gock, E. Leaching of Gold, Silver and Accompanying Metals from Circuit Boards (PCBs) Waste. *Acta Montan. Slovaca* **2011**, *16*.
- (18) Zhang, Z.; Zhang, F.-S. Selective Recovery of Palladium from Waste Printed Circuit Boards by a Novel Non-Acid Process. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.045>.
- (19) Hubicki, Z.; Wołowicz, A. A Comparative Study of Chelating and Cationic Ion Exchange Resins for the Removal of Palladium(II) Complexes from Acidic Chloride Media. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164* (2), 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.053>.
- (20) Behnamfard, A.; Salarirad, M. M.; Veglio, F. Process Development for Recovery of Copper and Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards with Emphasize on Palladium and Gold Leaching and Precipitation. *Waste Manag.* **2013**, *33* (11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- (21) Quinet, P.; Proost, J.; Lierde, A. V. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes. *Miner. Metall. Process.* **2005**, *22*, 17.
- (22) Lin, T.-L.; Lien, H.-L. Effective and Selective Recovery of Precious Metals by Thiourea Modified Magnetic Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14* (5), 9834–9847. <https://doi.org/10.3390/ijms14059834>.
- (23) Zhou, L.; Liu, J.; Liu, Z. Adsorption of Platinum(IV) and Palladium(II) from Aqueous Solution by Thiourea-Modified Chitosan Microspheres. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172* (1), 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.030>.
- (24) Izatt, R. M. *Metal Sustainability: Global Challenges, Consequences, and Prospects*; John Wiley & Sons, 2016.
- (25) Groenewald, T. Potential Applications of Thiourea in the Processing of Gold. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **1977**, *77* (11), 217–223.
- (26) Ruzmetov, U.; Gevorgyan, A. Formation of Thiourea Complexes by Platinum and Palladium and Amperometrical Method. *Adv. Sci. J.* **2014**, *2014* (7), 82–85. <https://doi.org/10.15550/ASJ.2014.07.082>.
- (27) Sun, P. P.; Lee, M. S. Separation of Pt(IV) and Pd(II) from the Loaded Alamine 336 by Stripping. *Hydrometallurgy* **2011**, *109* (1), 181–184. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.06.003>.
- (28) Kováčová, J.; Gažo, J. Reactions of Chloroplatinum(IV) Complex with Thiourea and Its Alkyl Derivatives. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1980**, *45* (5), 1331–1335. <https://doi.org/10.1135/cccc19801331>.
- (29) *Critical Stability Constants: First Supplement*; Martell, A. E., Smith, R. M., Eds.; Critical Stability Constants; Springer US, 1982.

- (30) Doyle, F. M.; Woods, R.; Kelsall, G. H. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing 8 (EMMP 8)*; The Electrochemical Society, 2010.
- (31) Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C. A Review of Methods of Separation of the Platinum-Group Metals through Their Chloro-Complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, *65* (3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
- (32) Høgdahl, O. T. *The Radiochemistry of Palladium*; Nuclear science series; National Academy of Sciences, 1961.
- (33) Wojnicki, M.; Socha, R. P.; Pędzich, Z.; Mech, K.; Tokarski, T.; Fitzner, K. Palladium(II) Chloride Complex Ion Recovery from Aqueous Solutions Using Adsorption on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63* (3), 702–711. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00885>.
- (34) HosoyaHaruo; TanakaJiro; NagakuraSaburo. Ultraviolet Absorption Spectra of Aqueous Solutions and Single Crystals of Thioacetamide and Thiourea. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**. <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.850>.
- (35) Znakovskaya, I. V.; Glebov, E. M. Photochemistry of the PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> Complex in Acidic Aqueous Solutions. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26* (1), 35–37. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.01.014>.
- (36) van Wyk, P.-H.; Gerber, W. J.; Koch, K. R. A Robust Method for Speciation, Separation and Photometric Characterization of All [PtCl<sub>6-n</sub>Br<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (N=0–6) and [PtCl<sub>4-n</sub>Br<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (N=0–4) Complex Anions by Means of Ion-Pairing RP-HPLC Coupled to ICP-MS/OES, Validated by High Resolution <sup>195</sup>Pt NMR Spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *704* (1), 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.037>.
- (37) Peck, J. A.; Tait, C. D.; Swanson, B. I.; Brown, G. E. Speciation of Aqueous Gold(III) Chlorides from Ultraviolet/Visible Absorption and Raman/Resonance Raman Spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55* (3), 671–676. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90332-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90332-Y).
- (38) Peyronel, G.; Marcotrigiano, G.; Battistuzzi, R. Radiochromatographic, Conductometric and High-Frequency Titration Studies on the Thiourea Complexes of Palladium(II) and Platinum(II). *J. Chromatogr. A* **1972**, *70* (1), 117–127. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)91064-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)91064-7).
- (39) Marcotrigiano, G.; Battistuzzi, R.; Peyronel, G. Binuclear Halogen-Bridged Complexes of Palladium(II) with Thiourea: Pd<sub>2</sub>Tu<sub>2</sub>X<sub>4</sub> and Their Bridge-Splitting Reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35* (7), 2265–2270. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80290-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80290-8).
- (40) Kahn, E. S.; Rheingold, A. L.; Shupack, S. I. Synthesis and Properties of Palladium(II) Complexes with Sulfur Ligands. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, *23* (9), 697–710. <https://doi.org/10.1007/BF01187271>.
- (41) Zhang, H.-W.; Jia, L.; Hu, Z.-D. Determination of Palladium(II) as Chloro Complex by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1995**, *704* (1), 242–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00121-3](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00121-3).
- (42) Elding, L. I. Palladium(II) Halide Complexes. I. Stabilities and Spectra of Palladium(II) Chloro and Bromo Aqua Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1972**, *6*, 647–651. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91874-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91874-7).
- (43) Polotnyanko, N. A.; Khodakovskii, I. L. Thermodynamic Properties of Pd Chloride Complexes and the Pd<sup>2+</sup>(Aq) Ion in Aqueous Solutions. *Geochem. Int.* **2014**, *52* (1), 46–56. <https://doi.org/10.1134/S0016702914010054>.
- (44) Adekola, F. A.; Diaw, M.; Colin, C.; Bauer, D. Electrochemical Study of Some Palladium Compounds at a Carbon Paste Electrode—Application to the Determination of Palladium in Oxidation Automotive Catalysts. *Electrochimica Acta* **1992**, *37* (13), 2491–2495. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87089-I](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87089-I).
- (45) Lubert, K.-H.; Guttmann, M.; Beyer, L. Voltammetric Study of the Immobilization of Palladium at the Surface of Carbon Paste Electrodes. *Electroanalysis* **1996**, *8* (4), 320–325. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080404>.
- (46) Gu, S.; Wang, X.; Wei, Y.; Fang, B. Mechanism for Nucleation and Growth of Electrochemical Deposition of Palladium(II) on a Platinum Electrode in Hydrochloric Acid Solution. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (5), 755–762. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5026-2>.

- (47) Griffith, W. P.; Robinson, S. D.; Swars, K. *Pd Palladium: Palladium Compounds*, 8th ed.; Griffith, W. P., Swars, K., Eds.; Pd. Palladium (System-Nr. 65); Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1989.
- (48) Yasin, H. M.; Denuault, G.; Pletcher, D. Studies of the Electrodeposition of Platinum Metal from a Hexachloroplatinic Acid Bath. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *633* (2), 327–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.06.020>.
- (49) Spieker, W. A.; Liu, J.; Miller, J. T.; Kropf, A. J.; Regalbuto, J. R. An EXAFS Study of the Co-Ordination Chemistry of Hydrogen Hexachloroplatinate(IV): 1. Speciation in Aqueous Solution. *Appl. Catal. Gen.* **2002**, *232* (1), 219–235. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00116-3).
- (50) Marsden, J.; House, I. *The Chemistry of Gold Extraction*; SME, 2006.
- (51) Alarnes-Varela, G.; Costa-García, A. Determination of Gold by Anodic Stripping Voltammetry with Carbon Fiber Ultramicroelectrodes. *Electroanalysis* **1997**, *9* (16), 1262–1266.  
<https://doi.org/10.1002/elan.1140091609>.
- (52) Gallego, J. H.; Castellano, C. E.; Calandra, A. J.; Arvia, A. J. The Electrochemistry of Gold in Acid Aqueous Solutions Containing Chloride Ions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *66* (3), 207–230. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80004-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80004-0).
- (53) Usher, A.; McPhail, D. C.; Brugger, J. A Spectrophotometric Study of Aqueous Au(III) Halide-Hydroxide Complexes at 25–80°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (11), 3359–3380.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.036>.
- (54) Pan, P.; Wood, S. A. Gold-Chloride Complexes in Very Acidic Aqueous Solutions and at Temperatures 25–300 °C: A Laser Raman Spectroscopic Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55* (8), 2365–2371. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90112-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90112-I).
- (55) F. A. Cotton; Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition; Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- (56) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2000.
- (57) Julsing, H. G.; McCrindle, R. I. The Use of Sodium Formate for the Recovery of Precious Metals from Acidic Base Metal Effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76* (4), 349–354.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.385>.
- (58) Williams, B. A.; Vigh, G. Fast, Accurate Mobility Determination Method for Capillary Electrophoresis. *Anal. Chem.* **1996**, *68* (7), 1174–1180. <https://doi.org/10.1021/ac950968r>.

# **CHAPTER III**

## **INTEGRATION OF REUSABLE COMPOSITE MICROELECTRODES INTO GLASS-NOA81® HYBRID MICROSYSTEMS**

## SUMMARY

---

<b>SUMMARY .....</b>	<b>178</b>
<b>SYMBOLS AND ABBREVIATIONS.....</b>	<b>179</b>
ABBREVIATIONS.....	179
SYMBOLS.....	179
<b>LIST OF FIGURES.....</b>	<b>180</b>
<b>LIST OF TABLES .....</b>	<b>181</b>
<b>I. PREFACE .....</b>	<b>182</b>
<b>II. INTRODUCTION.....</b>	<b>183</b>
II.1. CARBON-BASED MICROELECTRODES .....	184
II.1.1. Fibers and tips .....	184
II.1.2. Inks .....	185
II.1.3. Carbonaceous pastes .....	186
II.1.4. Rigid composites .....	186
II.1.5. Summary.....	188
II.2. CHIP DESIGN .....	189
II.2.1. System scheme .....	190
II.2.2. Microchannel fabrication.....	191
<b>III. CHARACTERIZATION OF HOME-MADE GRAPHITE/PDMS MICROBAND ELECTRODES FOR AMPEROMETRIC DETECTION IN AN ORIGINAL REUSABLE GLASS-NOA®-PDMS ELECTROPHORETIC DEVICE .....</b>	<b>194</b>
ABSTRACT.....	194
KEYWORDS .....	195
1. INTRODUCTION .....	196
2. EXPERIMENTAL .....	197
2.1. Reagents.....	197
2.2. Micro-electrode fabrication .....	198
2.3. Microchip fabrication .....	200
2.4. Scanning electron microscopy imaging .....	200
2.5. Electrochemical measurements .....	200
2.6. Chronoamperometric measurements coupled with electrophoresis microchip .....	201
3. RESULTS & DISCUSSION .....	201
3.1. Optimization of C/PDMS ratio for microelectrode preparation.....	201
3.2. Microelectrode format and characterization .....	204
3.3. Coupling of the amperometric detector with electrophoresis in a microdevice: Application to the quantitation of Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> .....	207
4. CONCLUSION.....	211
5. ACKNOWLEDGEMENTS .....	211
6. REFERENCES .....	211
<b>IV. SUPPORTING INFORMATION .....</b>	<b>212</b>
IV.1. EXPLORED MICROELECTRODES FABRICATION STRATEGIES .....	212
IV.1.1. « Piano » strategy .....	212

IV.1.2. « Raclette » Strategy.....	213
IV.1.3. Comparison .....	214
IV.1.4. Modification with Silver-Silver Chloride deposit.....	215
IV.2. COMPLEMENTARY COMPOSITE CHARACTERIZATION.....	216
IV.2.1. Conductivity .....	216
IV.2.2. Capacitive current.....	216
IV.2.3. Strain effect.....	218
IV.2.4. Characterization with scanning electrochemical microscopy (SECM) .....	219
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>221</b>
<b>BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>221</b>

## SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

---

### Abbreviations

<b>ADEME</b>	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	<b>LIF</b>	Laser Induced fluorescence
<b>BGE</b>	Background electrolyte	<b>LOD</b>	Limit of detection
<b>CA</b>	Chronoamperometry	<b>LOQ</b>	Limit of Quantitation
<b>C<sub>dl</sub></b>	Double layer capacitance	<b>NOA81</b>	Norland Optical adhesive 81
<b>CE</b>	Counter electrode	<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxane
<b>CTAB</b>	Cetyltrimethylammonium bromide	<b>PGMEA</b>	Propylene Glycol Methyl Ether Acetate
<b>CV</b>	Cyclic voltammetry	<b>PMMA</b>	Poly(methylmethacrylate)
<b>EDS</b>	Energy Dispersive X-ray spectroscopy	<b>RE</b>	reference electrode
<b>FcMeOH</b>	Ferrocene methanol	<b>S/N</b>	Signal-to-noise ratio
<b>HCl</b>	Hydrochloric acid	<b>SECM</b>	Scanning Electrochemical Microscopy
<b>I<sub>cp</sub></b>	Capacitive current	<b>SEM</b>	Scanning electron microscopy
<b>IPGG</b>	Institut Pierre Gilles de Gênes	<b>UME</b>	Ultra-microelectrode
<b>ITO</b>	Indium-tin oxide		

### Symbols

<b>Ag</b>	Silver	<b>Pd</b>	Palladium
<b>Ag/AgCl</b>	Silver-Silver chloride	<b>Pt</b>	Platinum
<b>Au</b>	Gold	<b>Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup></b>	Ruthenium hexaamine
<b>Cu</b>	Copper	<b>v</b>	scan rate
<b>F</b>	Farad	<b>ΔE<sub>peak</sub></b>	Difference of peak potential
<b>O<sub>2</sub></b>	Dioxygen	<b>Ω</b>	ohm

## LIST OF FIGURES

---

Figure 1 – Scheme of integration of carbonaceous ink electrode (a) on glass substrate with PDMS channel to delimit the electrode <sup>19</sup> and (b) on PMMA substrate with adhesive tape to delimit the electrode <sup>20</sup> .....	185
Figure 2 – Scheme of the fabrication of composite electrode by screen-printing. Adapted from [30].....	187
Figure 3 – Scheme of the different components of the proposed microsystem for metal analysis: (a) Glass-NOA81® channel and (b) C/PDMS microelectrode substrate .....	191
Figure 4 – Scheme of the printed mask for the manufacturing of the PDMS back mold required for the design of the Glass-NOA81® separation channel.....	192
Figure 5 – Silicon wafer with SU8 deposit for the fabrication of a cross-shaped microsystem.....	193
Figure 6 – PDMS mold obtained with a silicon wafer SU8 mold .....	193
Figure 7 – Scheme of the manufacturing process of glass-NOA81® microsystem.....	194
<b>Figure 8 – Fabrication process of the 3-electrodes setup made of C/PDMS mix. The fabrication process of 2-electrodes system is similar, except the use of another mask that contains only 1 band.</b>	199
Figure 9 – Scheme of the (a) 3-electrodes setup, (b) 2 -electrodes setup and (c) mask for the fabrication of the microchip.....	199
Figure 10 – Picture of (a) the Glass-NOA® microchannel, (b) the C-PDMS electrode and (c) the assembled device for electrophoretic analysis.....	201
Figure 11 – Fabrication process of the composite substrate made of graphite powder and PDMS.....	202
Figure 12 – Scheme of the electrolytic cell with C/PDMS as working electrode WE (a). Cyclic voltammetry on C/PDMS electrodes of (b) 5 mmol.L <sup>-1</sup> Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> and (c) 1mmol.L <sup>-1</sup> FcMeOH. Electrolyte : 50mmol/L <sup>-1</sup> phosphate buffer (pH 6.7). WE = C/PDMS 8/8 circular (diameter 6 mm delimited by a PDMS stamp), pseudo-RE = Ag-AgCl wire, CE = Pt wire. Scan rate 25 mV.s <sup>-1</sup> .....	203
Figure 13 –SEM images of C/PDMS electrode (50 µm (top) and 30 µm (bottom) width band).....	205
Figure 14 – Design of the 3-electrodes C/PDMS set up(left). Linear voltammetry of 5 mmol.L <sup>-1</sup> Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> on this design integrated in a glass-NOA® microchannel (right). Electrolyte : 50 mmol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer (pH 6.7). WE : C/PDMS 50x150 µm, pseudo-RE : C/PDMS 250x150 µm, CE: C/PDMS 250x150 µm. Scan rate 25 mV.s <sup>-1</sup> . Three measurements were performed on each working electrodes.....	206
Figure 15 – Influence of RE and CE natures on the cyclic voltammograms of 5mM Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> in the end-channel configuration. Separation microchannel filled with Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> . Electrophoretic separation voltage : 0 to +400 V. Scan rate : 25 mV/s.....	208
Figure 16 – Influence of a separation electric field on the chronoamperometric current of 250 µmol.L <sup>-1</sup> Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> in a in-channel configuration . Background electrolyte: 1 mmol.L <sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L <sup>-1</sup> NaCl. Separation voltage : S = Ground, SW = -300 V, B = Ground, BW = -500 . Current measured 30s after application of the corresponding potential. WE : 30 µm width C/PDMS,, CE/RE = AgAgCl wire immersed in well BW. This representation corresponds to the subtraction of blank (BGE alone) .....	209

Figure 17 – (a) Electropherogram of $100 \mu\text{mol.L}^{-1}$ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ with in-channel chronoamperometric detection. Conditions for separation described in materials and methods section. (b) Calibration curve for $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ( $\text{Charge} = f([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}])$ , from 250 to $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ). (c) Scheme of the electrokinetic sequence and conditions for sample loading, injection and separation.....	210
Figure 18 – Manufacturing scheme of composite material electrode – « Piano » strategy.....	212
Figure 19 – Photography of a composite electrode cut obtained by the so-called « piano » methodology with overlapping of a PDMS film.....	213
Figure 20 - Manufacturing scheme of composite material electrode – « Raclette » strategy.....	214
Figure 21 – SEM images of C/PDMS electrode covered with (a) electrodeposited Ag and (b) electrodeposited Ag/AgCl. Gold deposit 5 nm.....	215
Figure 22 – Conductivity measurement apparatus of C/PDMS composite material.....	216
Figure 23 – CV measurement of phosphate buffer on C/PDMS substrate for double layer capacitance measurement. Conditions : WE 6 mm diameter C/PDMS, pseudo-RE Ag/AgCl wire, WE Pt wire, CV from 0 to 0.6 V at $X \text{ mV.s}^{-1}$ ( $X = 5, 10, 25, 50, 100, 200 \& 500$ ), $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ phosphate buffer pH 6.69.....	217
Figure 24 – (a) Scheme of the 3-electrodes voltammetric characterization under strain and (b) CV of C/PDMS electrodes under strain or not. Analysis in phosphate buffer pH 6.69 $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ / FcMeOH $0.2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . WE = C/PDMS 8/8 strip ( $50 \mu\text{m} \times 6 \text{ mm}$ delimited by adhesive tape), pseudo-RE = C/PDMS 8/8 strip ( $250 \mu\text{m} \times <6 \text{ mm}$ ), CE = C/PDMS 8/8 strip ( $250 \mu\text{m} \times <6 \text{ mm}$ ). Scan rate $25 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	218
Figure 25 – SECM scan on linear path perpendicularly to the 3-electrodes setup. Conditions: SECM probe = Pt UME $25 \mu\text{m}$ diam. disk, RE = Ag/AgCl wire, CE = Pt wire. Solution = $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} 5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ in phosphate buffer $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (pH 6.69). Scan velocity = $10 \mu\text{m.s}^{-1}$ , 1 point every $25 \mu\text{m}$ .....	220

## LIST OF TABLES

---

Table 1 – Summary of the different types of carbon-based micrometric electrodes and their applications in electrophoresis on a chip.....	188
Table 2 – Summary of the advantages and disadvantages of the different manufacturing methodologies for composite microelectrodes C-PDMS.....	214

## I. PREFACE

---

*This chapter describes the integration of microelectrodes in microsystem for amperometric detection.*

*First, a state of the art of the different materials for electrode fabrication is presented, with a focus on the use of carbon-based materials and the coupling between carbon-based electrodes for amperometric detection with electrophoresis on chip. Analytical performances of diverse “homemade” systems are also discussed to show the interest of microelectrodes for voltammetric detection in microchannels. A discussion concerning the microsystem required for the PhD project is also presented, notably concerning the microfabrication system of both microchannels and microelectrodes.*

*Secondly, the fabrication and the characterization of a dismountable microsystem is presented, jointly to its use for electrophoretic separation. This text is the reproduction of the article under review (*Electrochimica Acta*), for which I realized the global experimental work with the microfabrication technologies available at the IPGG. I contributed to the writing of the article by writing the first draft of each part of the text, which was revised and discussed with my supervisors by iteration.*

*Thirdly, some results from experiments that aren't integrated in the article but which complete the characterization of the microsystem are described, such as explored microfabrication technics or electrode modification with silver deposit.*

## II. INTRODUCTION

---

The development of microelectrodes for the detection of a wide variety of analytes (biological<sup>1,2</sup> or environmental<sup>3</sup>) is nowadays mainly focused on the use of new technological tools for increasingly innovative microsystem integration methods.

Whether by photolithographic, printing or vaporization techniques, the micrometric format offers a significant advantage over the more traditional ones for this type of detection mode: (i) the diffusion process of analytes at the electrode-liquid interface is different whether it is a millimetric or micrometric electrode, and induces an increase in the signal-to-noise ratio (S/N) when decreasing the electrode size, and (ii) the charging current (responsible for background noise) is lower than the faradic current (signal), again contributing to an increase in the S/N ratio<sup>4</sup>.

Nevertheless, the use of these analytical supports requires special experimental precautions, such as Faraday cage isolation, but also electrode cleaning steps between each analysis to avoid possible passivation. As mentioned above, there is a wide variety of methods for manufacturing and integrating microelectrodes into microsystems<sup>4</sup>, but also of microfabrication materials, listed below:

a. Noble metal electrodes, such as gold (Au), platinum (Pt) or palladium (Pd)<sup>5,6</sup>. They have the advantage of providing good load transfer kinetics and are functionalizable with many materials. However, they are relatively expensive, and manufacturing techniques, although well developed, require specific tools and time-consuming methodology. The most common technique used is to obtain thin films of well-defined electrodes by deposition after vaporization on a variety of substrates, ranging from silicon substrates to rigid polymers.

b. Metal electrodes made of non-noble species<sup>7,8</sup> such as copper (Cu) or indium (Indium Tin Oxide ITO film), with methodologies similar to those of noble metals, but whose cost is ultimately lower. ITO film has the advantage, for example, of being optically transparent, while Cu is a very conductive species, just like silver (Ag) and Au, and is less expensive. The main disadvantage of Cu is that the accessible potential range is reduced due to the easy oxidation of the metal at low potential.

c. Conductive polymer-based electrodes<sup>9</sup>, such as polypyrrole or polyaniline, which are biocompatible materials and allow the immobilization of biomolecules such as enzymes. Various techniques have been used to design microelectrodes made of conductive polymers, such as UV-lithography (chemical path) or by reaction on a conductive surface (electrochemical path).

d. Carbon-based electrodes, in various forms as numerous<sup>10,11</sup> as they are unique: inks, pastes, glassy carbon, nanotubes, diamonds, graphene are all possible forms to be used, and with many miniaturization

techniques dedicated to provide them the best conductive properties and sensitivity. Compared to metal electrodes, they have a wider range of accessible potentials.

It is this last class of electrodes that we have focused on in this work, given the advantages they offer in terms of flexibility of use, but also in terms of techniques and manufacturing costs.

## II.1. Carbon-based microelectrodes

Carbon material can be present in various forms, offering different manufacturing possibilities depending on the chosen format and shape (amorphous, crystalline, nanotube, etc...). The miniaturization methods are specific to each form and are briefly described in the paragraphs below.

### II.1.1. Fibers and tips

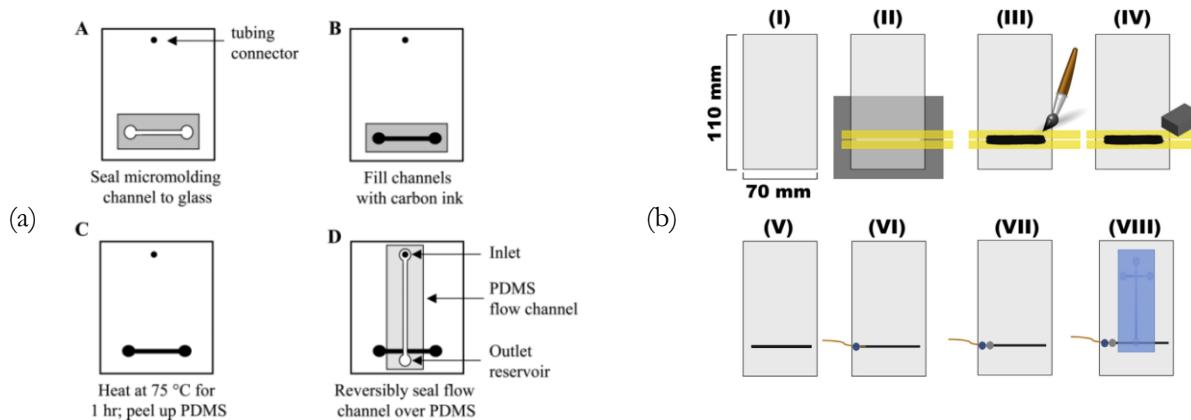
The use of commercial carbon-based supports is made simple by the low cost of some materials; one of the most striking examples is the use of pencil leads as a sensing electrode. Various tests have been carried out for the integration of graphite mines into microsystems, and their use in coupling with electrophoresis<sup>12</sup>. A basic pencil lead, sculpted in a semi-cylinder, has been placed in a polydimethylsiloxane (PDMS) microchannel which, due to its elasticity, ensures its watertightness. This electrode holder is then attached to a second PDMS platform that contains the separation channels for electrophoresis on a chip. It was thus possible to analyse anions such as nitrite and ascorbate by chronoamperometry (CA) with a limit of detection (LOD) in the  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  range. One of the advantages of this support is the ease of renewal of the electrode surface due to its nature (easily removed and replaced) and the opening of the system after use. However, since the pencil lead used is 700  $\mu\text{m}$  in diameter, it cannot be considered as microelectrode. Other studies have shown that it is possible to use small fibers (33  $\mu\text{m}$ )<sup>13-16</sup> instead of pencil leads. The hydrophobicity of the latter and the PDMS used as a matrix allows these systems to be sealed by simple waterproof contact. The performances were tested for different molecules with a CA detection mode coupled with electrophoretic separation in microchannel, giving LOD of 0.5  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  for catechol<sup>13</sup> (BGE boric acid 15  $\text{mmol.L}^{-1}$ , pH 9.2) and 5  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  for dopamine (BGE boric acid 25  $\text{mmol.L}^{-1}$ , pH 9.2)<sup>16</sup>.

It is also possible to use ultra-microelectrodes (UME), which consist of a quartz tube in which a carbon fiber is inserted. The latter can be placed in in-channel or end-channel configuration, and have been used for the indirect detection of electro-inactive anions<sup>17</sup> (fluoride, chloride, sulfate) with LODs in the  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  range, or for the detection of dopamine<sup>18</sup> with a LOD of 59  $\text{nmol.L}^{-1}$ . This detection mode is possible because the potential of the WE is dependent on the electric field, and it will change with the analyte resistivity.

However, the geometry granted by these fibers is limited by their availability in the market, and the placement of the electrodes requires some technical precautions to ensure good repeatability.

### II.1.2. Inks

The first studies<sup>19</sup> presenting the use of a conductive carbon-based ink describe a simple methodology for manufacturing a microelectrode. A microchannel is sculpted in PDMS with the desired electrode dimensions by conventional photolithographic process. This mold is then reversibly sealed against a glass slide that will serve as the electrode holder. The channel is then filled with a commercial carbon-based ink before heating to temperatures around 75°C, allowing the ink carrier solvent to evaporate and thus dry the electrode on the glass substrate (Figure 1).



*Figure 1 – Scheme of integration of carbonaceous ink electrode (a) on glass substrate with PDMS channel to delimit the electrode<sup>19</sup> and (b) on PMMA substrate with adhesive tape to delimit the electrode<sup>20</sup>*

This technique was repeated to perform electrophoretic analysis of dopamine<sup>21</sup> and catechol<sup>22</sup> in an off-channel configuration (BGE boric acid 25 mmol.L<sup>-1</sup>, pH 9.2) with a LOD of 2.3 µmol.L<sup>-1</sup> and 6.0 µmol.L<sup>-1</sup> respectively.

Another method of integrating carbon-based microelectrode into a microsystem has been developed by J.M. Petroni et al<sup>20</sup>. It consists of depositing graphite ink on a poly(methyl methacrylate) (PMMA) substrate with the pattern - and therefore the electrode - delimited by adhesive tape. With this simple and inexpensive system, they performed the CA analysis of nitrite ions with electrophoretic separation, determining a LOD of 8.2 µmol.L<sup>-1</sup> (BGE 5 mmol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer pH 6.85+ cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) 200 µmol.L<sup>-1</sup>) on an electrode of approximately 400 µm width.

The advantage of inks is their flexibility due to a liquid substrate and their delimitation by simple processes (adhesive tape, PDMS microchannel...). However, the surfaces of the latter show heterogeneity due to the evaporation step of the solvent from the ink, and their availability is limited to commercial solutions, limiting their composition.

### **II.1.3. Carbonaceous pastes**

Carbonaceous pastes were first used for chronoamperometric detection coupled with electrophoretic separation on a chip in 2001 by R. S. Martin et al<sup>23</sup>. After mixing graphite powder with paraffin, the authors filled a microchannel of micrometer size (40 µm) obtained in PDMS by a conventional photolithographic process, calling this process "screen-printing". The excess was then removed with adhesive tape to obtain a well-defined flat surface without overflowing out of the channel. They then used this electrode for the detection of catechol (BGE 15 mmol.L<sup>-1</sup> boric acid, pH 9.2) with an estimated LOD of 1 µmol.L<sup>-1</sup>. Other authors have worked on pastes of different constituents (nujol oil<sup>24</sup>, mineral oil<sup>25</sup>) with electrode dimensions in the order of 100 µm, for the CA detection of drop substances such as dopamine and 4-aminophenol (with LODs of 20.0 and 15.7 µmol.L<sup>-1</sup> respectively). The disadvantage of these pastes is inherent to their viscosity, which can cause deformations and leaks in microsystems, while providing a significant advantage in the renewal of the surface of the latter.

### **II.1.4. Rigid composites**

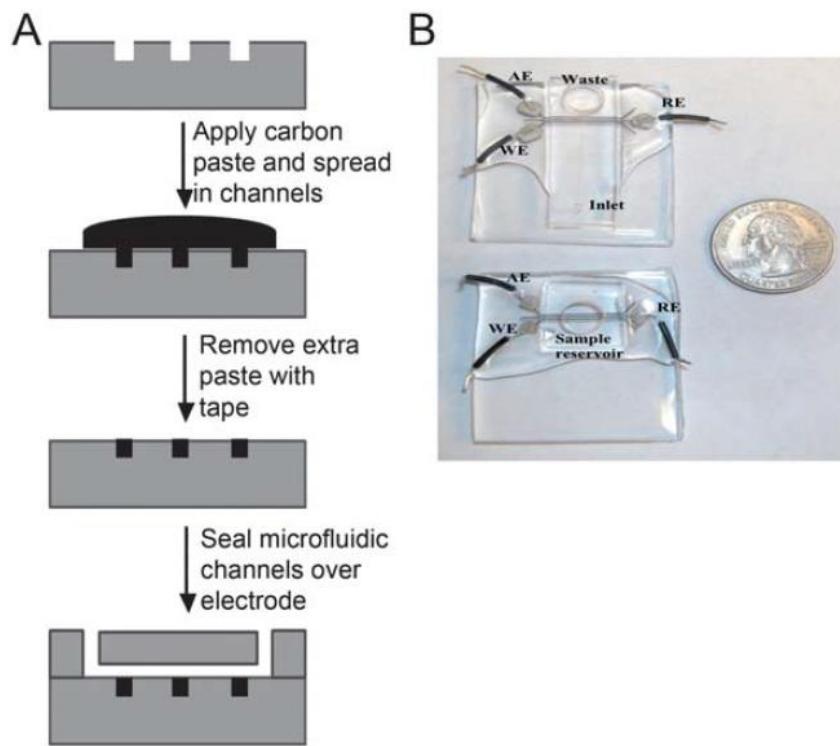
A composite material consists to at least two immiscible components. The pastes presented above are composite materials in the same way as those presented below, except that the following ones have a stiffness that pastes do not have. This represents an advantage in terms of stability and repeatability in terms of sizing.

#### ***II.2.4.1. Diverse materials***

Various composite materials have been tested for a wide variety of applications in microfluidic systems. For example, a mixture of Ag and carbon<sup>26</sup> paste was introduced into PDMS microchannels of about 100 µm width. This device is then placed perpendicularly to channels in which particles circulate, in order to vary their trajectory when applying a flow rate in the microchannel. Examples of mixtures of carbon powders in different polymers (PMMA<sup>27</sup>, epoxy resin<sup>28</sup>) were presented, with electrophoretic separation for the detection of dopamine (BGE 25 mmol.L<sup>-1</sup> MES buffer, LOD of 0.32 µmol.L<sup>-1</sup>) for example. The epoxy resin composite was introduced into a plastic tube, itself placed at the end of the channel for the chronoamperometric detection of the compound. Another similar example shows a resin mixture with carbon nanotubes<sup>29</sup> introduced into a silica capillary for the detection of glutathione with electrophoretic separation (BGE 20 mmol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer), with a LOD of 2.9 µmol.L<sup>-1</sup>.

#### ***II.2.4.2. C/PDMS***

The first use of a carbon composite electrode made of PDMS (C/PDMS) for electrochemical detection in microsystem was reported by Sameenoi<sup>30</sup> et al. Using the "screen-printing" process, they integrated micrometric electrodes (250 µm width) based on graphite powder, mineral oil and PDMS (Figure 2).



**Figure 2 – Scheme of the fabrication of composite electrode by screen-printing. Adapted from [30]**

These have been used for the detection of organic compounds by hydrodynamic injection in microchannels (dithiothreitol, LOD 16.8  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) while demonstrating that these composites have lower capacitive currents than in the absence of the polymer, thus increasing their sensitivity. Brun et al. also studied the use of PDMS as a matrix for carbon particles, particularly for the application of electric fields for the manipulation of particles in microsystems<sup>31,32</sup>. The use for electrochemical applications (voltammetric measurements<sup>33</sup>) has also been shown, with a characterization of a substrate by ferricyanide, demonstrating for example the influence of a plasma treatment on the sensitivity of the electrode. Indeed, PDMS microfluidic systems are generally sealed by a dioxygen ( $\text{O}_2$ ) plasma treatment that generates radicals on the surface and allows recombination to an other activated surface with the formation of covalent bonds. Thus, the use of such a treatment increases the faradic current induced at the conductive surface, but also amplifies the capacitive current, which tends to decrease the overall sensitivity of the electrode.

The main advantage of these electrodes is their rigidity compared to pastes without PDMS matrix, allowing better stability in microsystems.

### II.1.5. Summary

Table 1 summarizes the different types of electrodes mentioned, as well as examples of applications of electrophoretic separations / hydrodynamic injections in microchannel with CA detection and the performance of these analytical tools. Dimensions of microelectrodes are also indicated.

**Table 1 – Summary of the different types of carbon-based micrometric electrodes and their applications in electrophoresis on a chip**

Electrode type	Electrode composition	Electrode dimensions	CE performances	Ref.
<b>Fibers</b>	Pencil lead diam. 0.7 mm	700x100 µm	BGE : 5 mmol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer 200 µmol.L <sup>-1</sup> CTAB pH 7.5 Analyte / LOD Nitrite / 2.8 µmol.L <sup>-1</sup> Ascorbate / 5.7 µmol.L <sup>-1</sup>	12
	Carbon fibers 33 µm	33x25 µm	BGE : 15 mmol.L <sup>-1</sup> boric buffer pH 9.2 Analytes / LOD Catechol / 0.5 µmol.L <sup>-1</sup>	13
	Carbon fibers diam. 8 µm in silica capillary	circular	BGE : 20 mmol.L <sup>-1</sup> Mes/Hes buffer pH 6.1 Analyte / LOD Fluoride / 10 µmol.L <sup>-1</sup> Chloride / 2.0 µmol.L <sup>-1</sup> Sulfate / 4.0 µmol.L <sup>-1</sup>	17
<b>Inks</b>	Carbon fibers diam. 7 µm in capillary silica	circular	BGE : 20 mmol.L <sup>-1</sup> tris buffer pH 8.0 Analyte / LOD Dopamine / 59 nmol.L <sup>-1</sup>	18
	Commercial ink	35x130 µm	-	19
	Commercial ink	35x33 µm	BGE : 25 mmol.L <sup>-1</sup> boric buffer pH 9.2 Analyte / LOD Dopamine / 2.3 µmol.L <sup>-1</sup>	21
<b>Pastes</b>	Commercial ink	13x30 µm	BGE : 25 mmol.L <sup>-1</sup> boric buffer pH 9.2 Analyte / LOD Catechol / 6.0 µmol.L <sup>-1</sup>	22
	Gaphite powder > 20 µm	400x40 µm	BGE : 5 mmol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer 200 µmol.L <sup>-1</sup> CTAB pH 6.85 Analyte / LOD Nitrite / 8.2 µmol.L <sup>-1</sup> Ascorbate / 12.7 µmol.L <sup>-1</sup>	20
	Polystyrene Dichloromethane			
<b>Pastes</b>	Gaphite powder Paraffin oil	40x25 µm	BGE : 15 mmol.L <sup>-1</sup> boric acid pH 9.2	23

		Analyte / LOD	
		Catechol / 1 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	
Graphite powder < 20 $\mu\text{m}$	500x50 $\mu\text{m}$	-	24
Noujol oil			
PDMS			
Graphite powder < 20 $\mu\text{m}$	500x50 $\mu\text{m}$	-	25
Mineral oil			
PDMS*			
Graphite powder < 100 $\mu\text{m}$	100x100 $\mu\text{m}$	-	27
PMMA			
Graphite powder 50 $\mu\text{m}$	circular (3,5 mm diam.)	BGE : 25 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ MES buffer	28
Epoxy-resin		Analyte / LOD Dopamine / 0.32 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	
		Catechol / 0.40 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	
Composites	Graphite powder (nanotube 2-15 nm diameter / 1-10 $\mu\text{m}$ length) Epoxy-resin	circular (100 $\mu\text{m}$ diam.)	BGE : 20 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ phosphate buffer
			Analyte / LOD Homocysteine / 0.75 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
			Cysteine / 0.8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
			Glutathione / 2.9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
			N-acetylcystéine / 3.3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$
Graphite powder	250x250 $\mu\text{m}$	-	30
Mineral oil			
PDMS			

Since it is a flexible material easy to use and to integrate into diverse polymers, graphite powders of reduced grain size will be used for the fabrication of microelectrode in this PhD work.

## II.2. Chip design

The microfluidic chip that will be designed here will first be used for CA analysis coupled to electrophoretic separation. A cross system is preferred for its flexibility of use with respect to electrokinetic injection of samples. Detection must be ensured by a system of micrometric electrodes that must be developed specifically for the quantitation of acidic leachate. A second application of microchip will be for the recovery of metals in a flow-based electrodeposition microchip. This one will simply consist in a single channel of optimized dimensions, with compatibility to pressure-based flow controller to generate laminar flow.

We have chosen to develop a hybrid system consisting of two distinct parts: the first part contains the separation channel (cross system or single channel, depending on the application) and the necessary tanks, and the second part contains the detection electrode. The aim here is to develop a system with reversible closure in order to be able to clean and renew the electrode more easily than with a system that is irreversibly closed.

(i) Due to the acidity of the considered leachate, we have chosen to develop the "microchannel" part in a resistant material due to its recurrent exposure to low pH. Glass is one of these materials, but its implementation methodology is difficult and does not match a low-cost chip (complex technical means and consumption of aggressive solvents). PDMS should be scarcely be used since it doesn't resist to acid media. We have therefore chosen to use another polymer to sculpt the microchannels on a glass support, choosing to work with the Norland Optical adhesive 81 (NOA81®) commercial adhesive already used for similar systems. This makes it possible to create a support on which the desired pattern is carved in this resistant glue. It is a cheaper, less complex alternative that allows the design of complex systems.

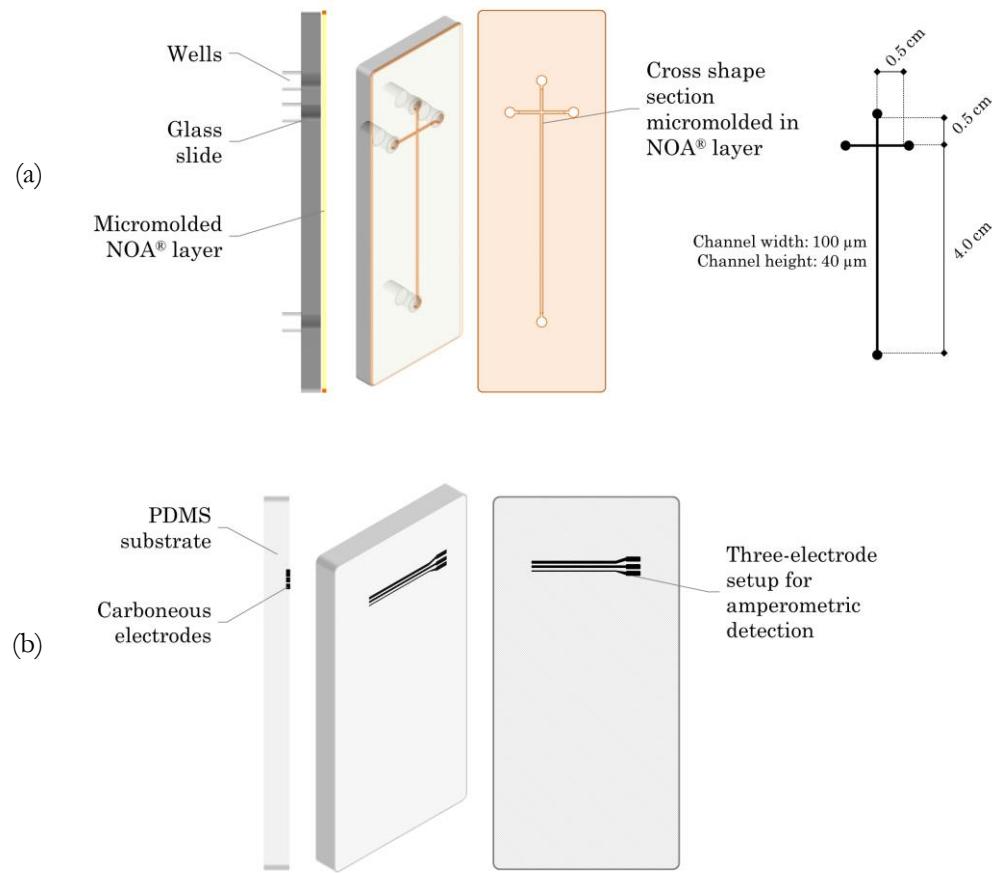
(ii) In order to create a reversible system, the second part of the chip must be able to adhere to the NOA81® channel surface, while allowing a simple microelectrode integration methodology. We therefore chose a PDMS support, an elastomer that adheres to different materials due to its mechanical properties. To our knowledge, this type of hybrid system has not been described. Since the system is dismountable, PDMS can be used since it will not be exposed for a long time to the acid.

### II.2.1. System scheme

Below are represented the typical schemes of the different parts of the microfluidic chip (for cross shaped-section system and 3-electrodes setup, Figure 3).

The first part therefore consists of a cross system (dedicated to electrophoretic separation) with dimensions as described in figure 3. For recycling application, the scheme will consist in a simple channel whose dimensions will be described later.

The second part is a flat PDMS substrate containing the patterns of carbon-based electrodes, whose manufacturing and characterization processes are described in III. and IV.1.

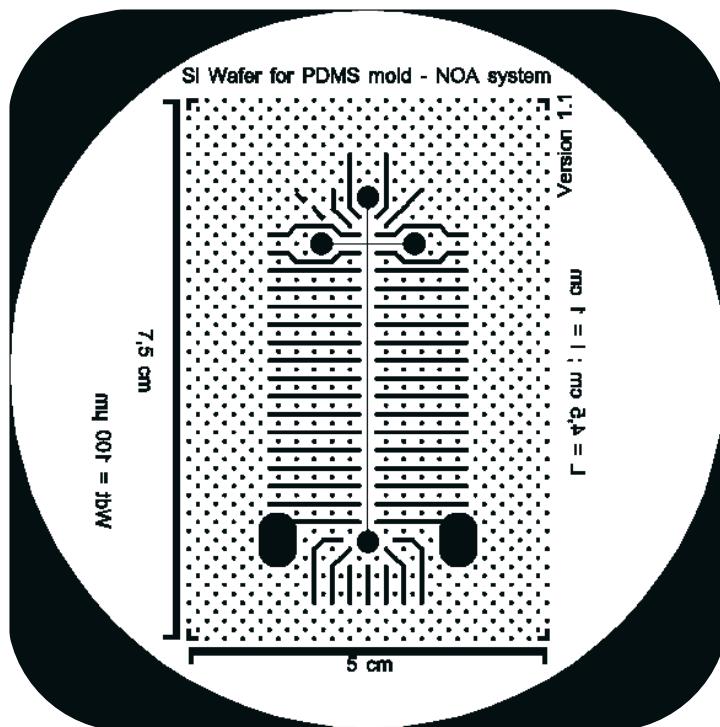


**Figure 3 – Scheme of the different components of the proposed microsystem for metal analysis: (a) Glass-NOA81® channel and (b) C/PDMS microelectrode substrate**

### II.2.2. Microchannel fabrication

The methodology for manufacturing the separation channel was developed in collaboration with the Institut Pierre-Gilles de Gennes (IPGG). It is divided into several steps:

(i) Chip design: the channels and tanks were designed with the Clewin 5® software before printing a photo mask using a Filmstar® photoplotter. The corresponding drawing for the electrokinetic application is shown in Figure 4.



**Figure 4 – Scheme of the printed mask for the manufacturing of the PDMS back mold required for the design of the Glass-NOA81® separation channel**

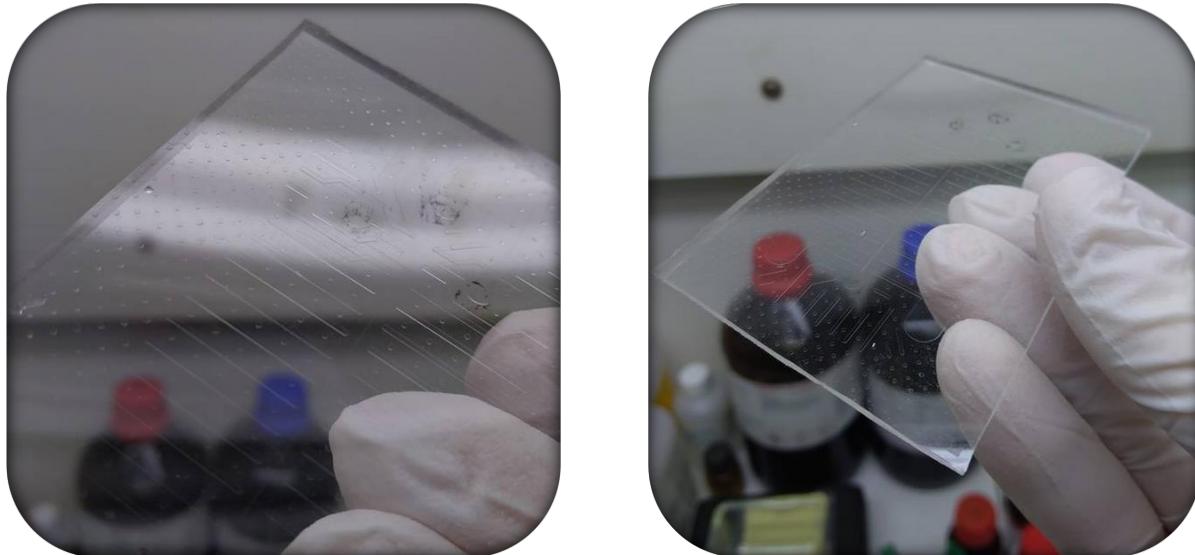
The drawing includes the cross-shaped microchannel (for electrokinetic injection) as well as other channels and pillars arranged around the channel. These allow to avoid the formation of bubbles during the last manufacturing step as well as to better homogenize the flatness, and thus to avoid adherence problems when closing the chip.

(ii) SU8 mold preparation: The photomask is used for the photolithography process, acting as a UV mask. The following operations are carried out in the grey room to avoid pollution. A silicon wafer is first dehydrated on a hot plate at 200°C, before being covered by spincoating with a SU8 polymer film (photoresist commonly used for the manufacturing of PDMS Microsystems). The film thickness is chosen by varying the rotation speed of the wafer during centrifugation. The wafer is then heated on hot plates at 65°C and 90°C (the times depend on the thickness of the desired film, and vary from 1 to 10 min). The wafer is then placed in a UV-KUB 2 device (UV lamp), together with the mask placed on it. The lamp is activated for 11s at 100% power intensity. The areas exposed to UV will crosslink and solidify, while the unexposed areas will be eliminated in the last step, thus showing the desired pattern. After exposure to UV rays, the wafer undergoes further heating (depending on the desired thickness) at 65°C and 90°C, before being immersed in Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (PGMEA) under agitation. This solvent dissolves the SU8 not exposed to UV rays. After successive washing with isopropanol and water, a wafer is obtained as shown below (Figure 5).



**Figure 5 – Silicon wafer with SU8 deposit for the fabrication of a cross-shaped microsystem**

(iii) PDMS mold manufacturing: The silicon wafer is then coated with a mixture of PDMS elastomer and crosslinking agent (Sylgard 164) in a 10:1 (weight:weight) ratio. The whole is degassed in a desiccator for about 1 hour, until the bubbles are eliminated. This step is essential to avoid the appearance of bubbles during the last heating step, during 1 hour at 70°C to crosslink the polymer and solidify it. This results in a PDMS elastic mold that contains the positive relief cross system, as shown Figure 6.

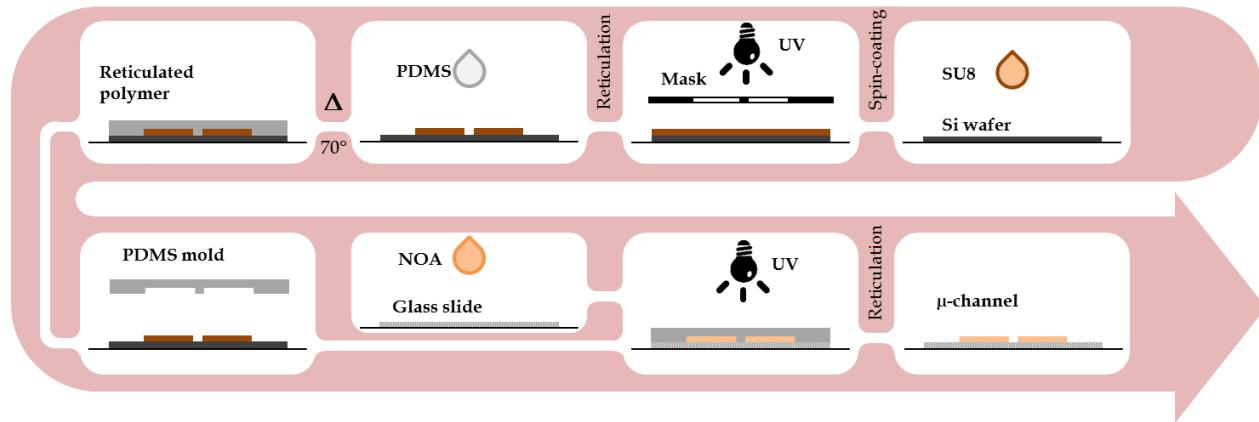


**Figure 6 – PDMS mold obtained with a silicon wafer SU8 mold**

(iv) Glass-NOA81® molding: The last step of the manufacturing process consists in using the PDMS counter-mould to sculpt the microchannels in the NOA81® UV-curing glue. First, a blade previously drilled to serve as a reservoir is cleaned with isopropanol and dried with compressed air. Drops of NOA81®

are dispersed on the surface above a hot plate at 60°C to make it less viscous. The PDMS counter-mould, previously placed in the desiccator for at least 15 minutes, is then affixed and slightly pressed against the glass slide in such a way that the glue spreads evenly over the entire surface, and the tanks are aligned with the corresponding patterns. Any trapped bubbles are absorbed by the PDMS during this step. From then on, the whole unit is exposed to UV light for 2 minutes to complete the cross-linking of the glue. The PDMS counter-mould is then carefully removed, the tanks drilled with a needle and wells are glued on the other side.

The scheme below summarizes all the steps involved in manufacturing a glass-NOA81® (Figure 7)



*Figure 7 – Scheme of the manufacturing process of glass-NOA81® microsystem*

### III. CHARACTERIZATION OF HOME-MADE GRAPHITE/PDMS MICROBAND ELECTRODES FOR AMPEROMETRIC DETECTION IN AN ORIGINAL REUSABLE GLASS-NOA®-PDMS ELECTROPHORETIC DEVICE

Gouyon J.<sup>1,2</sup>, D'Orlyé F.<sup>1</sup>, Griveau S.<sup>1</sup>, Bediouï F.<sup>1</sup>, Varenne A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chimie ParisTech, PSL University, CNRS 2027, Institute of Chemistry for Life and Health Sciences, SEISAD 75005 Paris, France

<sup>2</sup> French Environment and Energy Management Agency, 20, avenue du Grésillé- BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France

#### Abstract

A new dismountable and reusable microchip for electrophoretic separation coupled to amperometric detection was developed. For this purpose, a new home made three-microbands electrode

system was developed and microfabricated based on screen-printing for the inclusion of graphite/polydimethylsiloxane (C-PDMS) composite in microchannels down to 30 µm width. The composition of the composite as well as the fabrication methodology were optimized for an easy handling and an optimized electrochemical behavior. The electrochemical characterization of this composite material was first performed in bulk format (disc-shaped electrode, 6 mm diameter). It was then transposed to the micrometric scale for its integration in an original glass-NOA81®-PDMS microfluidic device allowing for reversible sealing. The microband electrodes were characterized by scanning electron microscopy and cyclic voltammetry, illustrating a good control of the microelectrode width. Then, the analytical performances of the C-PDMS composite microelectrodes were evaluated using Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH as model electroactive molecules. The electrophoretic separation and quantitation of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> were then performed in a background electrolyte made of hydrochloric acid and sodium chloride, leading to a LOD and a LOQ of 3.4 µmol.L<sup>-1</sup> and 11.3 µmol.L<sup>-1</sup>, respectively. The re-openable NOA-based microdevice permits to regenerate the electrode surface by simply repositioning the microband on a new spot, allowing for robust analysis in a reusable system.

## Keywords

Microelectrode – Screen Printing – Chronoamperometry – Electrophoresis – Microchip

## 1. Introduction

Microchip electrophoresis is a separation method dedicated to short-time analysis of diluted samples when coupled with quite sensitive detection methods. Diverse strategies have been developed for detection within microfluidic channels, such as optical detections <sup>34</sup> (UV absorption, laser induced fluorescence (LIF)), mass spectrometry <sup>35</sup> or electrochemical detections <sup>36</sup>. The use of conductive surfaces directly integrated into the microchannels for electrochemical detection is of interest since the integration and miniaturization of electrodes are simple, allow for a good sensitivity (similar to LIF) and are relevant for the detection of many analytes, as long as they are electroactive <sup>37</sup>.

The development of amperometric detectors in microchip electrophoresis device has been studied with different electrode materials and geometries for a wide range of applications. The main advantages of this detection mode are its low cost and easy integration into electronics since the signal is electric by nature. In addition, it provides high sensitivity in comparison to optical detection such as UV absorption. It is also possible to infer higher detection selectivity by modification of the electrode surface so as to act as a filter towards non-desirable analytes in complex matrices. Whereas the electrode surface modification may lead to the selective measurement of one target analyte, environmental and biochemical analyses often require the selective detection of several target analytes in a complex mixture. In this context, it can be relevant to integrate an upstream separation step, mainly of electrokinetic nature, in the total analysis process that would allow combining selective and sensitive measurements. Such strategy has been developed in a classical capillary format but also in microchip format <sup>11</sup>. In the latter format, the main challenge relies in isolating the detection system from the high separation voltage (in the order of kV) in order to preserve both signal to noise ratio and potentiostat integrity. Nowadays, commercial miniaturized devices for microchip electrophoresis with electrochemical detection are available <sup>38</sup>, but they are still expensive due to the use of precious metals to fabricate microelectrodes, such as platinum (Pt) or gold (Au). They also do not offer the required flexibility for cleaning or reusing them easily. The use of cheaper materials for industrial production of smarter devices is therefore interesting.

Carbon-based electrodes, made from less expensive materials, have shown great interest since they allow a wide variety of atomic states and physical forms, high conductivity at low cost and generally offer a wider electrochemical potential window compared to Pt or Au. Interesting examples in the literature show the implementation of microchip electrophoresis in channels integrating carbon-based electrodes for in-line electrochemical detection (fibers <sup>13</sup>, inks <sup>21</sup>, pastes <sup>23</sup>, composites <sup>28</sup>) dedicated to diverse applications such as the detection of organic compounds <sup>27</sup>. Particularly, composites made of polydimethylsiloxane (PDMS) and carbon particles are of interest since PDMS is one of the most commonly used polymers for microfluidic applications. Carbon/PDMS (C/PDMS) was mainly used for the conception of sensors for mechanical application <sup>39</sup> and phosphate monitoring<sup>40</sup>, obtained by casting appropriate C/PDMS composite in 3D-

printed molds, or used as material for strain and temperature sensing<sup>41</sup>. Actually, the resistivity of the material changes with the temperature, allowing for good heat sensing in robotics<sup>42</sup> and possible piezosensor<sup>43</sup> since the resistivity is also affected by the composite strain. Indeed, introduced for the first time in microsystems for valves and pumps fabrication<sup>44</sup>, C/PDMS composite conductivity and mechanical properties have been characterized<sup>45</sup>, showing the effect of mechanical stress on the electrical capacity.

C/PDMS can also be used for its electrochemical properties. According to Sameenoi et al<sup>30</sup>, PDMS can be used as a sealing agent between the carbon composite electrode and a microfluidic system made in the same polymer, thanks to its physico-chemical properties (covalent bonding by plasma treatment, elasticity etc). Moreover, the electrodes made of carbon and PDMS show low capacitive current, which permits to reach lower limit of detection (LOD). The authors described a process in which they integrated a carbon-based paste into a micromolded microchannel in order to obtain a well-defined microband of 250 µm width for electrochemical detection of organic compounds (dopamine, with a LOD of 16.8 µM), in a microfluidic channel, thus showing the interest of carbon-based composite as material for electrochemical detection. Also, Deman et al. developed carbon/PDMS composites (C/PDMS) as materials to generate an electric field for the manipulation of particles and cells in microchip with similar fabrication pathways<sup>31</sup>, showing the possible use of this kind of material in sealed PDMS microchip<sup>33</sup>. Nonetheless, the plasma treatment required to seal the electrode within the microchannel can be harmful, leading to an increase of the capacitive current and a decrease of the signal to noise ratio, thus altering the performance of the electrode for analytical applications. In this context, there is still a great need for a simple and gentle sealing process combined to an electrode regeneration/cleaning strategy since some passivation of the detection electrodes may occur over time .

All the above mentioned studies are related to the preparation and easy use of the microelectrodes within a monochannel at microscale but none of them was dedicated to the coupling of the electrochemical detection with a simultaneous electrophoretic separation. In this work, we propose a new homemade detection system that includes a composite working microband electrode made of C/PDMS (30 µm width) and either two other bands of C/PDMS (in a 3-electrodes setup) as integrated reference and counter-electrodes, or a silver silver-chloride (Ag/AgCl) wire as pseudo-reference electrode (pseudo-RE) in a 2-electrodes setup. An easy and innovative integration strategy was also developed in a reopenable NOA-based microfluidic channel, allowing multiple repositioning of the microband electrode for robust analysis in reusable system. The coupling of this electrochemical detection with microchip electrophoresis was also demonstrated and optimized using Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, a model molecule

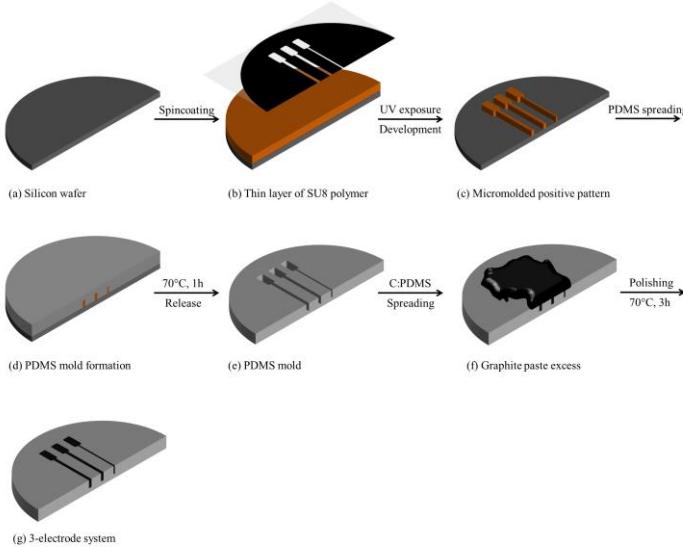
## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

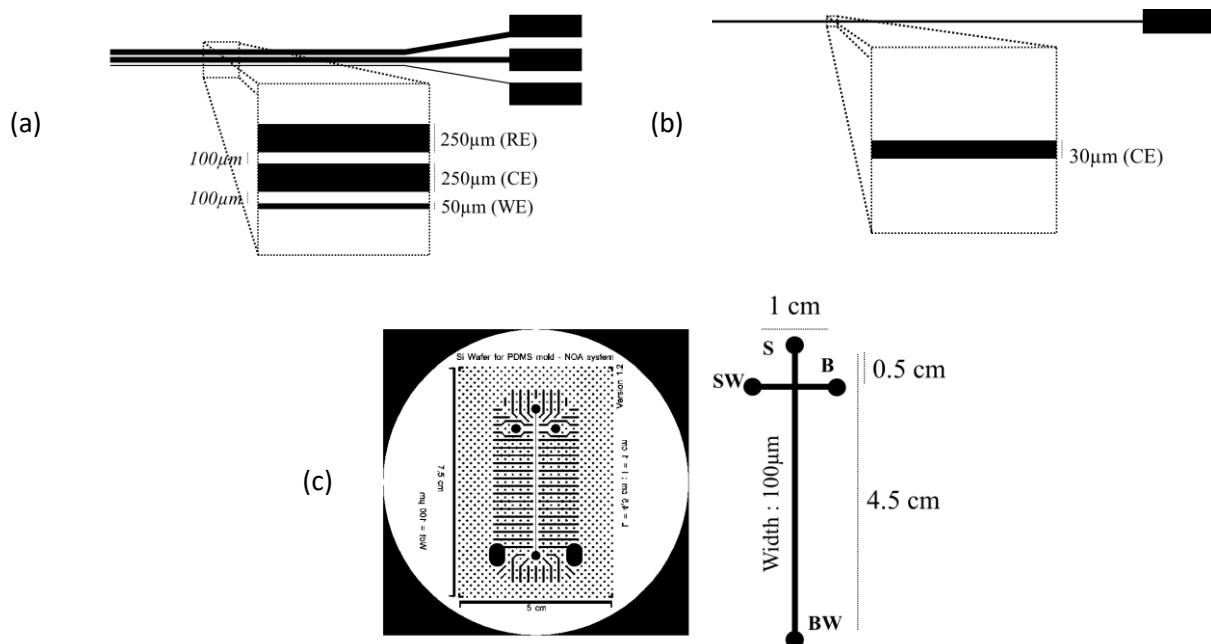
All reagents were of analytical grade: graphite powder noted as C (2-15 µm microcrystal grade 99.9995%, Alfa Aesar, Germany), PDMS RTV 615 kit (Momentiv, France), PDMS Sylgard 184 kit (Dow Corning, Germany), SU8 2075 (Microchem, USA), hexaamine ruthenium(III) chloride (noted as Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, 98%, Sigma Aldrich), ferrocene methanol (noted as FcMeOH, 97%, Sigma Aldrich), sodium phosphate dibasic (99%, Sigma Aldrich), sodium phosphate monobasic (99%, Sigma Aldrich), hydrochloric acid (HCl, 37%, Acros Organics), sodium chloride (NaCl, Bio-ultra ≥ 99.5 %, Sigma), potassium chloride (KCl, ≥ 99.5 %, Fluka) and ultrapure water (Purelab Flex System, Veolia, France) for preparation of aqueous solutions.

## 2.2. Micro-electrode fabrication

The C/PDMS electrodes were fabricated according to the method described in Figure 1: first, a SU8 mold was prepared by spin-coating a few milliliter of SU8 2075 on a silicon wafer (4", Prolog Semicor Ltd, Ukraine), previously dried on a heated plate at 200°C for 15 min. The spread was performed for 15 s at 500 rpm and 30 s at 2000 rpm to obtain a theoretical thickness of 110 µm <sup>46</sup>. The wafer was then heated at 65°C for 10 min and 95°C for 20 min. A plastic mask containing the channel design (both 3-electrode and 2-electrode setup, described in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.-a/b**) was laid on the wafer prior to UV exposure (100% power for 11s UV-KUB 2 Kloé, France). The mask was obtained designing it on Clewin5 software and by printing it with a photoplotter Filmstar (Bernier Electronik, France) and Kimolek paper (Bernier Electronik, France). The wafer was then heated at 65°C for 5 min and 95°C for 10 min prior to the developing step which consists in immersing the wafer into propylene glycol monomethyl ether acetate (≥ 99.5%, Sigma-Aldrich) at 100 rpm for 15 min. The positive pattern was then revealed, according to the design of the mask. Sylgard PDMS was prepared by mixing the elastomer and the curing agent (from the kit) at a ratio 10:1 prior to degassing. The mix was then poured on the silicon wafer containing the SU8 pattern, heated at 70°C for 1 h and unmolded to obtain the negative pattern in the PDMS substrate. The wafer can be reused to make multiple PDMS replica. A mix of PDMS and graphite powder was prepared as a conductive paste for microelectrode fabrication. The PDMS was made of a mix of RTV 615 elastomer and an associated curing agent (from the kit) at a ratio 10:1. The mix was made prior to the incorporation of graphite powder to avoid pre-reticulation that occurs even at ambient temperature. The paste was made in a plastic flask by properly mixing both components by hand with a spatula until complete integration of graphite powder and homogeneous paste, as already mentioned in the literature <sup>31</sup>. Other technics can be employed to mix both components, such as the use of a miller <sup>45</sup> or dispersion of components in toluene for easier mixing <sup>43</sup>. Then, the C/PDMS paste was spread with a spatula on the surface of the PDMS mold in order to fill the molded microchannel. The excess of paste was removed by carefully polishing the surface with paper and carbide paper (Presi, France). The electrode was then heated at 70°C for 3 h prior to use, to insure the complete reticulation of the mix.



**Figure 8 – Fabrication process of the 3-electrodes setup made of C/PDMS mix. The fabrication process of 2-electrodes system is similar, except the use of another mask that contains only 1 band.**



**Figure 9 – Scheme of the (a) 3-electrodes setup, (b) 2-electrodes setup and (c) mask for the fabrication of the microchip.**

### 2.3. Microchip fabrication

The microchips were fabricated on glass slides previously pierced to create the wells for electrophoresis purpose with a LASER cutter (GCC Laser Pro-CO2 Laser Machine). The wells have to be perfectly aligned against the drawing of the mask to avoid any perturbations when using the setup for electrophoretic procedure. Briefly, a PDMS counter-mold (made by the methodology described above) containing the positive design (an illustration of the microchip mask used for the photolithographic process is shown in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.-c**) is degassed in a dessicator for 15 min and then is pressed on the glass slide previously covered with liquid Norland Optical Adhesive 81® (NOA81®, Epotecnny, France). The NOA81 excess in the holes is removed with paper towels before exposition to 365 nm UV light for 1 min (UV Biolink BLX, Vilber Lourmat, France) in order to complete the NOA81 reticulation. The PDMS counter-mold is then removed, leading to an open-microchannel molded in NOA81. Pipet tips (2-200 µL, Fischer Scientific, France) were cut and used as wells, fixed on top of glass holes with few amounts of NOA81 reticulated according to the same procedure. Two kind of chips were used for characterization and analysis respectively: the first one consists in a single channel of 3.5 cm length, 150 µm width and 40 µm height. The second one consists of a simple cross-shape section, with a separation channel of 100 µm width and 4 cm length, and the other channel of 100 µm width and 0.5 cm length (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.-c**). The wells are circles of 3 mm diameter. The additional channels and pillars are used for the fabrication, to remove bubbles and insure the horizontality of the setup when the PDMS counter-mold is pressed against the glass slide. This is required since the microchannel is sealed with the electrode PDMS support.

### 2.4. Scanning electron microscopy imaging

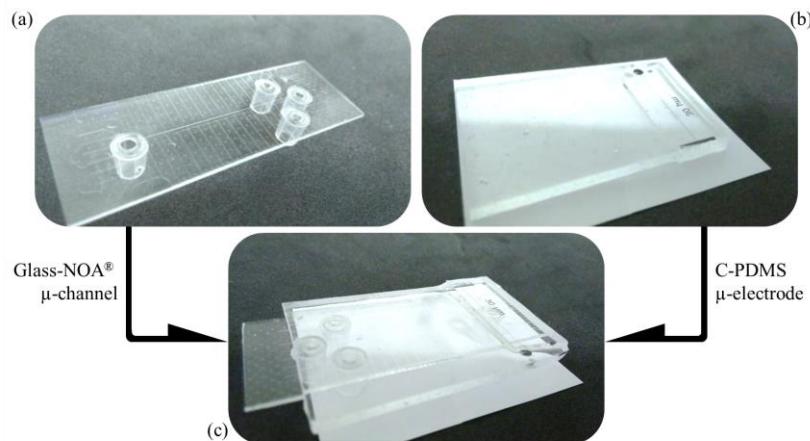
C/PDMS electrodes were characterized by Scanning electron microscopy (SEM). SEM images were acquired with SEM-FEG LEO 1530 (Zeiss) equipped with a PGT microanalyser with a Ge detector, after vaporization of a gold layer (about 5 nm) on the samples.

### 2.5. Electrochemical measurements

Electrochemical characterizations of C/PDMS electrodes were performed by cyclic voltammetry (CV) with a Model 263A Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research, USA) coupled with the Powersuite software for substrate electrodes, and an EA164 QuadStat with an E-corder 410 unit coupled with the EChem software for microelectrodes (eDAQ, Australia). The characterization of flat substrates was made with a 3-electrode setup (platinum wire as counter-electrode, CE, and silver-silver chloride wire as a pseudo-reference electrode). The characterization of the microband electrodes was made with a 3-electrode integrated setup (50 µm C/PDMS band as working electrode, and 250 µm C/PDMS band as CE and pseudo-RE, see **Erreur ! Source du renvoi introuvable.-a**).

## 2.6. Chronoamperometric measurements coupled with electrophoresis microchip

Chronoamperometric measurements coupled with electrophoretic separation were performed with an isolated wireless potentiostat Model 9051 (Pinnacle, USA) on 30 µm C/PDMS electrodes placed in in-channel configuration (< 10 µm-off the exit) against the glass-NOA® cross microchip (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.-c** and **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). High voltages applied for the electric field were performed with an ER430 high voltage sequencer (eDAQ, Australia). Platinum wires (0.1 mm, 99.99%, Good Fellow) were used as electrodes for the application of the separation voltage, immersed in the wells that contain the background electrolyte (BGE) and the sample. An Ag-AgCl wire was used as CE and pseudo-RE for chronoamperometric experiments. The injection parameters for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> were as follow: BGE made of HCl 1 mmol.L<sup>-1</sup> and NaCl 50 mmol.L<sup>-1</sup>. A gated injection was performed, with a loading step with separation voltage such as: S = Ground, SW = -300 V, B = Ground, BW = -500 V for 100 s. The injection occurs for 2 s with: S = Ground, SW = -150 V, B = Float, SW = -1000 V. The separation was the same as the loading step, for higher analysis time. The detector was set at +0.1 V/Ag-AgCl. The studied solutions consist of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> (from 250 to 10 µmol.L<sup>-1</sup>) in the BGE. A washing with the BGE was performed between each measurement, by simply flowing it with a syringe. The measure of the electroosmotic flow (eof) was performed in the same conditions, except with a sample containing FcMeOH 0.2 mM in the same media and with a detection potential of +0.8 V/Ag-AgCl. It has to be noted that the eof was estimated to be less than 3.10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> since no signal was measured after more than 30 min of analysis.

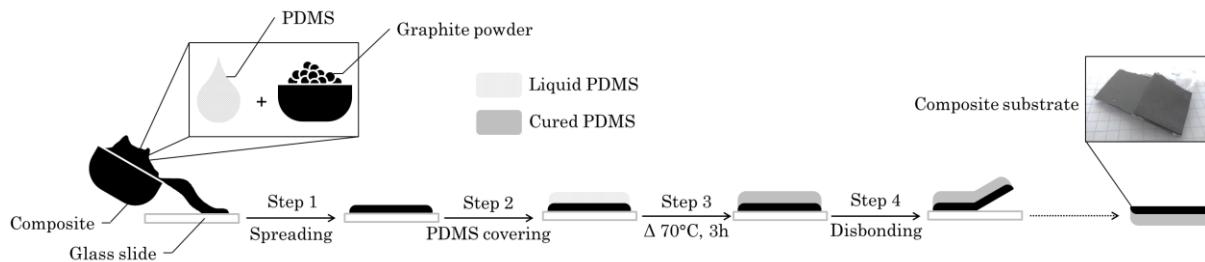


**Figure 10 – Picture of (a) the Glass-NOA® microchannel, (b) the C-PDMS electrode and (c) the assembled device for electrophoretic analysis**

## 3. Results & Discussion

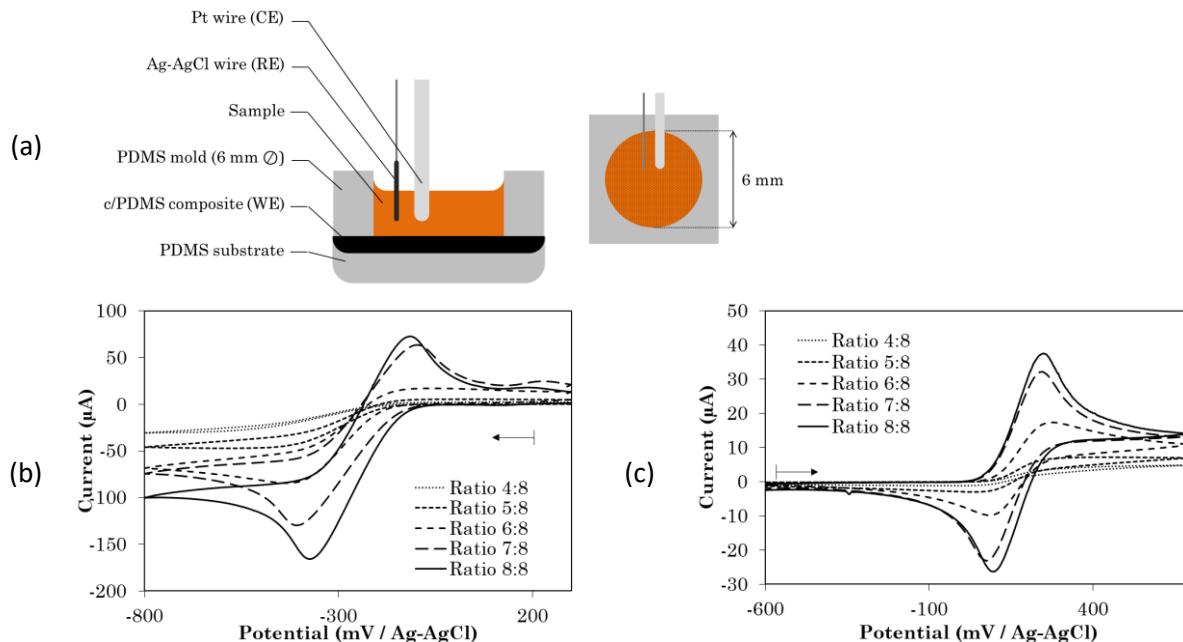
### 3.1. Optimization of C/PDMS ratio for microelectrode preparation

The composite material conceived for microelectrode preparation is made of two compounds. The first is the conductive material, graphite powder with high purity (99,9995%) and a particle size inferior to 15 µm. The purity of the graphite powder is of importance since interfering electrochemical signal can occur if some electroactive species remain in the matrix (such as metals). The particle size was chosen for miniaturization of the microband electrode down to 30 µm, as discussed later. Preliminary experiments were carried out by preparing different mixtures of graphite powder and PDMS at different weight ratios to get optimized material in terms of ease of fabrication, ease of handling, electric conductivity and mechanical stability. To 1 g of PDMS mixture (composed of the monomer and a reticulating agent) prepared a few minutes before to avoid reticulation, the mixtures were obtained by addition of the corresponding amount of graphite powder and the obtained mixture was immediately mixed by hand with a spatula. Different C/PDMS mixtures were studied with w/w% ratios of 4/8, 5/8, 6/8, 7/8 and 8/8. Lower ratios could not be achieved since the graphite particles were too dispersed in the matrix after reticulation or gave a crumbly paste after a long mixing time respectively. The mixtures 4/8 and 5/8 gave a relatively viscous paste, easy to mix and spread on a glass slide. For ratios larger than 8/8, the amount of graphite powder was too high to be perfectly incorporated to the PDMS matrix, hindering their further use... The fabrication process is reported in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** In order to obtain flat surfaces for characterization, the pastes were spread onto microscope glass slides with a spatula before curing (step 1). The spreading is less and less easy while the percentage of graphite increases in the paste, but is still possible if the paste is correctly mixed. The reticulation of the paste for the solidification of the electrode is insured by a heating step. According to the supplier, PDMS, is usually activated and reticulated during 1 h at 70°C. The heating step for the reticulation of the composite has been optimized for 3 h instead of 1 h, as lower curing time led to disintegration of the composites and/or sticking to the glass slide (step 3). The presence of graphite powder seems to affect the kinetics of the PDMS reticulation, especially when the C/PDMS ratio is the highest (7/8 and 8/8). The composites with those latter ratios were so fragile that the addition of PDMS on top of the substrate was required in order to ensure the physical integrity of the electrode (step 2) and to disband them from the glass slide (step 4).



**Figure 11 – Fabrication process of the composite substrate made of graphite powder and PDMS**

The electrochemical properties of the different C/PDMS electrodes were studied by using Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH as redox probes. A preliminary study was first conducted by delineating a disk-shaped electrode by using a PDMS stamp, in which a 6 mm diameter hole has been pierced with a puncher. For each substrate, the adhesion was good and no leakage was to mention. Solutions were poured in the well, while RE and CE were immersed into the well (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.-a**).



**Figure 12 – Scheme of the electrolytic cell with C/PDMS as working electrode WE (a). Cyclic voltammetry on C/PDMS electrodes of (b) 5 mmol.L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and (c) 1mmol.L<sup>-1</sup> FcMeOH. Electrolyte : 50mmol/L<sup>-1</sup> phosphate buffer (pH 6.7). WE = C/PDMS 8/8 circular (diameter 6 mm delimited by a PDMS stamp), pseudo-RE = Ag-AgCl wire, CE = Pt wire. Scan rate 25 mV.s<sup>-1</sup>.**

Cyclic voltammograms of the electrodes were performed for each ratio to evaluate its influence on the electrochemical behavior of the composite material. For C/PDMS ratios of 4/8 and 5/8, the cyclic voltammograms show a reduction wave-shaped signal related to the reduction of Ru(+III) to Ru(+II) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.-a**) and the oxidation of Fe(+II) to Fe(+III) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.-b**). For larger C/PDMS ratios, the cyclic voltammograms exhibit the classical peak-shaped signals obtained at millimetric electrodes. The difference in shape of the voltammograms for both probes (wave versus peak) may be attributed to the fact that, for lower graphite content in the composite, the surface forms a network of micrometric conductive parts, which can be assimilated to a network of separated microelectrodes with a radial diffusion and no overlapping of the diffusion layer. In this case, a wave signal is obtained, as for an ensemble of simultaneously addressed ultramicroelectrodes (UMEs). As the C/PDMS ratio increases, the shape of the cyclic voltammograms gradually moves from a wave-shaped signal to a peak-shaped one. For C/PDMS ratios of 8/8, the voltammograms exhibit anodic and cathodic peaks for both redox probes, with a quasi-reversible behavior, characterized by peak-to-peak separation of 229±26 mV

for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and 168±21mV for FcMeOH. The highest peak intensities are obtained for the larger ration C/PDMS 8/8, with -163±12 µA and 35±4 µA for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH, respectively. The difference in peak current intensity between both probes is essentially due to their difference in concentrations (Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> being studied at 5 mmol L<sup>-1</sup> and FcMeOH at 1 mmol L<sup>-1</sup>, both probes having close diffusion coefficient values (5.5 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s and 7.8 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, respectively) <sup>47-49</sup>). These results are in good agreement with the fact that the graphite powder acts as the unique conductive part of the composite. The real electrode surface was estimated to 79 to 85 % of the theoretical geometric area, by conducting chronoamperometric measurements in Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH solutions and then exploiting them using the Cottrell equation at short time scale in solutions (see Supporting information).

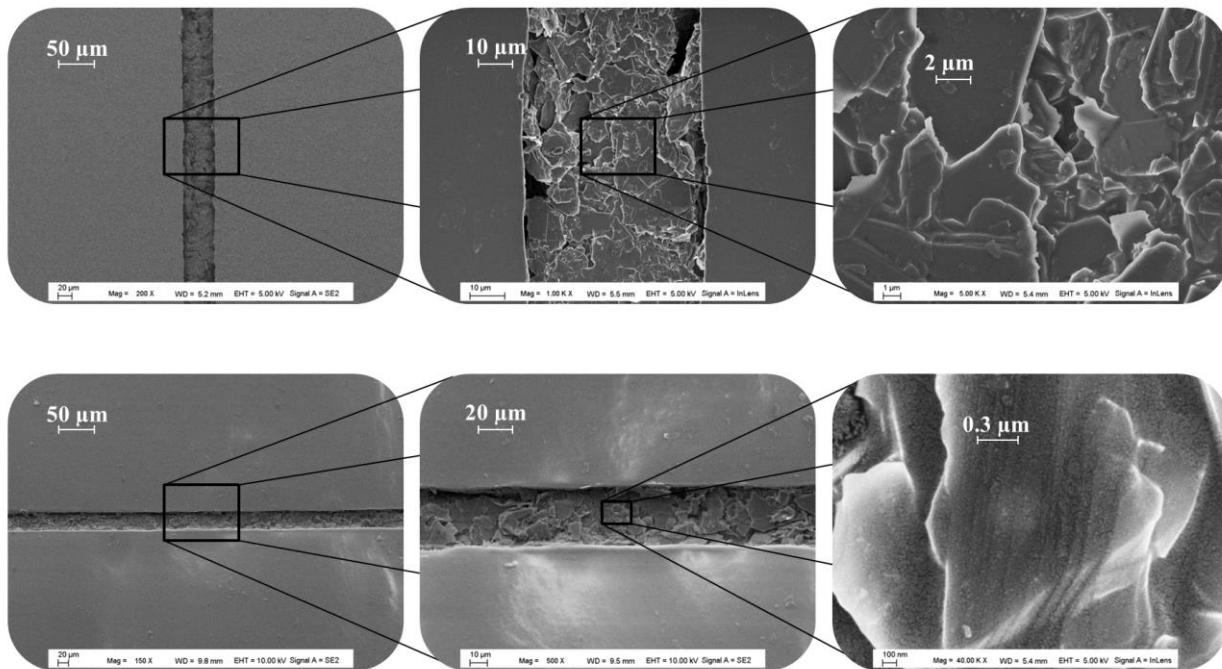
C/PDMS ratio 8/8 was chosen for the miniaturization of the electrode in a microband electrode format since mechanical properties of the paste before reticulation constrain the fabrication methodology (too much graphite leads to crumbly paste, unusable).

### 3.2. Microelectrode format and characterization

A microband electrode was fabricated with two width values of 50 µm or 30 µm. They were characterized by SEM and electrochemistry (CV experiment) using a 3-electrodes setup integrated in a microsystem (see below).

#### 3.2.1. SEM characterization

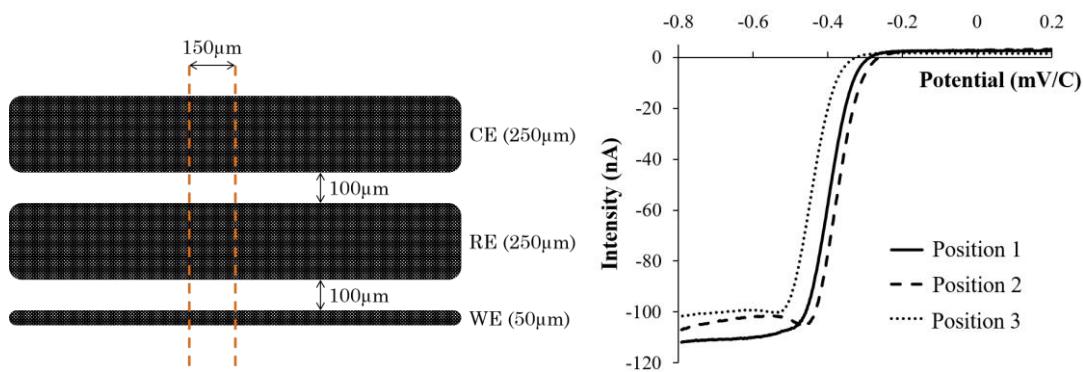
The microband electrodes (50 and 30 µm width) were first characterized by SEM, as shown on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** A band of C/PDMS 8/8 of regular width of around 50 µm and 35 µm are observed respectively, in good agreement with the expected size and shape from the prepared molds. For both microband electrode widths, the edges are straight and the surface of the electrode is quite uniform with almost no imperfections. The absence of graphite outside of the channel indicates that the polishing step, aiming at removing the excess of composite, is appropriate for the microfabrication and does not affect the bonding between PDMS matrix and the NOA® channels. The homogeneity of the surface is also an indicator of the proper mixing of the paste and of the efficiency of the polishing. Moreover, it can be seen on the SEM pictures that the microparticles of graphite look like a superposition of leaflets. The EDS analysis of both C/PDMS composite and PDMS substrate (data not shown) shows a larger concentration of C atom in the microelectrode area compared to the polymer alone, which is in good agreement with its formulation, mainly composed of graphite powder.



**Figure 13 –SEM images of C/PDMS electrode (50  $\mu\text{m}$  (top) and 30  $\mu\text{m}$  (bottom) width band)**

### 3.2.2. Electrochemical characterization

The electrochemical characterization of the microband electrode has been performed using Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH as redox probes. A 3-electrodes setup has been integrated into microfluidic device, by positioning the microband electrodes perpendicularly to a glass-NOA® microchannel of 150  $\mu\text{m}$  width and 40  $\mu\text{m}$  height. The dimensions of this setup were inspired by the commercially available Micrux® microchip. The 50  $\mu\text{m}$  width microband was used as the working electrode. The second band (250  $\mu\text{m}$  width) was used as a CE and the last one (250  $\mu\text{m}$  width) was used as a pseudo-RE. All the electrodes were positioned inside the microchannel to clearly define the electroactive surface. The channel was filled with the redox probe solution and the CV acquired, as illustrated on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Between each acquisition, the channel was rinsed with the buffer and the solution renewed to insure the repeatability of the measurements. Moreover, the chip was opened and the electrodes repositioned three times in order to place the microchannel opposite to a new spot of the strip electrode, to avoid any pollution that could remain after analysis and to prove the relevance and robustness of such a dismountable microchip.



**Figure 14 – Design of the 3-electrodes C/PDMS set up(left). Linear voltammetry of 5 mmol.L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> on this design integrated in a glass-NOA® microchannel (right). Electrolyte : 50 mmol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer (pH 6.7). WE : C/PDMS 50x150 µm, pseudo-RE : C/PDMS 250x150 µm, CE: C/PDMS 250x150 µm. Scan rate 25 mV.s<sup>-1</sup>. Three measurements were performed on each working electrodes.**

The CV of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH show a signal characteristic of that of an UME, with an half-wave reduction potential of  $-404 \pm 25$  mV and  $+322 \pm 40$  mV and wave intensity of  $-15,0 \pm 2.4$  and  $+1,5 \pm 0.3$   $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ , respectively<sup>1</sup>.

The experimental current density is higher on the microelectrode format than on the millimetric one in both cases (-15 vs -5.9 and 1.5 vs 1.3  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH respectively), as expected and in favor to the miniaturization of the composite electrode. The use of the 3-electrodes setup can be considered for electrochemical detection in microsystem since the variability of the different tested electrodes was low (< 20%, N = 9), for chronoamperometry measurement for example.

The influence of the pseudo-RE nature (C/PDMS versus siver/silver chloride) on the electrochemical behavior was evaluated. The current density generated using a Ag/AgCl wire as pseudo-RE and positioned inside the well of the microchip was proved to lead to the same value for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>, but with a half-wave of  $-347 \pm 15$  mV, slightly different from the one on the integrated C/PDMS pseudo-RE. The standard potential value for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> is +0.10 V/NHE, so that the potential of the pseudo-RE C/PDMS can be estimated to +0.50 V/NHE in the phosphate buffer.

<sup>1</sup> The estimation of the theoretical current generated on a microelectrode band during CV experiment can be calculated using eq.1<sup>50,51</sup>:

$$I_{th,max} = n \cdot F \cdot C_i \cdot L \cdot D_i \left( 0.439p + 0.713p^{0.108} + \frac{0.614p}{1 + 10.9p^2} \right) \quad \text{eq. 1}$$

With  $= \sqrt{\frac{n.F.v.w^2}{R.T.D_i}}$ , w width of the electrode (50  $\mu\text{m}$ ) and L length of the electrode (150  $\mu\text{m}$ ).

For this configuration, theoretical current density values of 9.1  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  and 2.4  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  were calculated for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> and FcMeOH respectively. These values correspond, according to the experiment, to an active surface of 164% and 65%, which is clearly variable compare to what is expected theoretically (and compare to what was obtained on substrate format). This can be attributed either to different migration mechanism due to shape and roughness of the electrode, but also to the fact that the equation is initially adapted to planar microelectrode band, which is not the case here.

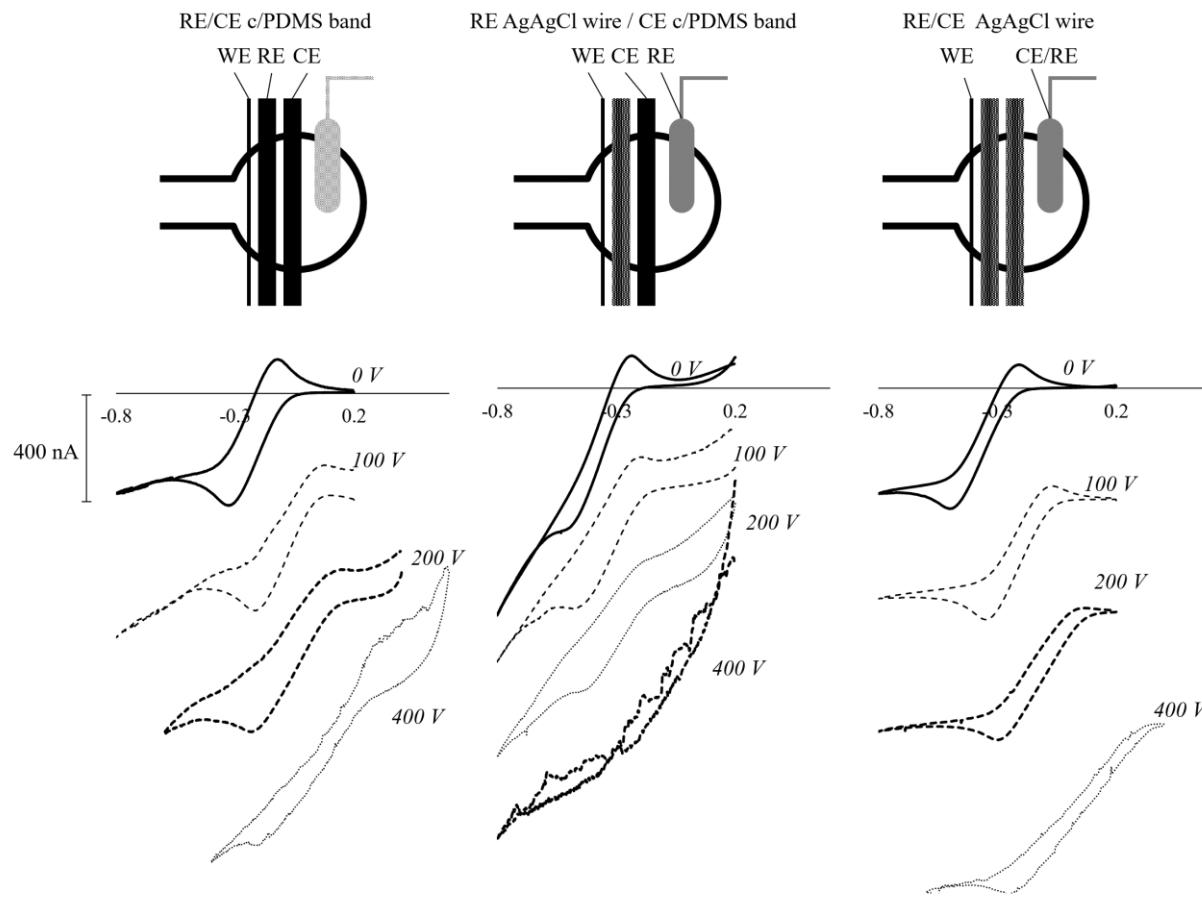
The successful fabrication of miniaturized band electrodes was performed with widths as low as 30 µm, which is smaller than what was previously described in the literature (250 µm<sup>30</sup> and 100 µm width<sup>27</sup>). Moreover, the cost for the fabrication of ten microelectrodes on PDMS substrate can be estimated to 1.04 € (2 g PDMS + 100 mg graphite powder), which is quite low compared to other systems<sup>27</sup>.

### **3.3. Coupling of the amperometric detector with electrophoresis in a microdevice: Application to the quantitation of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>**

The coupling of electrochemical detection with microchip electrophoresis requires some precautions, due to interferences that can occur between the electric fields generated for both methods. Indeed, the electrophoretic migration of ions under an electric field requires the application of a difference of potential in the microchannel of the microfluidic system. This electric field (typically of more than 100 V.cm<sup>-1</sup>) can have a strong impact on any electrochemical detector placed inside the separation channel, since it brings some noise and interference with the electric field used for the electrochemical detection<sup>37</sup>. This effect was evaluated by conducting cyclic voltammetry of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> placed in a microchannel, with or without the application of a separation voltage for electrophoresis and using a 50 µm C/PDMS WE. Two configurations were tested, with the electrode system at the end of the channel (i.e.in the outlet reservoir, “end-channel” configuration) or withing the separation channel (“in-channel” configuration).

#### **3.3.1. End-channel detection mode**

The 3-electrodes setup was placed into a single microchannel, in the end-channel configuration as illustrated on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, and CV were performed under a separation voltage within the microchannel of different values. The influence of the nature of the pseudo-RE (either C/PDMS or Ag/AgCl) was also studied .



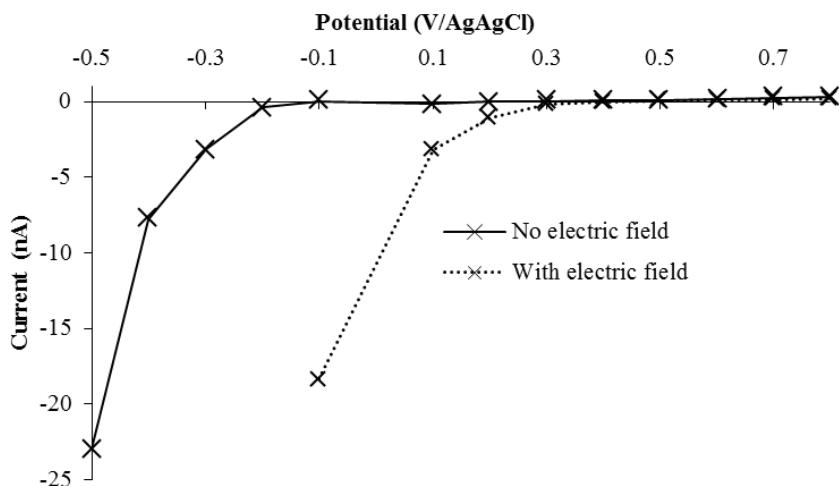
**Figure 15 – Influence of RE and CE natures on the cyclic voltammograms of 5mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in the end-channel configuration. Separation microchannel filled with  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Electrophoretic separation voltage : 0 to +400 V. Scan rate : 25 mV/s.**

For all RE and CE natures,, the potential for the reduction of the probe is shifted to more positive values and the noise increases when separation voltage increases, , as reported in the literature<sup>11</sup>. The shift in potential can be explained by the interaction between the electric field for the separation and the one for the detection, while the noise increase can be attributed to higher Joule effect under higher electric field value ( $100 \text{ V.cm}^{-1}$ ). Secondly, the use of a pseudo-RE made of an Ag/AgCl wire leads to lower shift of the reduction potential (from -0.37 V with no separation voltage to -0.29 V at +200 V) in comparison to the use of C/PDMS pseudo-RE band (from -0.23 V with no separation voltage to -0.04 V at +200 V). Thirdly, the use of an external Ag/AgCl wire concomitantly as pseudo-RE and CE leads to a better stability of the signals and a lower noise, even for the highest electric field (+400 V) C/PDMS microband is therefore not recommended when integrated as a pseudo-RE in an electrophoretic microdevice with electrochemical detection. On the contrary, Ag/AgCl wire provides a higher stability of the reduction potential value when applying an electric field for electrophoretic separation. Moreover, the use of short-circuited Ag/AgCl pseudo-RE/CE (in a 2-electrodes configuration) seems to give an even better signal than with a 3-electrodes

setup. Finally, the CV do not show the behavior of a microelectrode, which can be explained by the fact that the microband electrode (WE) is placed in end-channel configuration, thus leading to a larger electrode surface.

### 3.3.2. In-channel detection mode

The end-channel configuration used previously suffers from another drawback: since the WE is placed outside the microchannel (i.e. in the outlet reservoir), the sample undergoes a dilution in this reservoir which leads to a loss in analytical performances<sup>11</sup>. To overcome this drawback, the in-channel configuration was tested, where the WE is positioned within the separation microchannel to avoid the sample dilution. For this configuration, the use of a classical potentiostat is to be avoided since the separation voltage for the electrophoretic separation can damage the device if not grounded, so that a wireless potentiostat has to be used for the chronoamperometric detection. This is only compatible with a 2-electrodes setup where the pseudo-RE and the CE are short-circuited<sup>52</sup>. Chronoamperometric measurements were performed (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) to evidence any influence of the electric field on a 2-electrodes setup in an in-channel configuration (cross-shape system). The set up consisted in a C/PDMS microband electrode of 30 µm width placed just before the end of the separation channel and a pseudo-RE/CE made of an Ag/AgCl wire immersed in the nearest well. The microband width was selected at 30 µm since it gave less noise than larger electrodes, thus leading to lower LOD.



**Figure 16 – Influence of a separation electric field on the chronoamperometric current of 250 µmol.L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> in a in-channel configuration . Background electrolyte: 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl. Separation voltage : S = Ground, SW = -300 V, B = Ground, BW = -500 . Current measured 30s after application of the corresponding potential. WE : 30 µm width C/PDMS,, CE/RE = AgAgCl wire immersed in well BW. This representation corresponds to the subtraction of blank (BGE alone)**

In the absence of the separation voltage, Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> could not be reduced for potential values superior to -0.1V/AgAgCl. When applying the separation voltage, a reduction signal of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> could be

obtained for a potential up to +0.3 V/AgAgCl. Therefore, the 2-electrodes set-up in a in-channel configuration is efficient for the detection of the redox probe at a detection potential inferior to +0.1V/AgAgCl.

### 3.3.3. Analytical performances for the electrophoretic separation and detection of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>

Finally, the 2-electrodes setup was employed for the separation and in-channel chronoamperometric detection of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> in the microfluidic device. The BGE was composed of 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl since this media will be used for further applications in the same device. For this purpose a “gated” injection mode (Figure 10 c) was developed, followed by an electrophoretic separation (with a gated injection mode) and a chronoamperometric detection at +0.1 V/Ag/AgCl. The electrophoregram (a) and the calibration curve for the quantitation (b) from 10 to 250 μmol.L<sup>-1</sup> are presented in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**,

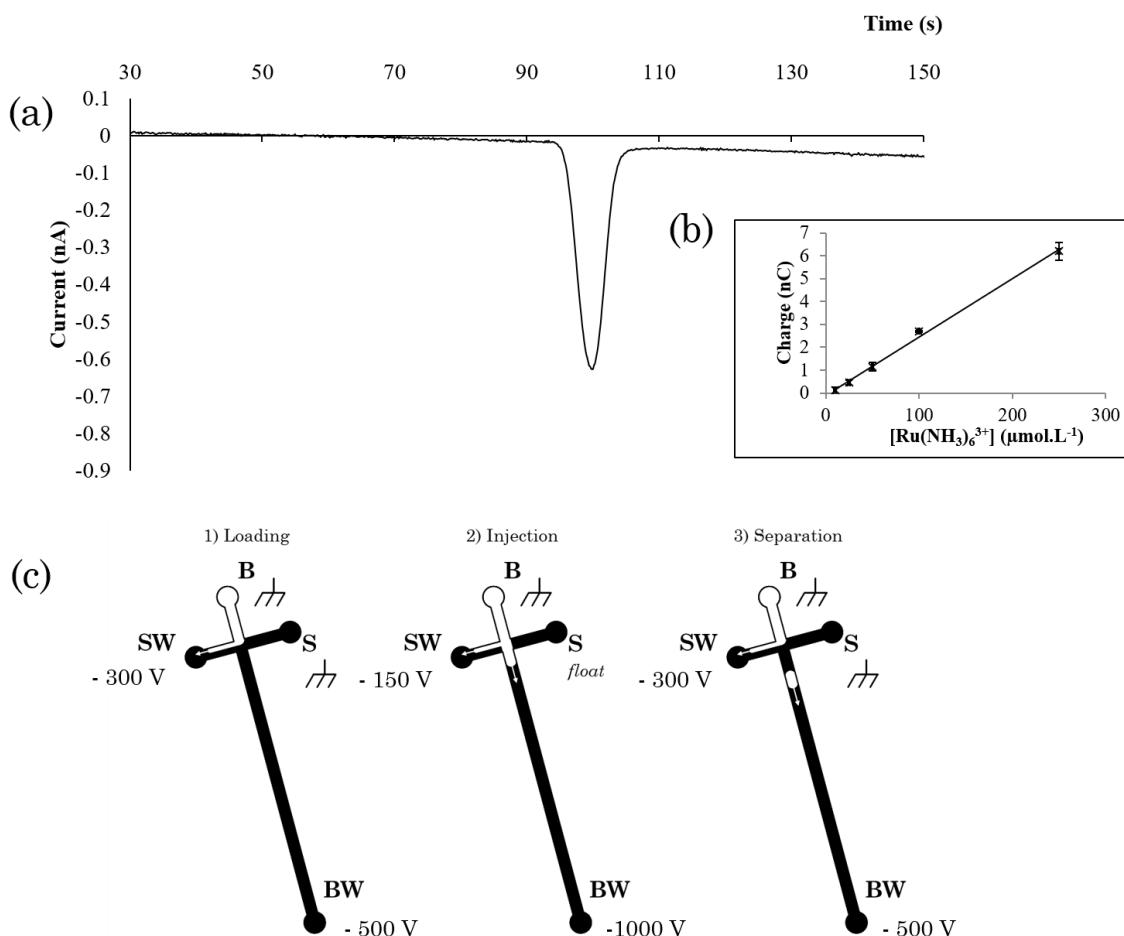


Figure 17 – (a) Electropherogram of 100 μmol.L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> with in-channel chronoamperometric detection. Conditions for separation described in materials and methods section. (b) Calibration curve for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> (Charge = f/[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>]), from 250 to 10 μmol.L<sup>-1</sup>). (c) Scheme of the

***electrokinetic sequence and conditions for sample loading, injection and separation.***

Since the electroosmotic flow is negligible (data not shown), the electrophoretic mobility of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> was directly estimated from its migration time, equal to  $35.7 \pm 0.7 \text{ } 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (average value of 15 acquisitions). Reproducibility was assessed by employing two other zones of the same electrode after opening the chip and shifting the channel position, and led to comparable signal intensity under the same conditions (variability < 5%). The use of the dismountable system is proved to be effective, permitting to use the same microelectrode several times on different spots of the band, which increases the lifetime of the detection part.

A linear regression was obtained between the signal area and the analyte concentration ranging from 10 to 250 μmol.L<sup>-1</sup>. The limit of detection (S/N = 3) and the limit of quantitation (S/N = 10) were 3.4 and 11.3 μmol.L<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, C/PDMS based microelectrodes were proved suitable for electrophoretic separation coupled to chronoamperometric detection.

#### **4. Conclusion**

A new microfluidic device has been developed, consisting in an openable sandwich microdevice system made of two parts (1) a microchannel micromolded in NOA® on a glass slide, and (2) a PDMS matrix on which is integrated a screen-printed C/PDMS band microelectrode of 30 μm width. This electrode has been characterized by electrochemistry, providing good reproducibility. The SEM images indicate a homogeneous electrode surface and well defined electrode bands. Its use for chronoamperometry coupled with electrophoretic separation has been demonstrated with the quantitation of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> in acidic media, by coupling a high separation voltage with a wireless potentiostat for amperometric detection. This analytical method led to a limit of detection of 3.4 μmol.L<sup>-1</sup> for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, with an analysis time inferior to 2 minutes. This openable system allows to easily wash the microchannel, but also renew the electrode surface by simply repositionning the microband, showing a variability of less than 5%, and increasing its lifetime.

#### **5. Acknowledgements**

This work was supported by the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the Chaire “Mines Urbaines” from ParisTech foundation, supported by Eco-systèmes. This work has received support of “Institut Pierre-Gilles de Gennes” (Laboratoire d’excellence: ANR-10-LABX-31, “Investissements d’avenir”: ANR-10-IDEX-0001-02 PSL and Equipement d’excellence: ANR-10-EQPX-34). P. Vermaut from Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS 8247, Team Métallurgie structurale, Chimie ParisTech, is gratefully acknowledged for SEM imagery.

#### **6. References**

See in Bibliographic section of the chapter.

## IV. SUPPORTING INFORMATION

### IV.1. Explored microelectrodes fabrication strategies

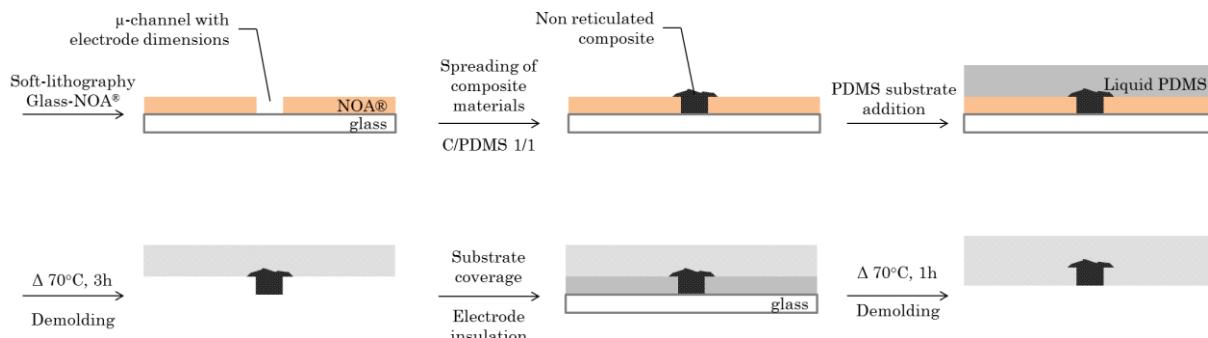
Different strategies have been explored in order to create the smaller C-PDMS composite microelectrode in strip format, with a robust fabrication process. Some precautions had to be considered for the miniaturization:

- (i) An important ohmic drop can occur, depending on the resistivity of the material and of its thickness<sup>32</sup>. Previous works show that a maximum of 100 µm thickness is reachable to avoid ohmic drop, and thus an increase of difference of peak potential  $\Delta E_{\text{peak}}$  value through electrochemical characterization.
- (ii) The surface state of the electrode must be planar, to avoid rugosity and perturbation of the liquid flow in microchannel.

#### IV.1.1. « Piano » strategy

##### IV.1.1.1. Fabrication

The first strategy – that we named « Piano » strategy – consists in creating raised bands of controlled thickness and width, and then covering the non-consistent areas to be isolated with PDMS, as shown in Figure 18.



**Figure 18 – Manufacturing scheme of composite material electrode – « Piano » strategy**

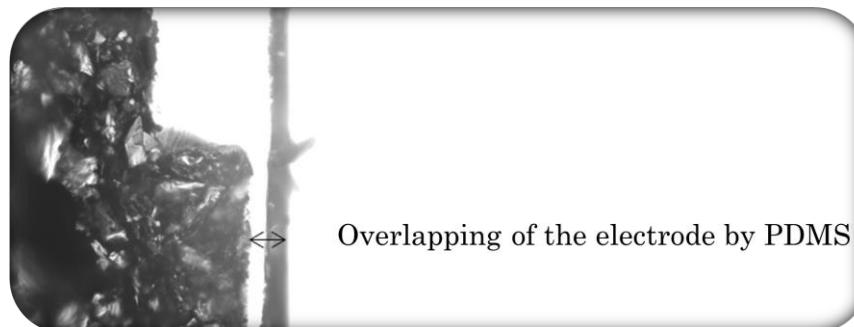
The method consists in using a Glass-NOA81® mold manufactured according to the procedure described in I.3.2. This methodology makes it possible to obtain microchannels of micrometric dimensions (up to 10 µm) by using standard photolithographic processes in microfluidics, and to modulate the geometry of the system. The microchannel is then filled with composite paste and spread with a spatula, while removing

as much excess as possible by using paper. A layer of PDMS is then applied to the surface to stiffen the electrode and provide a substrate for closing the microsystem. After heating, the support is gently removed from the mold. The glass-NOA81<sup>®</sup> mold can be cleaned and reused later. Therefore, the electrode must be partially insulated (only the flat surface must be accessible for analysis). To do this, the substrate is held in front of a glass slide and PDMS is then poured and penetrates the gap by capillary action before crosslinking at 70°C for 1 hour. The assembly is detached from the glass slide, and the electrode is perfectly insulated. In the ideal case, we obtain an electrode with the dimensions defined by the glass-NOA81<sup>®</sup> mold, and a flat surface defined by the glass slide.

#### ***IV.1.1.2. Technical constraints***

Various problems can be encountered as a result of this « piano » methodology:

- (i) When removing the glass-NOA81<sup>®</sup> from the substrate, the electrode may remain attached to the microchannel used to sculpt it, causing rupture and heterogeneities. This especially happens when the channels are reduced in width (< 30 µm) or thickness (< 40 µm)
- (ii) During the partial electrode coating step, if the substrate is not sufficiently compressed to the glass slide, PDMS can cover the areas of interest of the conductive strip (Figure 19). Conversely, when the substrate is attached too tightly to the glass slide, the PDMS does not penetrate and no overlay can occur.



**Figure 19 – Photography of a composite electrode cut obtained by the so-called « piano » methodology with overlapping of a PDMS film**

#### **IV.1.2. « Raclette » Strategy**

##### ***IV.1.2.1. Fabrication***

This is the strategy adopted in the article. The second strategy – that we named « Raclette » strategy – consists in creating strips of controlled thickness and width in a PDMS substrate containing sculpted microchannels (Figure 20). It is a "screen-printing" process inspired by the work of Martin et al<sup>23</sup>.

As with the previous methodology, it makes it possible to obtain microchannels of micrometric dimensions (up to 10 µm) by using standard photolithographic processes for microfluidics. The microchannel



**Figure 20 - Manufacturing scheme of composite material electrode – « Raclette » strategy**

carved in the PDMS is filled with composite pulp and spread with a spatula, while removing as much excess as possible by simply removing it with paper. A manual polishing step is then applied to define a maximum flat surface using silicon carbide polishing paper of different grain sizes. This step is crucial and makes it possible to remove any excess paste to better define the edges of the electrode. Heating is then carried out to stiffen the electrode (as recommended in II.2.). In the ideal case, we obtain an electrode with the dimensions defined by the PDMS mold. However, the surface condition will strongly depend on the quality of the polishing.

#### IV.1.2.2. Technical constraints

Various problems can be encountered as a result of this « Raclette » methodology:

- (i) Since the paste is spread directly on the PDMS substrate before crosslinking, traces of composite may remain beyond the microchannels / electrodes. The removal of the latter is carried out by polishing but is no longer possible after curing without damaging the PDMS substrate.
- (ii) Surface quality may vary, especially on large electrodes ( $>100 \mu\text{m}$ ). The polishing step is once again essential to obtain an electrode of adequate and repeatable quality.

#### IV.1.3. Comparison

A comparison of the advantages and disadvantages of each of the strategies is provided in Table 2:

**Table 2 – Summary of the advantages and disadvantages of the different manufacturing methodologies for composite microelectrodes C-PDMS**

Strategy	« Piano »	« Raclette »
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accessibility to small dimensions (up to 10 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Well-defined flat electrode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accessibility to small dimensions (up to 10 <math>\mu\text{m}</math>)</li> <li>- Ease of implementation</li> </ul>
Disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Some laborious preparation steps</li> <li>- Overlapping electrodes risks</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface quality dependent on polishing</li> </ul>

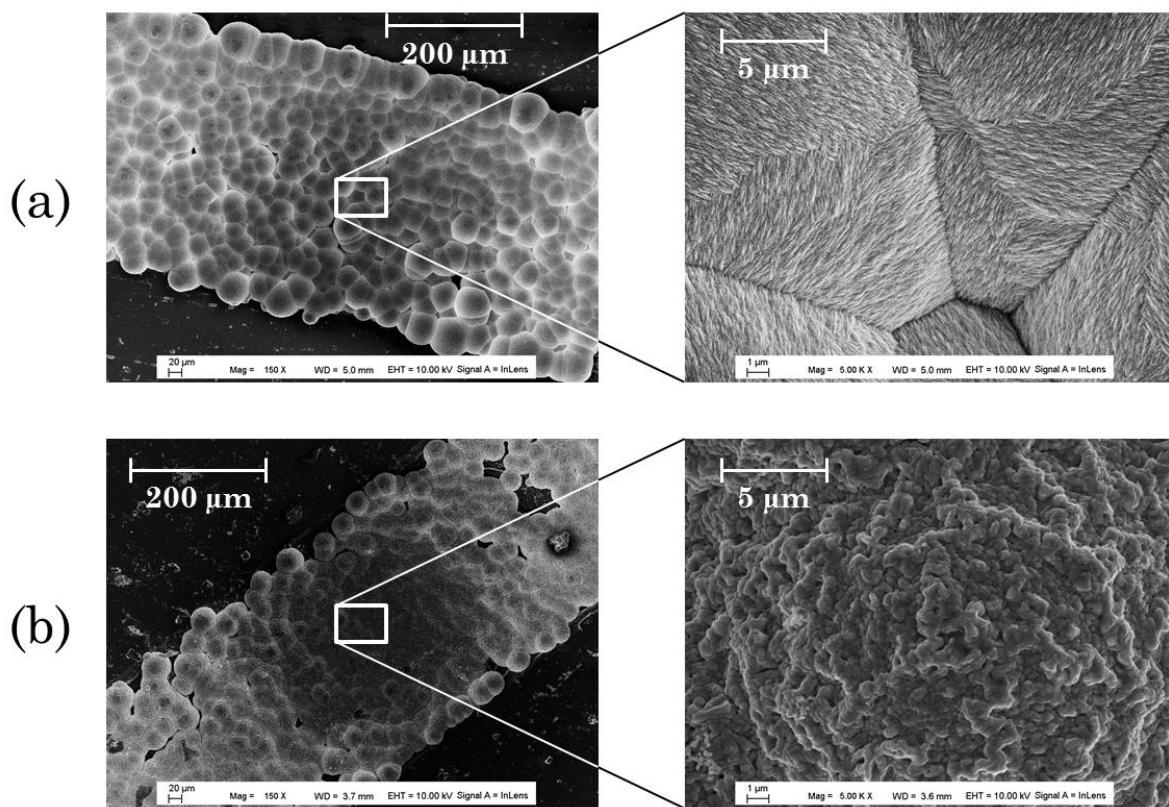
Thus, the « Piano » strategy requires more manufacturing steps, while the « Raclette » methodology has no limit except the polishing step. However, the last step of the first strategy explored (demolding of the PDMS from NOA® substrate) rarely resulted successfully: the electrodes were sometimes completely covered due to a lifting of the PDMS substrate during heating, or the elasticity of the PDMS resulting in a non-planar

final surface, causing the electrode to adhere poorly to another flat substrate. Thus, we have chosen to continue with the second methodology, which has fewer disadvantages and is easier to implement because it requires fewer manufacturing steps.

#### IV.1.4. Modification with Silver-Silver Chloride deposit

The integration of a RE in the system is interesting in order to stabilize the potential applied during detection. The nature of the RE is of importance. Since RE of the Ag/AgCl type are commonly used in electrochemistry (due to their high stability in chloride media), a metal deposit can be performed on C/PDMS electrode, on a 3-electrodes setup, inspired by a procedure previously described in the literature<sup>53</sup>.

The system was immersed in a solution containing  $\text{AgNO}_3$  0.2 mol.L<sup>-1</sup> in  $\text{HNO}_3$  0.1 mol.L<sup>-1</sup> and sodium citrate 15 mmol.L<sup>-1</sup>. CV was then performed to electrodeposit Ag with a Pt wire as CE and a Ag/AgCl wire as RE, with the following deposition condition: scan from 0 to -1.2 to 0 V/AgAg/AgCl, 50 mV.s<sup>-1</sup>, 100 cycles. A glittering deposit is then visible along the band, corresponding to Ag metal deposition (Figure 21-a) on top of C/PDMS electrode.



*Figure 21 – SEM images of C/PDMS electrode covered with (a) electrodeposited Ag and (b) electrodeposited Ag/AgCl. Gold deposit 5 nm.*

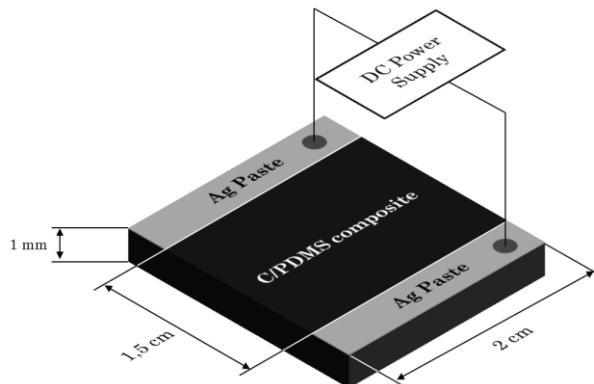
CV was then performed to oxidize Ag deposit in KCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup> with a Pt wire as CE and a Ag/AgCl wire as RE, with following oxidation condition: scan from 0 to +1.2 to 0 V/Ag/AgCl, 50 mV.s<sup>-1</sup>, 10 cycles. The glittering deposit turns to black along the band, corresponding to AgCl deposition on top of Ag layer (Figure 21-b).

However, the deposit isn't stable and can be removed by a simple contact with a piece of paper, and due to elasticity of the electrode, can be spontaneously cracked along the band. This is not a lasting solution to modify C/PDMS electrode and cannot be considered for electrochemical application in microfluidic system.

## IV.2. Complementary composite characterization

### IV.2.1. Conductivity

The conductivity of the materials can give some information about the resistivity and the capacity of the composite to react electrochemically. A substrate of C/PDMS (ratio 1/1 weight/weight) has been tested to measure the conductivity. The experimental setup is described in Figure 22.



**Figure 22 – Conductivity measurement apparatus of C/PDMS composite material.**

By varying the potential applied through the material with a DC power supply and measuring the current, it is possible to estimate the resistivity of the material, and thus the conductivity. According to these measurements (perfomed with a Keithley Model 2400 series DC power supply), an estimated conductivity of 2 S.m<sup>-1</sup> can be calculated (resisitivty of 0.5 Ω.m). This value is inferior to what can be found in the literature (10 S.m<sup>-1</sup> for C/PDMS mix 1/3<sup>31</sup>). The order of magnitude of the measured value is equivalent to what has been obtained with similar materials. It should be noted that the conductivity measured is highly dependent on the carbon form used in the fabrication of the composite, since this is the conductive contribution.

### IV.2.2. Capacitive current

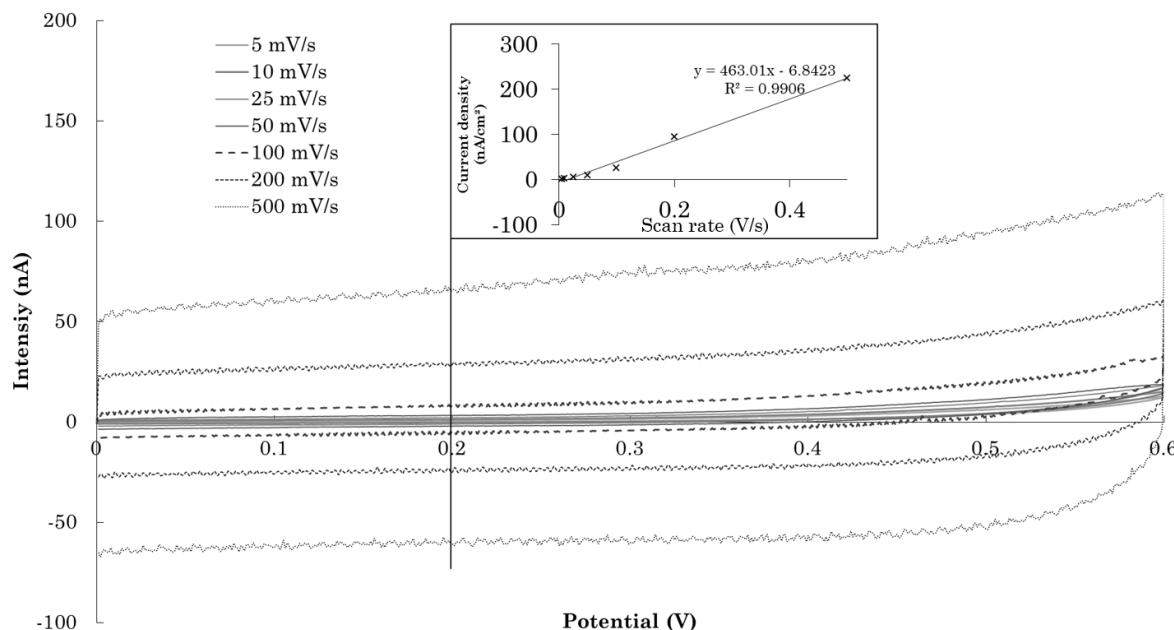
The estimation of the active surface of the composite (that remains problematic at the micrometric scale since no model can describe perfectly the system) has been performed at a macroscopic scale.

Nevertheless, complementary methodologies can be employed in order to estimate the active surface of the material, by measuring the capacitive current<sup>54</sup> for example.

Actually, the double layer capacitance of an electrode-electrolyte system can be estimated by cyclic voltammetry (CV) experiment. To achieve this measure, CV of the electrode in a certain conductive media (inert electrolyte) has to be performed and data extracted for potential values where no Faradaic current is measured. The evolution of the capacitive current  $I_{cp}$  generated is proportional to the applied scan rate  $v$ , the slope of the curve  $I_{cp} = f(v)$  being equal to the double layer capacitance  $C_{dl}$  (eq. 3).

$$I_{cp} = C_{dl} \cdot v \quad \text{eq.3}$$

CV of C/PDMS substrate (6 mm diameter) have been performed in phosphate buffer (50 mM, pH 6.69) between 0 and +0.6 V, with scan rate value of 5, 10, 25, 50, 100, 200 and 500 mV.s<sup>-1</sup>. The results and the curve of interest ( $I_{cp} = f(v)$ , current measured for  $E = 0.2$  V/Ag/AgCl) are represented in Figure 23 below.



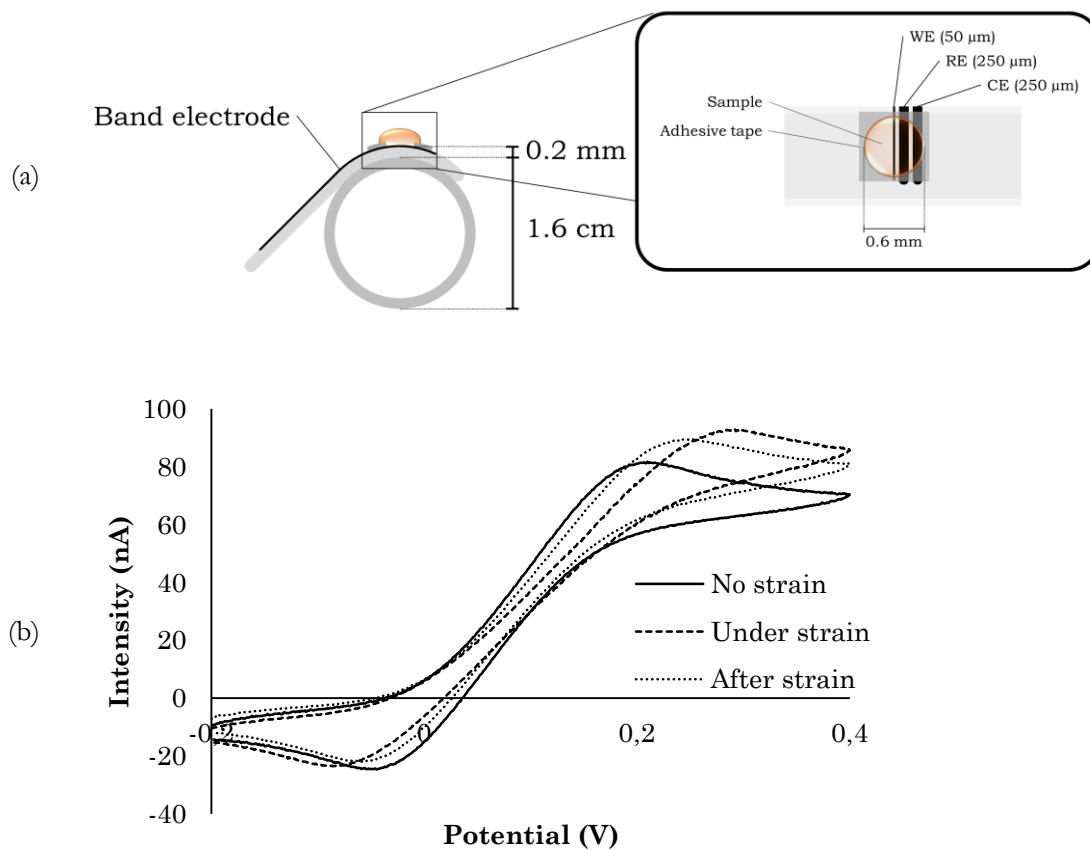
**Figure 23 – CV measurement of phosphate buffer on C/PDMS substrate for double layer capacitance measurement. Conditions : WE 6 mm diameter C/PDMS, pseudo-RE Ag/AgCl wire, WE Pt wire, CV from 0 to 0.6 V at X mV.s<sup>-1</sup> (X = 5, 10, 25, 50, 100, 200 & 500), 50 mmol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer pH 6.69**

According to these measurements, the capacitance of the material is equal to 463 nF.cm<sup>-2</sup> which is comparable to results from previous work published in the literature (710 nF.cm<sup>-2</sup> in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> KCl, C:PDMS ratio 1:3<sup>32</sup>). Nonetheless, since no reference data is available, it is difficult to estimate the active surface of the material by this data.

#### IV.2.3. Strain effect

First applications of C/PDMS composite were focused on its use as valve and pump controller<sup>44</sup>. Since the material is composed of two different components, the deformation of such a composite can alter the conductivity. A decrease in conductivity corresponds to an increase of its resistivity, which has an impact on the electrochemical reactivity of the surface. Since the composite material developed is an elastomer-based substrate, the elasticity of the electrode can impact its electrochemical properties. An elongation or a compression of the material will have a significant impact on the CV measurements. The  $\Delta E_{\text{peak}}$  will increase if the conductivity decreases, characteristic of a less reversible system.

To show the influence of strain on the conductivity of the material, a 3-electrodes system has been used before and after stretching on a cylinder, by positioning the electrodes perpendicularly to the cylinder (Figure 24-a). The CV of the 3-electrodes setup has been recorded with and without strain applied by this method. The results are shown in Figure 24-b below.



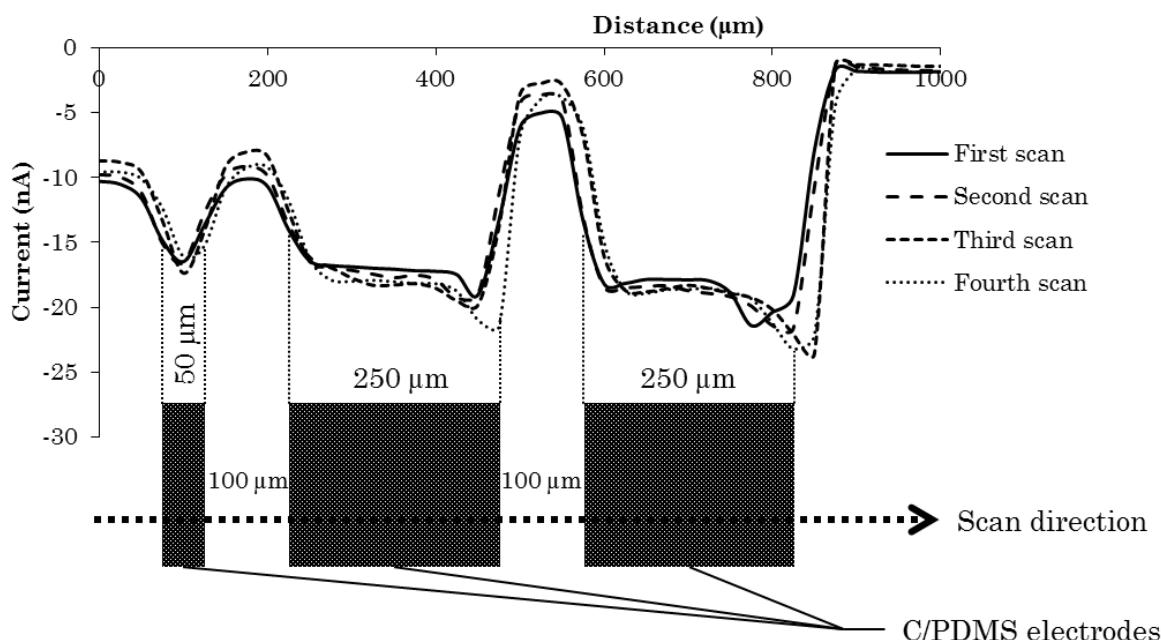
**Figure 24 – (a) Scheme of the 3-electrodes voltammetric characterization under strain and (b) CV of C/PDMS electrodes under strain or not. Analysis in phosphate buffer pH 6.69 50 mmol/L<sup>-1</sup> / FcMeOH 0.2 mmol.L<sup>-1</sup>. WE = C/PDMS 8/8 strip (50 µm x 6 mm delimited by adhesive tape),**

*pseudo-RE = C/PDMS 8/8 strip (250 µm x <6 mm), CE = C/PDMS 8/8 strip (250 µm x <6 mm). Scan rate 25 mV.s<sup>-1</sup>.*

From this experiment, it can be noticed a strong influence of mechanical strain on the electrochemical properties of the materials. First,  $\Delta E_{\text{peak}}$  significantly changes while applying a strain to the electrode. Without any strain,  $\Delta E_{\text{peak}} = 254$  mV while the electrode under strain gives  $\Delta E_{\text{peak}} = 378$  mV. Moreover, this value after strain is equal to  $\Delta E_{\text{peak}} = 303$  mV. Those results are in good agreement with the expectation: a strain applied on the electrode (here, a stretching along the strip by curvature) will increase space between graphite particles, decreasing the contact between them. A lower contact leads to a loss of conductivity, translated here by a more and more irreversible reaction, an increasing value of  $\Delta E_{\text{peak}}$ . But also, the fact that this value doesn't return to its initial state shows an irreversible impact of the strain on the electrode. This behavior has to be taken into account, and electrodes have to be manipulated cautiously to avoid such a deformation.

#### IV.2.4. Characterization with scanning electrochemical microscopy (SECM)

SECM imaging has been performed in order to estimate the dimension of the electrodes (Figure 25). The 3-electrode setup described in the article has been scanned at a constant distance and the current generated at the surface measured by a Pt UME (25 µm disk). Due to the presence of conductive substrates, the increase of the reduction signal is in good agreement with the dimensions of the system, with a gap of around 100 µm between each electrode of the setup.



*Figure 25 – SECM scan on linear path perpendicularly to the 3-electrodes setup. Conditions: SECM probe = Pt UME 25µm diam. disk, RE = Ag/AgCl wire, CE = Pt wire. Solution = Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 5 mmol.L<sup>-1</sup> in phosphate buffer 50 mmol.L<sup>-1</sup> (pH 6.69). Scan velocity = 10 µm.s<sup>-1</sup>, 1 point every 25 µm.*

## CONCLUSION

---

A microfabrication technic has been developed for the conception of microelectrode bands made of a composite, constituted with graphite powder and PDMS. One methodology, inspired from screen-printing process, has been employed and the electrodes characterized in order to estimate the electrochemical capacity of the material and its applicability in microsystem. A reusable glass-NOA® channel has been used as separation channel for electrophoretic procedure, showing the possible integration of the microelectrode in a reusable device. A proof of concept for the possible analysis and detection of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> by electrophoresis coupled with chronoamperometry has been presented on the microfluidic device, showing the possibility to detect any charged and electrochemically active compound by this methodology.

## BIBLIOGRAPHY

---

- (1) Xu, X.; Zhang, S.; Chen, H.; Kong, J. Integration of Electrochemistry in Micro-Total Analysis Systems for Biochemical Assays: Recent Developments. *Talanta* **2009**, *80* (1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.039>.
- (2) Ghanim, M. H.; Abdullah, M. Z. Integrating Amperometric Detection with Electrophoresis Microchip Devices for Biochemical Assays: Recent Developments. *Talanta* **2011**, *85* (1), 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.069>.
- (3) Omanović, D.; Garnier, C.; Gibbon-Walsh, K.; Pižeta, I. Electroanalysis in Environmental Monitoring: Tracking Trace Metals—A Mini Review. *Electrochim. Commun.* **2015**, *61*, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.007>.
- (4) Gencoglu, A.; Minerick, A. R. Electrochemical Detection Techniques in Micro- and Nanofluidic Devices. *Microfluid. Nanofluidics* **2014**, *17* (5), 781–807. <https://doi.org/10.1007/s10404-014-1385-z>.
- (5) Castaño-Álvarez, M.; Fernández-Abedul, M. T.; Costa-García, A.; Agirregabiria, M.; Fernández, L. J.; Ruano-López, J. M.; Barredo-Presa, B. Fabrication of SU-8 Based Microchip Electrophoresis with Integrated Electrochemical Detection for Neurotransmitters. *Talanta* **2009**, *80* (1), 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.05.049>.
- (6) Hao, Z.; Chen, H.; Ma, D. Preparation of Micro Gold Devices on Poly(Dimethylsiloxane) Chips with Region-Selective Electroless Plating. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (20), 8649–8653. <https://doi.org/10.1021/ac901539n>.
- (7) Ha, K.; Joo, G.; Jha, S. K.; Kim, Y.-S. Monitoring of Endocrine Disruptors by Capillary Electrophoresis Amperometric Detector. *Microelectron. Eng.* **2009**, *86* (4), 1407–1410. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.02.025>.
- (8) Henrique Moreira, N.; Almeida, A. L. de J. de; Piazzetta, M. H. de O.; Jesus, D. P. de; Deblire, A.; Luiz Gobbi, Á.; Silva, J. A. F. da. Fabrication of a Multichannel PDMS/Glass Analytical Microsystem with Integrated Electrodes for Amperometric Detection. *Lab. Chip* **2009**, *9* (1), 115–121. <https://doi.org/10.1039/B807409G>.
- (9) Sasso, L.; Vazquez, P.; Vedarethnam, I.; Castillo-León, J.; Emnéus, J.; Svendsen, W. E. Conducting Polymer 3D Microelectrodes. *Sensors* **2010**, *10* (12), 10986–11000. <https://doi.org/10.3390/s101210986>.
- (10) Zhang, W.; Zhu, S.; Luque, R.; Han, S.; Hu, L.; Xu, G. Recent Development of Carbon Electrode Materials and Their Bioanalytical and Environmental Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (3), 715–752. <https://doi.org/10.1039/C5CS00297D>.

- (11) Vandaveer, W. R.; Pasas-Farmer, S. A.; Fischer, D. J.; Frankenfeld, C. N.; Lunte, S. M. Recent Developments in Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2004**, *25* (21–22), 3528–3549. <https://doi.org/10.1002/elps.200406115>.
- (12) Silva, E. N. T. da; Petroni, J. M.; Lucca, B. G.; Ferreira, V. S. Pencil Graphite Leads as Simple Amperometric Sensors for Microchip Electrophoresis. *ELECTROPHORESIS* **2017**, *38* (21), 2733–2740. <https://doi.org/10.1002/elps.201700160>.
- (13) Gawron, A. J.; Martin, R. S.; Lunte, S. M. Fabrication and Evaluation of a Carbon-Based Dual-Electrode Detector for Poly(Dimethylsiloxane) Electrophoresis Chips. *Electrophoresis* **2001**, *22* (2), 242–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200101\)22:2<242::AID-ELPS242>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200101)22:2<242::AID-ELPS242>3.0.CO;2-W).
- (14) Martin, R. S.; Ratzlaff, K. L.; Huynh, B. H.; Lunte, S. M. In-Channel Electrochemical Detection for Microchip Capillary Electrophoresis Using an Electrically Isolated Potentiostat. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (5), 1136–1143. <https://doi.org/10.1021/ac011087p>.
- (15) Saylor, R. A.; Reid, E. A.; Lunte, S. M. Microchip Electrophoresis with Electrochemical Detection for the Determination of Analytes in the Dopamine Metabolic Pathway. *ELECTROPHORESIS* **2015**, *36* (16), 1912–1919. <https://doi.org/10.1002/elps.201500150>.
- (16) Fischer, D. J.; Vandaveer, W. R.; Grigsby, R. J.; Lunte, S. M. Pyrolyzed Photoresist Carbon Electrodes for Microchip Electrophoresis with Dual-Electrode Amperometric Detection. *Electroanalysis* **2005**, *17* (13), 1153–1159. <https://doi.org/10.1002/elan.200503239>.
- (17) Xu, J.-J.; Peng, Y.; Bao, N.; Xia, X.-H.; Chen, H.-Y. In-Channel Indirect Amperometric Detection of Nonelectroactive Anions for Electrophoresis on a Poly(Dimethylsiloxane) Microchip. *Electrophoresis* **2005**, *26*, 3615–3621. <https://doi.org/10.1002/elps.200410401>.
- (18) Cheng, H.; Huang, W.-H.; Chen, R.-S.; Wang, Z.-L.; Cheng, J.-K. Carbon Fiber Nanoelectrodes Applied to Microchip Electrophoresis Amperometric Detection of Neurotransmitter Dopamine in Rat Pheochromocytoma (PC12) Cells. *Electrophoresis* **2007**, *28* (10), 1579–1586. <https://doi.org/10.1002/elps.200600603>.
- (19) Kovarik, M. L.; Torrence, N. J.; Spence, D. M.; Martin, R. S. Fabrication of Carbon Microelectrodes with a Micromolding Technique and Their Use in Microchip-Based Flow Analyses. *The Analyst* **2004**, *129* (5), 400–405. <https://doi.org/10.1039/b401380h>.
- (20) Petroni, J. M.; Lucca, B. G.; Ferreira, V. S. Simple Approach for the Fabrication of Screen-Printed Carbon-Based Electrode for Amperometric Detection on Microchip Electrophoresis. *Anal. Chim. Acta* **2017**, *954*, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.027>.
- (21) Kovarik, M. L.; Li, M. W.; Martin, R. S. Integration of a Carbon Microelectrode with a Microfabricated Palladium Decoupler for Use in Microchip Capillary Electrophoresis/Electrochemistry. *Electrophoresis* **2005**, *26* (1), 202–210. <https://doi.org/10.1002/elps.200406188>.
- (22) Mecker, L. C.; Martin, R. S. Use of Micromolded Carbon Dual Electrodes with a Palladium Decoupler for Amperometric Detection in Microchip Electrophoresis. *Electrophoresis* **2006**, *27* (24), 5032–5042. <https://doi.org/10.1002/elps.200600401>.
- (23) Scott Martin, R.; J. Gawron, A.; A. Fogarty, B.; B. Regan, F.; Dempsey, E.; M. Lunte, S. Carbon Paste-Based Electrochemical Detectors for Microchip Capillary Electrophoresis/Electrochemistry. *Analyst* **2001**, *126* (3), 277–280. <https://doi.org/10.1039/B009827M>.
- (24) Suea-Ngam, A.; Rattanarat, P.; Chailapakul, O.; Srisa-Art, M. Electrochemical Droplet-Based Microfluidics Using Chip-Based Carbon Paste Electrodes for High-Throughput Analysis in Pharmaceutical Applications. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *883*, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.008>.
- (25) Rattanarat, P.; Suea-Ngam, A.; Ruecha, N.; Siangproh, W.; Henry, C. S.; Srisa-Art, M.; Chailapakul, O. Graphene-Polyaniline Modified Electrochemical Droplet-Based Microfluidic Sensor for High-Throughput Determination of 4-Aminophenol. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *925*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.03.010>.
- (26) Puttaswamy, S. V.; Xue, P.; Kang, Y.; Ai, Y. Simple and Low Cost Integration of Highly Conductive Three-Dimensional Electrodes in Microfluidic Devices. *Biomed. Microdevices* **2015**, *17* (1), 4. <https://doi.org/10.1007/s10544-014-9913-x>.

- (27) Regel, A.; Lunte, S. Integration of a Graphite/Poly(Methyl-Methacrylate) Composite Electrode into a Poly(Methylmethacrylate) Substrate for Electrochemical Detection in Microchips. *Electrophoresis* **2013**, *34* (14), 2101–2106. <https://doi.org/10.1002/elps.201300055>.
- (28) Pumera, M.; Merkoçi, A.; Alegret, S. Microchip Capillary Electrophoresis-Electrochemistry with Rigid Graphite-Epoxy Composite Detector. *Electroanalysis* **2006**, *18* (2), 207–210. <https://doi.org/10.1002/elan.200503382>.
- (29) Chen, G.; Zhang, L.; Wang, J. Miniaturized Capillary Electrophoresis System with a Carbon Nanotube Microelectrode for Rapid Separation and Detection of Thiols. *Talanta* **2004**, *64* (4), 1018–1023. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.04.022>.
- (30) Sameenoi, Y.; Mensack, M. M.; Boonsong, K.; Ewing, R.; Dungchai, W.; Chailapakul, O.; Cropek, D. M.; Henry, C. S. Poly(Dimethylsiloxane) Cross-Linked Carbon Paste Electrodes for Microfluidic Electrochemical Sensing. *Analyst* **2011**, *136* (15), 3177–3184. <https://doi.org/10.1039/C1AN15335H>.
- (31) Deman, A.-L.; Brun, M.; Quatresous, M.; Chateaux, J.-F.; Frenne-Robin, M.; Haddour, N.; Semet, V.; Ferrigno, R. Characterization of C-PDMS Electrodes for Electrokinetic Applications in Microfluidic Systems. *J. Micromechanics Microengineering* **2011**, *21* (9), 095013. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/9/095013>.
- (32) Brun, M. Électrodes nanocomposites pour applications en microfluidique. phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- (33) Brun, M.; Chateaux, J.-F.; Deman, A.-L.; Pittet, P.; Ferrigno, R. Nanocomposite Carbon-PDMS Material for Chip-Based Electrochemical Detection. *Electroanalysis* **2011**, *23* (2), 321–324. <https://doi.org/10.1002/elan.201000321>.
- (34) Gai, H.; Li, Y.; Yeung, E. S. Optical Detection Systems on Microfluidic Chips. In *Microfluidics; Topics in Current Chemistry*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2011; pp 171–201. [https://doi.org/10.1007/128\\_2011\\_144](https://doi.org/10.1007/128_2011_144).
- (35) Feng, X.; Liu, B.-F.; Li, J.; Liu, X. Advances in Coupling Microfluidic Chips to Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **2015**, *34* (5), 535–557. <https://doi.org/10.1002/mas.21417>.
- (36) Nyholm, L. Electrochemical Techniques for Lab-on-a-Chip Applications. *Analyst* **2005**, *130* (5), 599–605. <https://doi.org/10.1039/B415004J>.
- (37) Matysik, F.-M. Advances in Amperometric and Conductometric Detection in Capillary and Chip-Based Electrophoresis. *Microchim. Acta* **2008**, *160* (1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0802-3>.
- (38) Microfluidic Chip Holder | MicruX <https://www.micrufluidic.com/en/microfluidic-solutions/microfluidic-platforms-/microfluidic-chip-holder/> (accessed Apr 16, 2019).
- (39) Nag, A.; Afasrimanesh, N.; Feng, S.; Mukhopadhyay, S. C. Strain Induced Graphite/PDMS Sensors for Biomedical Applications. *Sens. Actuators Phys.* **2018**, *271*, 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.01.044>.
- (40) Nag, A.; Alahi, M. E. E.; Feng, S.; Mukhopadhyay, S. C. IoT-Based Sensing System for Phosphate Detection Using Graphite/PDMS Sensors. *Sens. Actuators Phys.* **2019**, *286*, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.12.020>.
- (41) Prasad, L. O.; Pillai, S. S.; Sambandan, S. Micro-Strain and Temperature Sensors for Space Applications with Graphite-PDMS Composite. In *2019 IEEE International Conference on Flexible and Printable Sensors and Systems (FLEPS)*; 2019; pp 1–3. <https://doi.org/10.1109/FLEPS.2019.8792312>.
- (42) Shih, W.-P.; Tsao, L.-C.; Lee, C.-W.; Cheng, M.-Y.; Chang, C.; Yang, Y.-J.; Fan, K.-C. Flexible Temperature Sensor Array Based on a Graphite-Polydimethylsiloxane Composite. *Sensors* **2010**, *10* (4), 3597–3610. <https://doi.org/10.3390/s100403597>.
- (43) Quinsaat, J. E. Q.; Burda, I.; Krämer, R.; Häfliger, D.; Nüesch, F. A.; Dascalu, M.; Opris, D. M. Conductive Silicone Elastomers Electrodes Processable by Screen Printing. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49939-8>.
- (44) Unger, M. A.; Chou, H. P.; Thorsen, T.; Scherer, A.; Quake, S. R. Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography. *Science* **2000**, *288* (5463), 113–116.

- (45) Niu, X. Z.; Peng, S. L.; Liu, L. Y.; Wen, W. J.; Sheng, P. Characterizing and Patterning of PDMS-Based Conducting Composites. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (18), 2682–2686.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200602515>.
- (46) SU-8 2000 - MicroChem <http://microchem.com/Prod-SU82000.htm> (accessed May 9, 2019).
- (47) Miao, W.; Ding, Z.; Bard, A. Solution Viscosity Effects on the Heterogeneous Electron Transfer Kinetics of Ferrocenemethanol in Dimethyl Sulfoxide–Water Mixtures. *J. Phys. Chem. B - J PHYS CHEM B* **2002**, *106*. <https://doi.org/10.1021/jp013451u>.
- (48) Baur, J. E.; Wightman, R. M. Diffusion Coefficients Determined with Microelectrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, *305* (1), 73–81. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85203-2](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85203-2).
- (49) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2000.
- (50) Aoki, K.; Tokuda, K. Linear Sweep Voltammetry at Microband Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *237* (2), 163–170. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)85229-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85229-4).
- (51) Daniele, S.; Bragato, C. From Macroelectrodes to Microelectrodes: Theory and Electrode Properties. In *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors: Fundamentals*; Moretto, L. M., Kalcher, K., Eds.; Nanostructure Science and Technology; Springer New York: New York, NY, 2014; pp 373–401. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0676-5\\_15](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0676-5_15).
- (52) Isolated wireless potentiostat <https://www.pinnaclet.com/pinnacle-handheld-isolated-potentiostat.html> (accessed Apr 16, 2019).
- (53) Zarkadas, G. M.; Stergiou, A.; Papanastasiou, G. Influence of Citric Acid on the Silver Electrodeposition from Aqueous AgNO<sub>3</sub> Solutions. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (25), 5022–5031. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.081>.
- (54) Gira, M. J.; Tkacz, K. P.; Hampton, J. R. Physical and Electrochemical Area Determination of Electrodeposited Ni, Co, and NiCo Thin Films. *Nano Converg.* **2016**, *3* (1), 6. <https://doi.org/10.1186/s40580-016-0063-0>.

# **CHAPTER IV**

## **MICROFLUIDIC TOOLS FOR PRECIOUS METALS ANALYSIS AND DEPLETION**

# SOMMAIRE

---

<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>226</b>
<b>SYMBOLS AND ABBREVIATIONS .....</b>	<b>227</b>
ABBREVIATIONS.....	227
SYMBOLS.....	227
<b>LIST OF FIGURES.....</b>	<b>227</b>
<b>LIST OF TABLES .....</b>	<b>229</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>230</b>
<b>II. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CHLORO-COMPLEXES ON C/PDMS ELECTRODES .....</b>	<b>231</b>
II.1. MATERIALS AND METHODS.....	231
II.1.1.Reagent and solution.....	231
II.1.2. Electrochemistry .....	231
II.1.3. Flow rate.....	232
II.2. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION .....	232
II.2.1. Influence of electrode material.....	232
II.2.2. Influence of metal deposit on reduction potential of precious metals.....	234
II.2.3. Influence of flow rate on electrochemical behavior of precious metals .....	236
II.3. CONCLUSION.....	236
<b>III. ELECTROPHORESIS ON A CHIP .....</b>	<b>237</b>
III.1. MATERIALS AND METHODS .....	237
III.1.1. Reagents and solutions .....	237
III.1.2. Electrophoresis on Glass-NOA®-PDMS hybrid system and Micrux® .....	237
III.1.3. Preparation of real leach liquors .....	238
III.2. ELECTROPHORETIC SEPARATION OF PRECIOUS METALS ON MICROSYSTEMS.....	239
III.2.1. Proof of concept on commercial microchip .....	239
III.2.2. Preliminary analysis with real leach liquor samples.....	241
III.2.3. Quantitation using homemade microchips .....	243
III.3. CONCLUSION .....	248
<b>IV. DEPLETION FOR POSSIBLE RECOVERY OF STRATEGIC METALS .....</b>	<b>249</b>
IV.1. CONCEPT AND APPARATUS .....	249
IV.1.1. Concept.....	250
IV.1.2. Materials and method .....	251
IV.2. DEPLETION OF METALS FOR RECOVERY .....	253
IV.2.1. Proof of concept with FcMeOH .....	254
IV.2.2. Application to Pd and Au .....	258
IV.2.3. Limits of the method .....	263
IV.2.4. Perspectives .....	263
IV.3. CONCLUSION .....	263
<b>V. SUPPORTING INFORMATION .....</b>	<b>265</b>
V.1. BACKGROUND ELECTROLYTE COMPOSITION DETERMINATION .....	265
V.2. BGE AND SAMPLE NATURE EFFECT ON THE ELECTROCHEMICAL DETECTOR.....	265
V.3. DETERMINATION OF THE ELECTROOSMOTIC FLOW IN A CROSS-SHAPED SEC <sup>2</sup> TION .....	267

V.4. ELECTROPHORETIC MOBILITY CALCULATION.....	268
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>269</b>
<b>BIBLIOGRAPHY .....</b>	<b>270</b>

## SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

---

### Abbreviations

$\mu_{app}$	Apparent mobility	<b>HOPG</b>	Highly oriented pyrolytic graphite
$\mu_{eof}$	Electroosmotic mobility	<b>LOD</b>	Limit of detection
$\mu_{ep}$	electrophoretic mobility	<b>NaCl</b>	Sodium chloride
<b>Ag/AgCl</b>	Silver silver chloride	<b>NaOH</b>	Sodium hydroxide
<b>BGE</b>	Background electrolyte	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Nitrate ion
<b>CE</b>	Counter electrode	<b>PCBs</b>	Printed Circuit Boards
<b>C/PDMS</b>	Carbon-Polydimethylsiloxane composite	<b>PFPE</b>	Perfluoropolyether
<b>CV</b>	Cyclic voltammetry	<b>RE</b>	Reference electrode
<b>FcMeOH</b>	Ferrocene methanol	<b>Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup></b>	Ruthenium hexamine
<b>H<sup>+</sup></b>	Proton	<b>S / B</b>	Sample / Buffer
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	hydrogen Hydrogen peroxide	<b>SW / BW</b>	Sample waste / Buffer waste well
<b>HCl</b>	Hydrochloric acid	<b>S/N</b>	Signal to noise ratio
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Nitric acid	<b>SCE</b>	Saturated calomel electrode
		<b>WE</b>	Working electrode

### Symbols

<b>Ag</b>	Silver	<b>Pt</b>	Platinum
<b>Au</b>	Gold	<b>ΔE</b>	Potential difference
<b>Cl</b>	Chloride	<b><math>\epsilon_i</math></b>	Electric field in portion i
<b>Cu</b>	Copper	<b>E</b>	Potential for the electric field
<b>Pd</b>	Palladium		

## LIST OF FIGURES

---

Figure 1 – Picture (left) and scheme (right) of a single open-channel microchip for capture application .....	232
Figure 2 – CV of (a) 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl ,(b) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl and (c) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pt in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl on vitreous carbon electrode (dashed line) and on C/PDMS (straight line). .	233
Figure 3 – CV of (a) 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl on C/PDMS (straight line), on C/PDMS modified with Au/Pd (dashed line) and on C/PDMS modified with Pd/Au (dotted line).....	235

Figure 4 – CV of (a) 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl on C/PDMS in function of the flow rate (from 5 to 50 µL.min <sup>-1</sup> ).....	236
Figure 5 – Scheme and dimensions of homemade Glass-NOA® channels and of Micrux® commercial chip. ....	238
Figure 6 – (a) Waste grinded PCBs and (b) leach liquor obtained after process (i).....	239
Figure 7 –Electrophoretic separation of 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pt in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl, 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl and 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl by the “gated” injection mode on a commercial Micrux® Microchip. (a) electropherograms of each metal analyzed separately, in the BGE consisting of 1 mmol.L <sup>-1</sup> HCl doped with x mmol.L <sup>-1</sup> NaCl (x = 25, 50 or 100 mmol.L <sup>-1</sup> ) (b) scheme of the injection mode and (c) electrophoretic mobility in function of the NaCl concentration.....	240
Figure 8 – Separation of real samples by the “gated” injection mode on a commercial Micrux® Microchip.	242
Figure 9 – Analysis of 10 mmol.L <sup>-1</sup> Cu(+II) in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl (straight line) and 10 mmol.L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl (dashed line) on a commercial Micrux® Microchip.....	243
Figure 10 – Electrophoretic injection of (a) 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl by “Gated” injection (straight line) and “Continuous” injection (dashed line) .....	245
Figure 11 – Electrophoretic injection of 0,25 mmol.L <sup>-1</sup> Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl by “Gated” injection. ....	245
Figure 12 – Electrophoretic injection of 0,5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl diluted 2 times in the BGE by “Gated” injection.....	246
Figure 13 – Electrophoretic separation of 0.25 mmol.L <sup>-1</sup> Ru in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl with the “pinched” injection mode in homemade microchips.....	247
Figure 14 – Electrophoretic separation of Pd 1 mmol.L <sup>-1</sup> in HCl 0.1 mol.L <sup>-1</sup> (straight line), Au 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> in HCl 0.14 mol.L <sup>-1</sup> (dashed line) and HCl 0.1 mol.L <sup>-1</sup> (dotted line).....	248
Figure 15 – Scheme of the experimental microfluidic setup used for depletion. Adapted from [19]. .....	250
Figure 16 – Scheme presenting the chip for simultaneous and selective depletion of metals for their further recycling .....	251
Figure 17 – (a) Channel dimensions and electrodes geometry for the depletion and (b) picture of the C/PDMS electrodes .....	252
Figure 18 – CV of 0.2 mmol.L <sup>-1</sup> FcMeOH in 0.2 mol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer on (a) WE <sub>DEP</sub> or (b) WE <sub>det</sub> , in static (straight line) or under 5000 nL.min <sup>-1</sup> flow rate (dashed line) .....	254
Figure 19 – Concentration level of FcMeOH in the microchannel in function of the activation / deactivation of WE <sub>DEP</sub> . ....	255
Figure 20 – (a) CA of 0.2 mmol.L <sup>-1</sup> FcMeOH in 0.2 mol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer on WE <sub>det</sub> , under 1000 nL.min <sup>-1</sup> flow rate without (straight line, WE <sub>DEP</sub> deactivated) or with (dashed line, WE <sub>DEP</sub> with same potential as WE <sub>det</sub> ) activation of the depletion and (b) Experimental depletion yield efficiency of FcMeOH (cross points) and theoretical depletion yield for WE <sub>DEP</sub> = 500 µm (straight line) and for WE <sub>DEP</sub> = 125 µm (dotted line) in function of the flow rate .....	256

Figure 21 – CA of 0.2 mmol.L <sup>-1</sup> FcMeOH in 0.2 mol.L <sup>-1</sup> phosphate buffer under 1000 nL.min <sup>-1</sup> flow rate on WE <sub>det</sub> (straight line) and on WE <sub>DEP</sub> (dashed line) with successive activation and deactivation of the depletion	257
Figure 22 – CV of (a) 0.5 mmol.L <sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L <sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl under static (straight line) and hydrodynamic (1 µL.min <sup>-1</sup> , dotted line) condition on WE <sub>DEP</sub> .....	258
Figure 23 – Scheme of reduction and oxidation charge generated on the electrodes in function of the activation / deactivation of WE <sub>DEP</sub> .....	259
Figure 24 – (a) CA of 1 mmol.L <sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl on WE <sub>det</sub> under 1000 nL.min <sup>-1</sup> flow rate with WE <sub>DEP</sub> activated in function of reduction potential X and (b) oxidation charge corresponding to the third step measured on WE <sub>det</sub> with activation of WE <sub>DEP</sub> in function of the reduction potential .....	260
Figure 25 – Ratio of the charge of the oxidation step (third step) on WE <sub>det</sub> with WE <sub>DEP</sub> activated on the charge of the oxidation step on WE <sub>det</sub> without WE <sub>DEP</sub> activated obtained in CA experiment in function of the flow rate applied through the microchannel.....	261
Figure 26 – Capture yield efficiency of Au and Pd from acidic solution in function of their concentration for constant flow rate of 1000 nL.min <sup>-1</sup> .....	262
Figure 27 – Proposed scheme for the coupling of capture for preconcentration and electrophoresis for separation of metals coupled with amperometric detection.....	264
Figure 28 – CVs of 0.1 mol.L <sup>-1</sup> HCl on C/PDMS microelectrode in microchannel before and after 30 min exposure to the acid .....	266
Figure 29 - CVs of (a) BGE and (b) 5 mmol.L <sup>-1</sup> Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> in BGE on C/PDMS microelectrode in microchannel before and after exposure to the BGE .....	267

## LIST OF TABLES

---

Table 19 – Reduction and oxidation potential of precious metals on different substrates – datas from Figure 94.....	235
Table 20 - Metals concentration in waste PCBs grinded to 750 µm. Adapted from [12].....	241
Table 21 - Causes and explanation of the differences between simulated and experimental depletion/capture yield efficiency.....	263

## I. INTRODUCTION

---

Real-time monitoring of the efficiency of an industrial process is of importance as it helps to prevent possible deviations and predict whether the process is optimal. Concerning the printed circuit boards (PCBs) recycling, knowing the concentration of metals leached in function of time is essential to estimate the global amount of metals that can be recycled, and thus to adapt the amount of chemicals required to recover them – for economic and environmental purposes. The microfluidic format can be adapted for this diagnostic since it is portable and can integrate separation and detection steps. Microfluidic tools to recover metals are also conceivable, since microreactors can be used at industrial scale as it has been mentioned in Chapter I.

In this context, we aimed at employing the previously developed microelectrodes for two applications. First, the microelectrode can be designed as an amperometric detector for electrophoretic separation in microfluidic format. This coupling will be performed to quantify metals under their chlorocomplex forms since capillary electrophoresis methodology has already demonstrated its performance for their separation using a classical UV detector. Secondly, the microelectrode can be used as a conductive substrate where the metals can be electrodeposited directly under their metallic form, such as to deplete all the metals contained in leach liquors. The integration of microelectrodes in a microchannel with specific geometry was therefore designed in order to collect the precious metals at trace levels. This device can also be used to preconcentrate mix metals on a microelectrode by inducing their electroreduction, followed by electrooxidation to release the metals for further quantitative analysis. Such a preconcentration step can be performed before the electrophoretic separation of the metals, that will then be detected on another electrode set-up for quantification.

In this chapter, an electrochemical study of the chlorocomplexes on homemade microelectrodes is first presented in order to evidence that carbon-polydimethylsiloxane (C/PDMS) electrode allows for the analysis and deposition of precious metals from highly concentrated acidic media. The influence of the electrode surface, the hydrodynamic flow rate in the microchannel and the depletion time on the electrochemical properties of precious metals and their deposition on the C/PDMS electrodes has been also investigated to predict the behavior and better control of such microelectrodes. Secondly, we present one of the first electrophoretic separation of precious metals in artificial and real leach liquors performed on a commercial microchip as well as on the homemade one. The limitations of the method and of the design are also discussed for such a peculiar medium, as well as the effect of the electrolyte on the electrochemical properties of the detector. Thirdly, the recovery of precious metals from an artificial leach liquor is presented through the electroreduction under a hydrodynamic flow in a microchannel with optimized dimensions and under specific conditions (media, velocity, etc...). The use of this tool as a preliminary preconcentration step for electrophoresis in a microchannel is also discussed. Perspectives on the use of this tool are also proposed concerning the applicability of microfluidic technology with the current PCBs leaching processes.

## II. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CHLORO-COMPLEXES ON C/PDMS ELECTRODES

---

In order to use composite microelectrodes for both applications, it is important to have a better knowledge of the electrochemical behavior of the metals. The analysis of the chloro-complexes was performed on different substrates. The influence of flow rate in the microchannel and of the presence of a metal deposit is discussed.

### II.1. Materials and methods

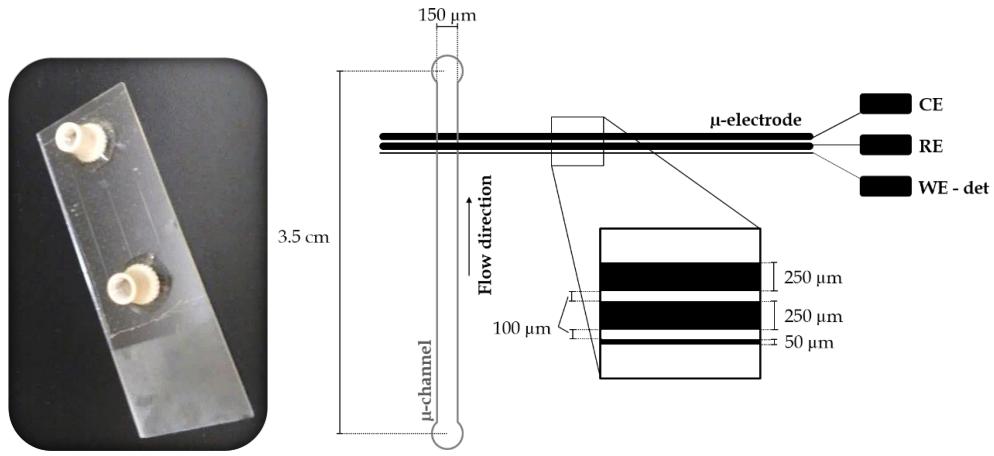
#### II.1.1. Reagent and solution

The artificial leach liquors were made by dilution in Ultrapure water of appropriate amounts of standard solutions of Gold Standard for ICP TraceCERT® 1000 mg/L (Au, 5% hydrochloric acid HCl, Sigma-Aldrich co. LCC., Germany), Palladium Standard for ICP TraceCERT® 10000 mg/L and Platinum Standard for ICP TraceCERT® 10000 mg/L (Pd/Pt 10% HCl with nitric acid HNO<sub>3</sub> traces, Sigma-Aldrich co. LCC., Germany) with HCl 1 mol/L (made from HCl for analysis 37%. Acros Organics, Belgium).

#### II.1.2. Electrochemistry

Cyclic voltammetry (CV) was performed with a PG580R potentiostat-galvanostat (Uniscan instrument). CVs on glassy carbon were acquired in a 3-electrodes cell with a working electrode (WE) made of glassy carbon (OrigATip - Glassy Carbon (GC) Tip 3 mm diameter, Origalys, France), a reference electrode (RE) of Saturated Calomel Electrode (SCE, Radiometer Analytical) and a counter electrode (CE) made of a Pt wire immersed in 10 mL of sample. CV on C/PDMS were acquired with a 3-electrode setup as developed in Chapter III, with WE 50 µm band width, RE 250 µm band width and CE 250 µm band width. The electrode was sealed perpendicularly to a single glass-NOA® microchannel of 3.5 cm length, 150 µm width and 40 µm height, fabricated as described in Chapter III (Figure 1).

The modification of C/PDMS electrodes with metal deposit was obtained by applying a constant potential to the WE in microchannel filled with the corresponding metal solution. For Au deposit, the applied potential was 0.34 V/C/PDMS for 30 minutes in a 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl solution containing 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au. The total charge generated by the reduction was estimated to 2.5.10<sup>-6</sup> C, which corresponds to a theoretical Au thickness of around 12 nm. For Pd deposit, the applied potential was -0.22 V/C/PDMS for 10 minutes with a solution of 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl. The total charge generated by the reduction was estimated to 134.10<sup>-6</sup> C, which corresponds to a theoretical Pd thickness of around 820 nm. As it will be presented, the modification of C/PDMS electrodes with Pt is not feasible since Pt cannot be deposited by electroreduction in the considered medium and at accessible potential range.



*Figure 1 – Picture (left) and scheme (right) of a single open-channel microchip for capture application*

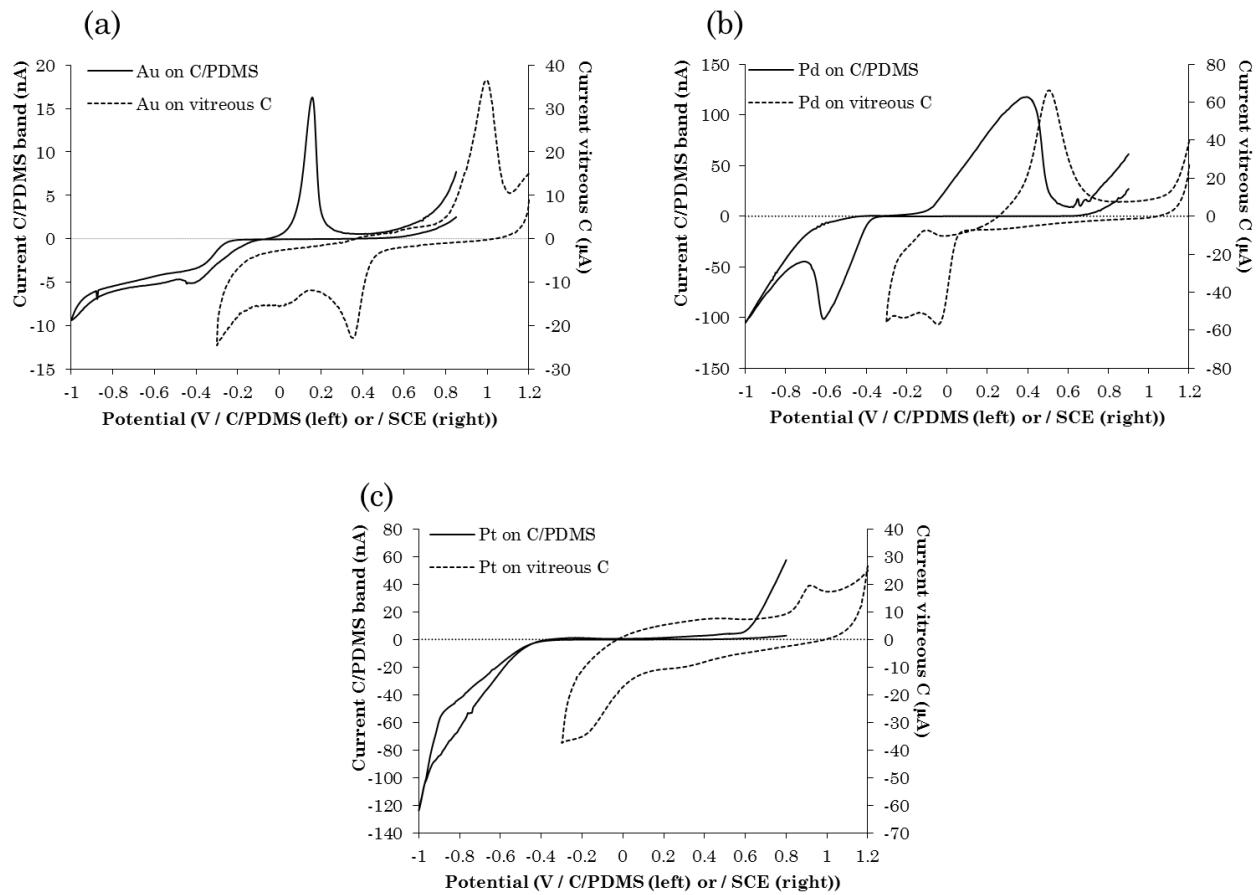
### II.1.3. Flow rate

Since our microsystem is dismountable, the use of a positive pressure to generate a flow in the microchannel is not recommended: it can lead to leakages and unsticking of the substrate. Negative pressure was thus preferred to avoid such an inconvenience. A pressure and a flow controller (MFC<sup>TM</sup>-EZ and flow rate sensor S/M, Fluigent, France) were used to ensure a constant flow rate during analysis, for values ranging from 1 to 50  $\mu\text{L min}^{-1}$ . The connection with the microchannel was insured using a NanoPort assembly headless (10-32 Coned, for 1/16" OD, Chipshop, Germany) glued on top of glass holes with epoxy glue.

## II.2. Electrochemical characterization

### II.2.1. Influence of electrode material

A comparison of the electrochemical activity of choro-complexes has been performed for different substrates: a classical three electrodes cell with glassy carbon as working electrode (as used in Chapter II for speciation study) and C/PDMS microelectrode band in a 3-electrodes setup. The electrochemical behaviors of Au, Pd and Pt are shown and compared in Figure 2.



**Figure 2 – CV of (a) 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl , (b) 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl and (c) 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pt in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl on vitreous carbon electrode (dashed line) and on C/PDMS (straight line). Analytical conditions: GC = CV from 1.2 to -0.3 to 1.2 V/SCE, 100 mV.s<sup>-1</sup>. C/PDMS = CV from 0.8 to -1.0 to 0.8 V/C/PDMS, 25 mV.s<sup>-1</sup>**

Similarities can be noted between both tested carbon-based WE: both Pd and Au can be reduced into their metallic form, as shown by the presence of an oxidation peak corresponding to anodic metal stripping on the backward scan. Pt can be reduced on both, but as it was demonstrated in Chapter II, cannot be deposited onto carbon substrate. The use of C/PDMS electrode doesn't lead to a deposition of Pt since no oxidation peak is visible in the potential range of study, as it should be hard to discriminate from the solvent reduction signal (see in III.2.2.). Finally, the difference in potential between reduction and oxidation ( $\Delta E$ ) for Pd and Au can be calculated. For Au,  $\Delta E$  is similar between both substrates (0.65 V). For Pd, these values strongly fluctuate (from 0.45 V/SCE on vitreous C to 1.01 V/C/PDMS on C/PDMS). This can be attributed to the fact that Pd deposition leads to the formation of a Pd film which catalyzes proton reduction as presented in Chapter II. On C/PDMS, the distinction between both reactions remains difficult. Moreover, the nucleation mechanism for the formation of Pd deposit may be different from one substrate to another, especially since the C/PDMS composite is partially insulating. It is known in the literature that the electrode material has an impact on the

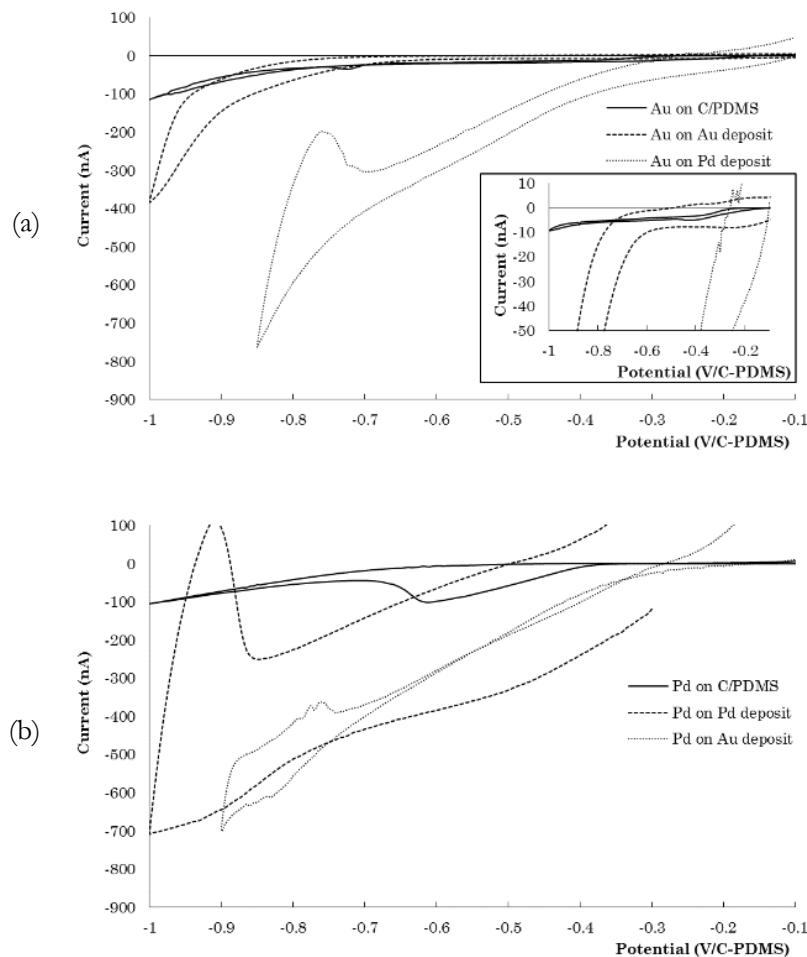
electrochemical behavior of a species, notably on the reversibility of a reaction<sup>1-3</sup>. The electrodeposition process is therefore highly dependent on the electrode material, as suggested here: Pd deposition through its reduction is more difficult on composite electrode. It has been shown that Pd deposition process on platinum electrode occurs according to subsequent adsorption, ion transfer and nucleation of the metal deposit<sup>4</sup>. This mechanism will be impacted by the electrode material, thus leading to a change in behavior.

### **II.2.2. Influence of metal deposit on reduction potential of precious metals**

Since the reduction of Pd and Au leads to their deposition on the electrode, the conductive surface is modified, and this might affect the electrochemistry of these cations when flowed on a large time scale. For the purpose of large volumes of metals to be depleted, it is therefore important to characterize the metal-coated electrode so as to better control and optimize this process.

The CVs of Au and Pd chloro-complex on C/PDMS and the metal-coated electrode are represented in Figure 3. The reduction potential for the deposition of Au (Figure 3-a) is shifted to a more positive value when a metal deposit is present (from -0.48 V on C/PDMS to -0.22 and -0.1 V on Au and Pd deposit, respectively). The same observation is done with Pd (Figure 3-b, from -0.61 V on C/PDMS to <-0.3 and -0.2 V on Au and Pd deposit respectively). According to the literature, Pd and Au deposits appear after growth of nanoparticles on carbon based surfaces<sup>5-7</sup>. The nature of each deposit obtained by reduction from HCl solution has been characterized on carbon substrates such as glassy carbon, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) or screen-printed electrodes, showing that the size and distribution of nanoparticles depend on the electroreduction procedure, but also on the metal concentration<sup>7</sup>. It is presented as an instantaneous nucleation and growth for Pd on HOPG with diffusion control; while Au deposit has been described as homogeneous nanoparticle films (with low size dispersion). These deposits lead to higher active surface than the original C/PDMS electrode, but also to different conductivity. It can explain the higher intensity for reduction of metallic species on Pd and Au films, but also the more positive potential value required to perform the electroreduction process compared to carbon-based material.

Moreover, the presence of a metallic film is responsible for the catalysis of a secondary reaction, already mentioned in Chapter II: the proton reduction. This is particularly strong on Pd deposit, and it is proved by the presence of an oxidation signal on CV of Au and Pd on Pd-modified C/PDMS electrode (around -0.9 V/C/PDMS). The proton reduction thus increases the reduction signal on the CV, superposed with the reduction of the metal which occurs at the same potential.



**Figure 3 – CV of (a) 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl on C/PDMS (straight line), on C/PDMS modified with Au/Pd (dashed line) and on C/PDMS modified with Pd/Au (dotted line). Analytical conditions: CV from -0.1 to -1 to 0.1 V/C/PDMS, 25 mV.s<sup>-1</sup>.**

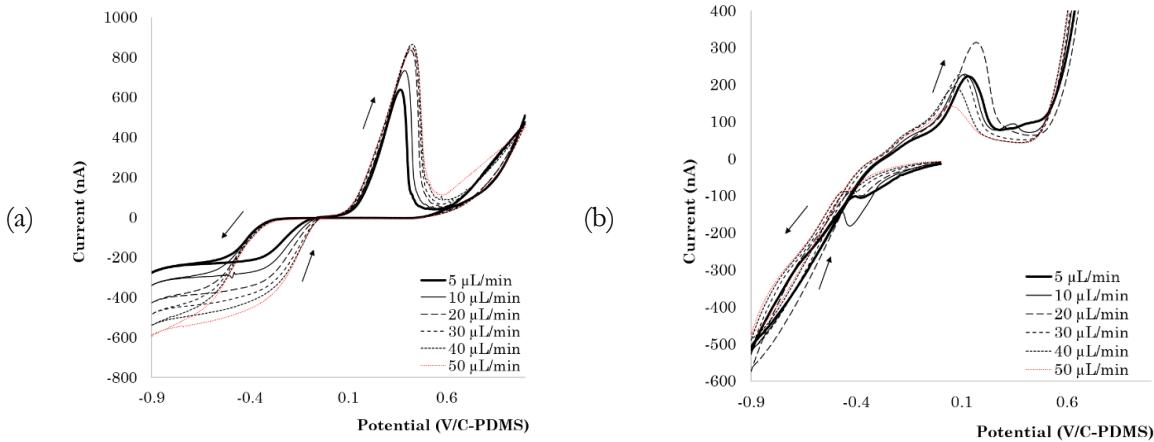
Table 19 summarizes the notable oxidation and reduction potential of chlorocomplexes on C/PDMS and glassy carbon materials.

**Table 1 – Reduction and oxidation potential of precious metals on different substrates – datas from Figure 2**

Metal	Conditions ([metal] mmol.L <sup>-1</sup> / [HCl] mol.L <sup>-1</sup> )	E <sub>red</sub> on GC (V/SCE)	E <sub>ox</sub> on GC (V/SCE)	E <sub>red</sub> on C/PDMS (V/C/PDMS)	E <sub>ox</sub> on C/PDMS (V/C/PDMS)	E <sub>red</sub> on Au modified C/PDMS (V/C/PDMS)	E <sub>red</sub> on Pd modified C/PDMS (V/C/PDMS)
<b>Au</b>	0.5 / 0.14	0.35	1.00	-0.48	0.16	< -0.4	< -0.3
<b>Pd</b>	1 / 0.1	0.09	0.54	-0.61	0.40	< -0.5	< -0.3
<b>Pt</b>	1 / 0.1	< -0.05	0.93	< -0.42	-	-	-

### II.2.3. Influence of flow rate on electrochemical behavior of precious metals

The 3-electrodes setup developed in the previous chapter has been used in a microchannel to check the influence of the flow generated by hydrodynamic pressure on the voltammetric behavior of chlorocomplexes. The CV of each species has been performed in static and under hydrodynamic flow for different velocities. Results are shown for both Au and Pd metals in Figure 4.



**Figure 4 – CV of (a) 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl on C/PDMS in function of the flow rate (from 5 to 50 µL.min<sup>-1</sup>). Analytical conditions: CV from 0.1 to -1 to 1 V/C/PDMS, 25 mV.s<sup>-1</sup>.**

For Au, a strong dependence of the plateau current value for the reduction with the flow rate is evidenced. The higher the flow rate, the higher the oxidation peak, meaning that Au is deposited in higher quantity. For Pd, this behavior is not observed since the reduction intensity is constant with the increase in flow rate. It is difficult to distinguish the signal of Pd reduction from the proton reduction (< -0.4V/C/PDMS), especially since the last one is catalyzed by the presence of Pd film deposit.

### II.3. Conclusion

It can be concluded that the electrochemical behavior of Au and Pd is similar between classical GC and C/PDMS electrodes: they can be deposited, even if Pd seems to present an irreversible electrochemical behavior when using the composite electrode. Also, the presence of a metallic film helps the deposition process by shifting the reduction potential of each metal towards more positive values on both Au- and Pd- modified C/PDMS electrodes, with higher current generated on modified substrate (summarized in II.2.2.). The overlapping of the reduction potential of Pd and Au on C/PDMS electrode limits the selectivity of their recovery on the substrate by electroreduction. If flow rates in microchannel show a strong influence on Au deposition, it is not proved for Pd since multiple phenomena occur during its reduction (since Pd film catalyzes the reduction of H<sup>+</sup>). The increase of the reduction current on modified electrode can be attributed either to the reduction of H<sup>+</sup> and also to an increase of the active surface of the material, since metal deposit are conductive,

and their reduction occurs by nucleation on active sites.

### III. ELECTROPHORESIS ON A CHIP

---

As mentioned in the state of the art, microfluidic can be used as a promising tool for electrophoretic separations: microchips can be used for the separation of ions under an electric field and coupling with amperometric detection. It has been demonstrated in Chapter III the coupling between both methods on a cross-shaped microsystem for the detection of  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , with a focus on the impact of the electric field for the separation on the detection. An injection method (the “gated” mode injection) has been used and the robustness has been shown. We propose here to use this analytical tool for the analysis of precious metals, with a comparison with a commercial microchip.

#### III.1. Materials and methods

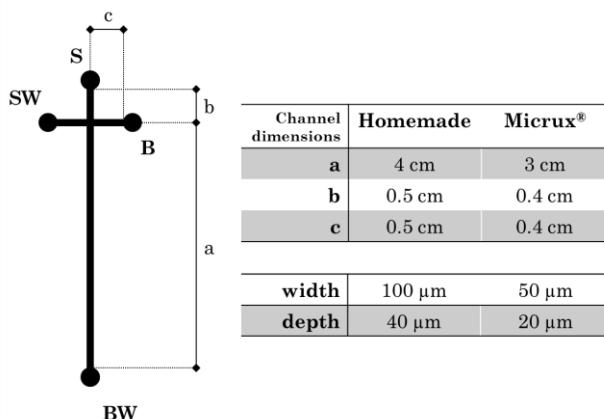
##### III.1.1. Reagents and solutions

The artificial leach liquors were made as described in II.1. Background electrolyte (BGE) for the separation was prepared by dilution of appropriate amounts of sodium chloride ( $\text{NaCl}$ , BioXtra,  $\geq 99.5\%$ ) and HCl (37%, Acros Organics) in Ultrapure water. A solution of ruthenium hexaamine chloride (noted as  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , 98%, Sigma Aldrich) was prepared in the BGE or in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl. Copper (II) chloride dihydrate ( $\text{CuCl}_2$ , Prolabo) and sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich) were diluted in appropriate amounts of HCl and water.

##### III.1.2. Electrophoresis on Glass-NOA®-PDMS hybrid system and Micrux®

The electrophoretic separation was performed with an hybrid Glass-NOA® microchannel whose dimensions are described in Figure 5 and fabricated according to the procedure described in Chapter III. The channel was cleaned with an adhesive tape and a brush to remove dusts. The integrated C/PDMS electrode band was 30  $\mu\text{m}$  width in in-channel configuration (near the BW well) and was used as a WE coupled with a silver/silver chloride (Ag/AgCl) wire as RE/CE immersed in the BW well. The electric field was applied with an ER430 high voltage sequencer (eDAQ, Australia) by immersing Pt wire electrodes in the four wells, and the detection was insured with an isolated wireless potentiostat Model 9051 (Pinnacle, USA). “Gated” and “pinched” injection modes and detection parameters for precious metal analysis are indicated in each figure legend for homemade chip applications. The electrophoretic separation was also performed with a commercial Micrux® microchip whose dimensions are described in Figure 5, with the same setup. The integrated Pt electrode band in commercial chips was 50  $\mu\text{m}$  width in end-channel configuration (20  $\mu\text{m}$  way from the separation channel), used as WE coupled with an Ag/AgCl wire as RE/CE immersed in the BW of the separation channel. The “gated” injection mode for precious metal was as follows: Loading 100 s S/B = Ground, BW = +400 V,

SW = +300 V; Injection 5 s S = Ground, B = Floated, BW = + 800V, SW = +150 V, with detection set at -0,3 V.



**Figure 5 – Scheme and dimensions of homemade Glass-NOA® channels and of Micrux® commercial chip.**

### III.1.3. Preparation of real leach liquors

The PCBs were provided by the Chaire Mines Urbaines and were made of a large diversity of electrical and electronic devices. The grinding procedure ensures a granulometry of around 750 µm. The leaching of waste PCBs was performed according to the three different procedures<sup>1</sup>:

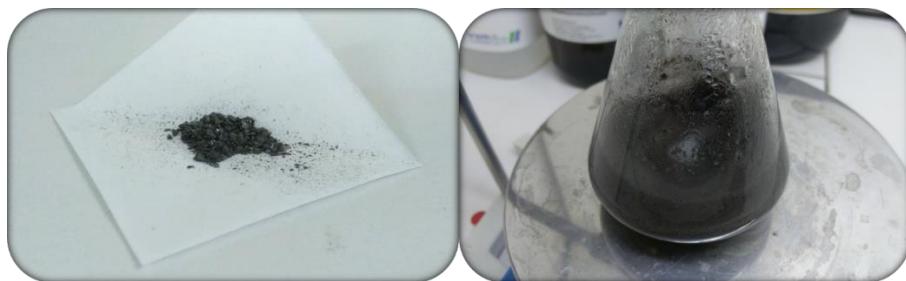
(i) inspired by Quinet et al.<sup>8</sup>: The grinded PCBs (5 g) were immersed in a 15 mL solution containing 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl and 100.5 mg hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The solution was stirred with a magnetic rod for 24h and maintained at 20°C prior to centrifugation. The supernatant was diluted in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (2 or 10 times) and filtered with a 0.20 µm PFPE filter. The solutions obtained were used directly for the electrophoretic analysis on commercial microchip (see Figure 6).

(ii) The PCBs (5 g) were pretreated with 5 mol.L<sup>-1</sup> sodium hydroxide (NaOH) (15 mL) for 16 h under stirring at 20°C to remove chemical coatings of PCBs<sup>9</sup>. After this pretreatment, the residues were filtered, cleaned with water and isopropanol before evaporation at 80°C for 1 h for dryness. The residues were then treated as described in (i) prior to analysis. According to the literature<sup>9</sup>, the use of NaOH as washing agent doesn't affect the precious metals from PCBs, but can leach Al in important quantities, which acts as a prepurification step. The leach liquor obtained by this procedure is different than without NaOH pretreatment, with a strong clear brown coloration instead of black.

(iii) The PCBs (5 g) were treated with aqua regia (1 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and 3 mol.L<sup>-1</sup> HCl, 15 mL) for 16

<sup>1</sup> Leach liquor made of Aqua regia and HCl directly from PCBs (not treated by NaOH) gave viscous solutions hard to recover, thus requiring a centrifugation step. For the PCBs beforehand treated with NaOH, the leach liquor made of HCl is less viscous, leading to a better recovery of the solution itself. Centrifugation is still recommended to avoid particles in suspension.

h under stirring prior to centrifugation. The supernatant (mass  $m_1$ ) was evaporated and recovered in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (mass 5.m<sub>1</sub>) prior to centrifugation. The supernatant was filtered with a 0.20 µm PFPE filter. The solutions obtained were used directly for the electrophoretic separation on commercial microchips.



**Figure 6 – (a) Waste grinded PCBs and (b) leach liquor obtained after process (i)**

### III.2. Electrophoretic separation of precious metals on microsystems

The quantitation of the precious metals was developed thanks to their electrophoretic separation under an electric field firstly within a commercial microfluidic device. Secondly, a homemade cross-shaped section device, as described in Chapter III for the analysis of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, was employed to separate and detect Pt, Pd and Au as chlorocomplexes and compared to commercial microchips since it allows for possible geometric modification, in-channel detection mode and reusable electrodes for amperometric detection.

BGE electrolyte composition for the separation has been chosen similarly to what has been performed by capillary electrophoresis and fixed in acidic media composed of 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl. The influence of the BGE and of the leach liquor media has also been shown on C/PDMS composite, exposing the possible analysis of Pd and Au but limiting the detection of Pt. The electroosmotic flow has been determined as much as the calculation for the electrophoretic mobility of the different compounds by use of Kirchhoff's law, adapted to cross-shape microsystem.

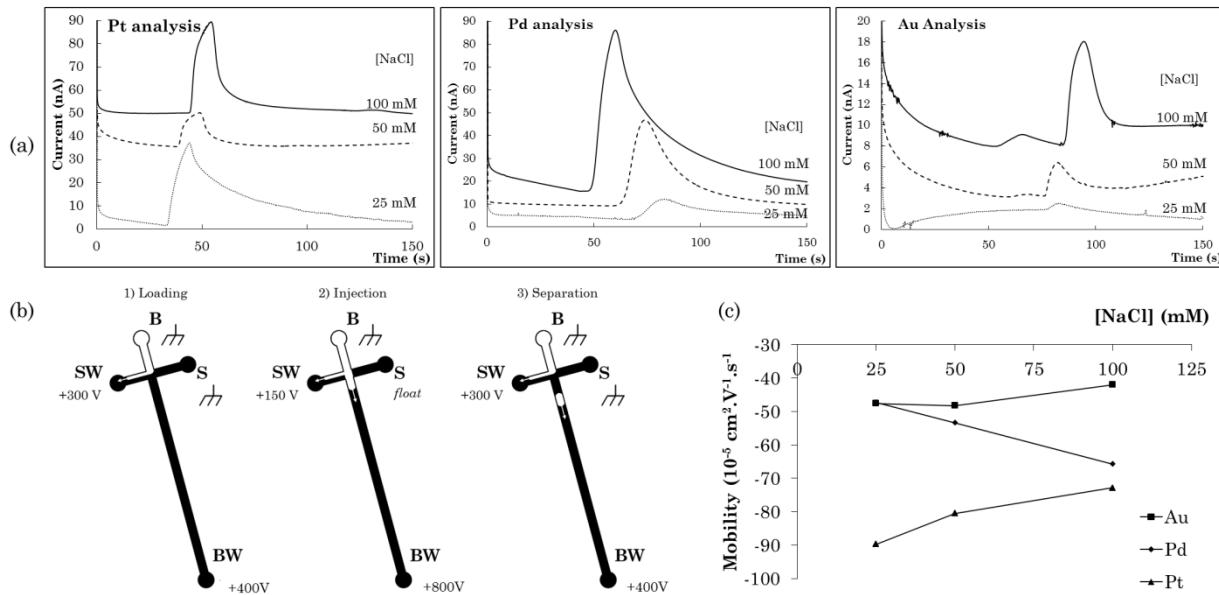
These are shown as additional datas (see V. Supporting information).

#### III.2.1. Proof of concept on commercial microchip

A commercial microchip with a cross-shaped geometry and an integrated Pt electrode was used for the separation and detection of precious metals (for more details, see III.1.). It was shown by CV that Pt ion can be detected thanks to a wider reduction potential range than with C/PDMS electrodes. The injection parameters have been optimized for the “gated” mode and results for Pt, Pd and Au are presented in Figure 7, with particular interest in NaCl concentration in the BGE.

The three considered species can be detected by this method, with an electrophoretic mobility of -80.6 ± 1.8, -53.3 ± 2.9 and -48.3 ± 1.2 .10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> for Pt, Pd and Au, respectively, in a BGE composed of

$1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl and  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaCl. The separation of Au and Pd is not well resolved ( $\varepsilon_{BW} = -286\text{V}$ ) for a BGE with  $[\text{NaCl}] \leq 25 \text{ mmol.L}^{-1}$ , while the separation of Pd and Pt is not well resolved for a BGE with  $[\text{NaCl}] \geq 100 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Moreover, for Pd analysis, a baseline shift after detection is observed, which can be attributed to the metal deposit on the electrode, catalyzing the proton reduction. Since the medium is acidic (BGE composed of  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl), an increase in the reduction signal was expected after such a deposition. This behavior was already proved on C/PDMS electrode in II.2.2, where Pd deposit increases the reduction signal for lower potential value, attributed to this reaction.



**Figure 7 –Electrophoretic separation of  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  Pt in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl,  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  Pd in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl and  $0.5 \text{ mmol.L}^{-1}$  Au in  $0.14 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl by the “gated” injection mode on a commercial Micrux® Microchip. (a) electropherograms of each metal analyzed separately, in the BGE consisting of  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl doped with  $x \text{ mmol.L}^{-1}$  NaCl ( $x = 25, 50$  or  $100 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) (b) scheme of the injection mode and (c) electrophoretic mobility in function of the NaCl concentration. Other experimental conditions: separation voltage:  $E_{BW} = +268 \text{ V}$ ; detection potential  $-0.1 \text{ V/Ag/AgCl}$ .**

For all metallic cations, both electrophoretic mobility and peak intensity could be impacted by complexation and stacking effects. Indeed, as the concentration of  $\text{Cl}^-$  increases with the NaCl concentration in the BGE, a modification in the major complex form can occur, which can lead to a modification in electrophoretic mobility and peak intensity. Also, the BGE ionic strength is higher than the one of the sample, leading to a higher electric field in the sample zone. Therefore a preconcentration phenomenon, named “stacking effect”, due to the difference in electric field in both zones (sample and BGE) could occur, modifying both parameters.

The electrophoretic mobility of each species varies with [NaCl] in the BGE. For Pd, the absolute electrophoretic mobility increases with [NaCl], as previously observed in chapter II by capillary electrophoresis. This was attributed to the  $\text{Pd}^{+2}$  ion in equilibrium between two forms in solution:  $\text{PdCl}_4^{2-}$  and  $\text{PdCl}_5^-$ . The

first one is favored in the presence of high amounts of Cl<sup>-</sup> in the BGE. When [Cl<sup>-</sup>] decreases, the equilibrium is favorable to the formation of PdCl<sub>5</sub><sup>-</sup> whose absolute electrophoretic mobility is less important than PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> since the global charge of the complex is lower.

On the contrary, the absolute electrophoretic mobilities of Au and Pt decrease. Speciation study in Chapter II has not evidenced a change of speciation of Pt and Au in these conditions. Classical capillary electrophoresis experiments didn't show any dependence of the electrophoretic mobility with [Cl<sup>-</sup>]. Nonetheless, a difference in composition between the sample and the BGE can lead to stacking effect due to change in electric field value, linked to the ionic strength of the media. A possible concentration of the analyte by stacking effect can be responsible for shorter analysis time, and thus to a change in electrophoretic mobility. Moreover, the peak intensity for Au and Pd increases with [Cl<sup>-</sup>] in the BGE, in good agreement with what was observed with classical capillary electrophoresis.

An estimated limit of detection (LOD) of 2.0, 1.7 and 19.3 μmol.L<sup>-1</sup> (signal to noise ratio S/N > 3) can be calculated for Pt, Pd and Au respectively, which corresponds to a concentration of 0.4, 0.2 and 3.8 mg.L<sup>-1</sup>. These concentrations are sufficient for their potential detection in real leach liquors, since expected values larger than 10 mg/L are expected in classical leaching treatments (for Pd and Au only, Pt being usually present in lower proportions).

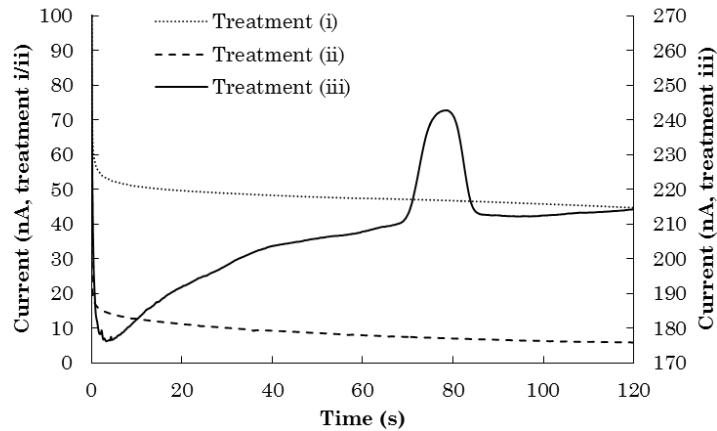
### III.2.2. Preliminary analysis with real leach liquor samples

Real samples have been analyzed with commercial Micrux® microchips. Crushed PCBs (<750 μm size) were characterized by complete leaching in aqua regia for 2h. The leach liquor was analyzed by both flame atomic absorption spectrometry for common metal analysis (Fe, Cu, Zn...), and by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) for other species: Au is present at 44 mg.kg<sup>-1</sup>, Pd at 25 mg.kg<sup>-1</sup> and Pt at traces amount (0.59 mg.kg<sup>-1</sup>). Table 20 presents the characterization of such sample provided by Hubau et al<sup>12</sup>

**Table 2 - Metals concentration in waste PCBs grinded to 750 μm. Adapted from [12]**

Metal	Concentration (% mass.)	Metal	Concentration (mg.kg <sup>-1</sup> )
Cu	14.58%	Cr	842
Fe	12.23%	Co	358
Al	6.04%	Ag	209
Zn	1.67%	Mo	152
Sn	1.67%	In	100
Pb	1.17%	Au	44
Mn	0.61%	Pd	25
Ni	0.34%	V	22
Sb	0.20%	W	15
Mg	0.14%	Ga	12
		Ta	7.5
		Ge	0.75
		Pt	0.59

In the considered leaching conditions described in III.1, Au and Pd can be estimated at a final concentration of (i)/(ii) 14.7 and 8.4 mg/L, and (iii) around 2.9 and 1.6 mg/L respectively for a leaching efficiency of 100%, which is higher than the LOD. They should be therefore observable in the optimized analytical conditions. The injection and separation of the leach liquors have been performed in BGE of different NaCl concentrations (Figure 8).



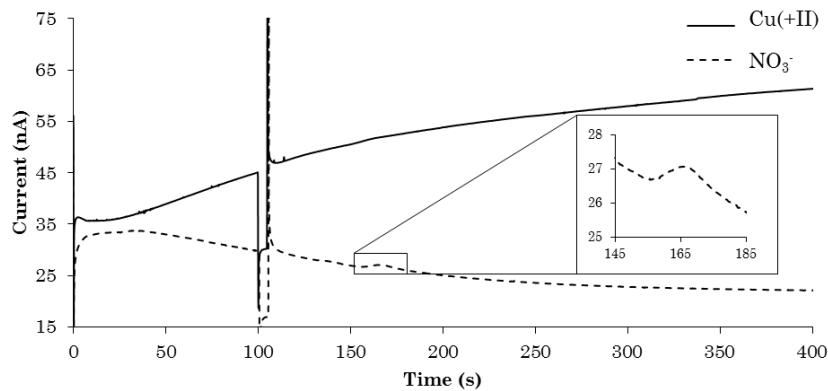
**Figure 8 – Separation of real samples by the “gated” injection mode on a commercial Micrux® Microchip.** Treatment (i) PCBs leached directly with HCl, (ii) PCBs leached with HCl after pretreatment with NaOH, (iii) PCBs leached directly with aqua regia. The sample from treatment (iii) is diluted 2 times in the BGE prior to analysis to decrease its ionic strength. Other experimental conditions as described in Figure 7, in BGE 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl.

In the case of treatments (i) and (iii), the high value of the baseline (higher reduction) can be attributed to the presence of species which are not identified exactly and also to species that are removed by the NaOH pretreatment (treatment ii). Moreover, no signal is measured for leach liquor treatment based on HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (treatment i/ii) while one signal is detected in the case of leaching with aqua regia (treatment iii,  $\mu_{ep} = -41.0 \pm 3.0 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>,  $\epsilon_{BW} = -286$  V). This signal depends on the composition of the BGE, with a decrease of the electrophoretic mobility with the increase in chloride amount ( $\mu_{ep} = -32.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> in BGE composed of 100 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl,  $\epsilon_{BW} = -286$  V).

The observed peak presents a mobility quite different from the ones of the metals of the study (-80.6±1.8, -53.3±2.9 and -48.3±1.2 · 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> for Pt, Pd and Au respectively). If we consider that this signal corresponds to a precious metal, one hypothesis explaining a difference in its electrophoretic mobility could be a difference in the matrix composition that could lead to a difference in electrophoretic mobility and resolution of the metals of study, or a stacking effect<sup>13,14</sup> and the high value of the baseline (up to 200 nA) tends to indicate a highly conductive matrix.

Another hypothesis explaining the increase of the baseline could be the presence of interfering compounds in the matrix, such as Cu(II) complexes or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

The separation of a solution of Cu(II) present under the form of  $\text{CuCl}_4^{2-}$ <sup>15</sup> and  $\text{NO}_3^-$  prepared in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (with an electrophoretic mobility of  $50.10^{-5}$  and  $83.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectively in perchloric acid pH 2.4)<sup>16</sup> performed in the same conditions as in Figure 7 leads to the electropherograms presented in Figure 9.



**Figure 9 – Analysis of 10 mmol.L<sup>-1</sup> Cu(+II) in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (straight line) and 10 mmol.L<sup>-1</sup>  $\text{NO}_3^-$  in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (dashed line) on a commercial Micrux® Microchip. Other experimental conditions as described in Figure 7, in BGE 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl.**

A small peak was detected for  $\text{NO}_3^-$  at a higher mobility than in Figure 9 ( $\mu_{\text{ep}} = -56.4 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, -286 V). It can be compared to the peak measured in the leach liquor ( $\mu_{\text{ep}} = -41.3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, -286 V) obtained in aqua regia, where  $\text{NO}_3^-$  is expected to be detected since it is present in high quantity. The value measured in the sample does not correspond to the value measured in the leach liquor sample, which can be attributed either to the fact that this is not the inorganic ion, or by matrix effects since leach liquor obtained by aqua regia treatment must contain interfering agents.

No peak was observed for Cu(II), whereas an increase in the baseline value occurred. One hypothesis could be a leak of Cu(II) sample in the separation channel during the loading, with the subsequent continuous reduction of the complex onto its metallic form (as suggested by the presence of an oxidation peak on the CV of the solution, results not shown). Cu(II) could therefore be responsible for the increasing baseline in the real sample analysis. This metal thus needs to be removed prior to any analysis of the leach liquors since it acts as a possible interfering species for any other electroactive compounds. Furthermore, the identification of the peak in the leach liquor should be further studied by doping the sample with each of the three metals of study and studying the influence of matrix dissolution on the electrophoretic mobilities of the metals.

### III.2.3. Quantitation using homemade microchips

Commercial microchips have been proved to be useful for the possible analysis of precious metals in acidic media. But those kinds of chips suffer from numerous disadvantages. First, these are quite expensive (more than 50 €/chip) since the electrodes are made of platinum. Moreover, the electrodes are placed in end-channel configuration and cannot be replaced or displaced. The end-channel configuration, as explained in

chapter I, is less sensitive than in-channel configuration due to dilution of the sample, increasing the LOD. Secondly, the geometry is unique. It is not possible to change the configuration of the chip, and therefore to imagine other strategies for the analysis. The development of homemade microchip is recommended to overcome those disadvantages, which is why we used previously mentioned microsystems (Chapter III) for precious metal analysis.

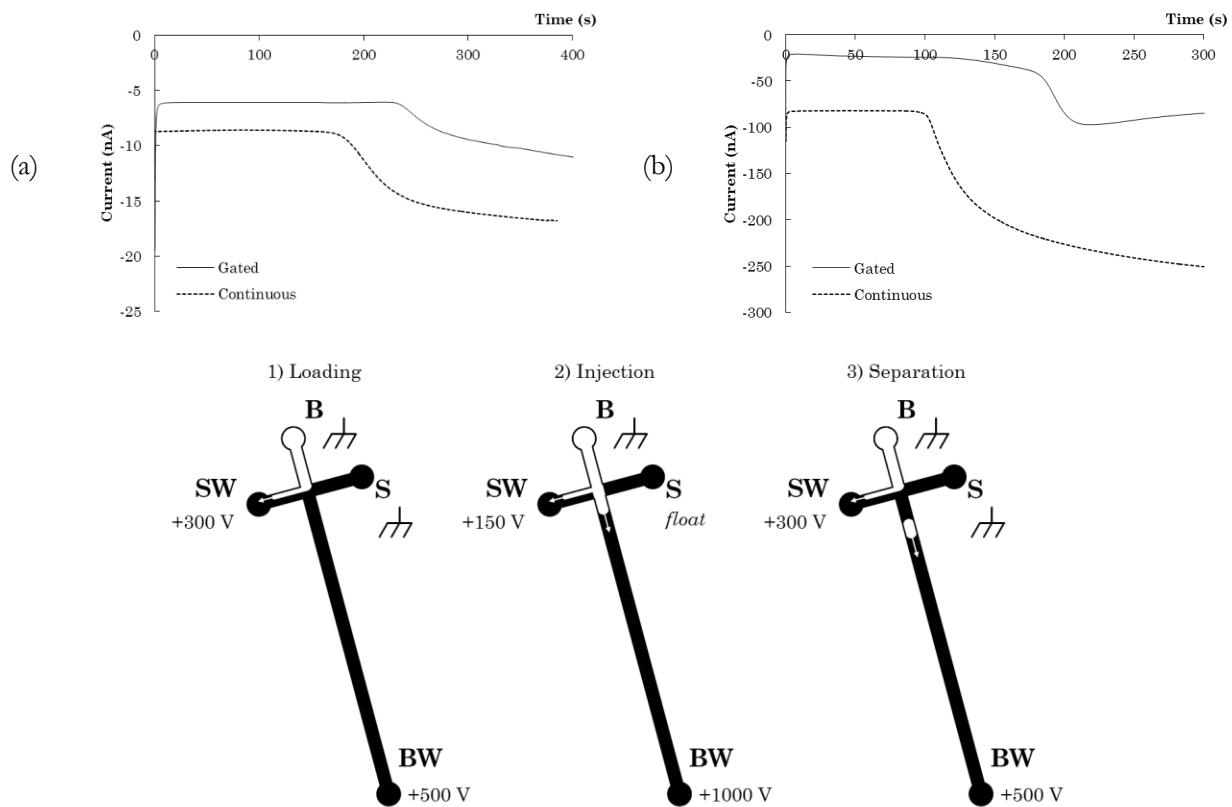
### ***III.2.3.1. « Gated » Injection***

The separation of Au and Pd samples in 0.14 or 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl respectively has been performed with the “gated” injection mode in the home-made microchip described previously, with the same parameters as for Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, apart from the injection and separation polarities since the analytes are negatively charged. Electropherograms are shown in Figure 10.

No peak is detected, but a plateau appears for both metals (Figure 10, straight lines). As a matter of comparison, the continuous electrophoretic injection and separation of the metals was also performed (Figure 10, dashed lines), by simply filling the B reservoir with the sample and applying a continuous voltage.

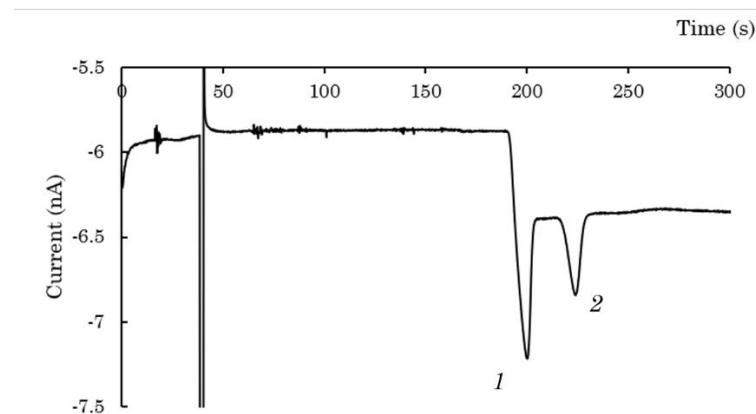
The apparition of a plateau instead of a peak could be correlated to a matrix effect, as the BGE presents a lower ionic strength than the sample matrix. This could lead to different electric fields in the sample and BGE zones, favorable for a counter-stacking effect. The plateau intensity of Pd seems to present a decrease with time, that could be coherent with a very broad peak due to stacking. A second hypothesis is the leak of the sample solution in the cross-section of the microchannel, due to microfabrication weakness, poor stability of the voltage applications, non-optimized voltages in the different reservoirs, or a too high difference in conductivity in each part of the cross sections.

The heights of the plateaus are in the same order of magnitude as the peak heights on Figure 7, which could be consistent with these two hypotheses.



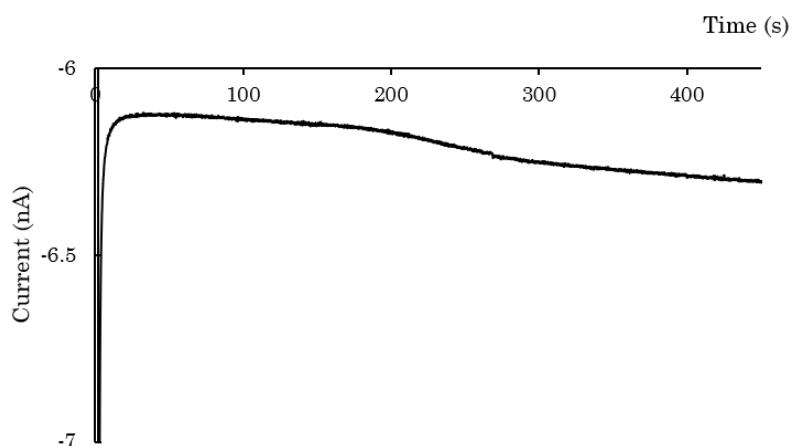
**Figure 10 – Electrophoretic injection of (a)  $0.5 \text{ mmol.L}^{-1}$  Au in  $0.14 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl and (b)  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  Pd in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl by “Gated” injection (straight line) and “Continuous” injection (dashed line).**  
**Analytical conditions:** BGE  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl and  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaCl. **Other experimental conditions:** separation voltage  $E_{BW} = +344\text{V}$ ; detection potential  $+0.1 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  prepared in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl (Figure 11) was separated in the same conditions.



**Figure 11 – Electrophoretic injection of  $0.25 \text{ mmol.L}^{-1}$   $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl by “Gated” injection.** Analytical conditions identical to Figure 10, with reverse voltage polarity for the three steps. **Other experimental conditions:** separation voltage  $E_{BW} = +344\text{V}$ ; detection potential  $+0.1 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

The electropherogram presents two peaks and a modification in baseline after the onset of the first peak. Electrophoretic mobility of the complex changes from  $35.7 \pm 0.7 \text{ } 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (defined in chapter III) when prepared in the BGE (1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl) to a value of  $24.7 \pm 0.8 \text{ } 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  when prepared in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (peak 2). The change in electrophoretic mobility can be attributed to a change in complexation state of Ru(+III) ion, from  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  to  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  (generally obtained by boiling the hexamine complex in hydrochloric acid<sup>17</sup>). This peak is partially overlapped by a plateau that can be attributed to matrix effects leading to a change in electric fields values between the sample and BGE zones, or to leak of the sample in the cross-section of the channel. Since another peak (1) is detected prior to the change in baseline, it can be supposed a stacking effect due to matrix effect, responsible for the concentration of the analyte at the contact area between the sample and the BGE during electrophoretic migration and thus to a strong signal. The injection parameters were then modified. An increase in the voltage applied in SW (Figure 10) has been performed (+400 and +500 V), leading to a higher signal-to-noise ratio, a strong change in detection potential and in the stability of the separation: the local change in ionic strength in the cross-section or a too high voltage application during injection seem to be interfering in the analysis process. Furthermore, the difference in medium within the microchip could lead to a modification of metal speciation during separation. Concerning the effect of ionic strength, some preliminary tests were performed with Au. The electropherograms of the metal solution diluted in BGE (Figure 12, ionic strength from 140.3 to 95.6 mmol.L<sup>-1</sup>) indicate a longer migration time and a less important reduction signal characteristic of Au deposition. These preliminary experiments show that a deeper optimization of the “gated” injection mode has to be performed for the analysis of the precious metals. However, according to these results, the quantitation could be performed with the frontal analysis mode (leading to plateaus on the electropherograms) with this

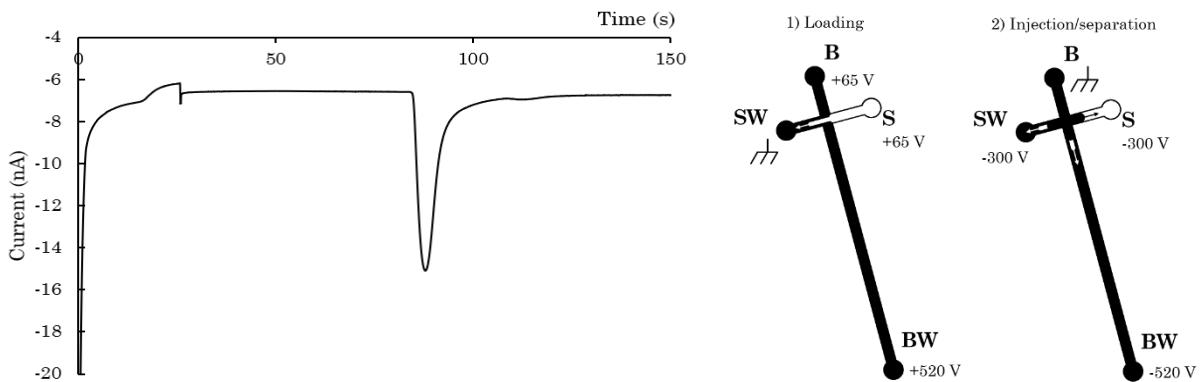


*Figure 12 – Electrophoretic injection of 0,5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl diluted 2 times in the BGE by “Gated” injection. Analytical conditions identical to Figure 10. Experimental condition : separation voltage : 344V; detection potential: +0.1 V/Ag/AgCl*

homemade microchip, so as to quantify the compounds. Indeed, the front height is proportional to the concentration of analyte. By a simple calibration curve, this concentration can be determined. Required attention is needed concerning the nature of the sample and BGE, for a better control of the speciation, the stacking effect, less interference between the various potentials (for separation and detection).

### III.2.3.2. « Pinched » injection

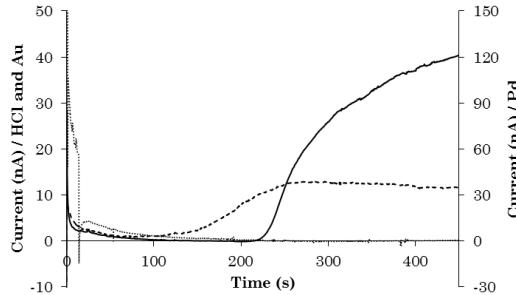
To decrease the impact of difference in media between the sample and the BGE in the microchip (Figure 10), during the loading and the injection, the “pinched” injection mode was then applied (described in Chapter I). The optimization of the injection process was performed with  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , prepared in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$  (Figure 13).



**Figure 13 – Electrophoretic separation of  $0.25 \text{ mmol.L}^{-1}$  Ru in  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl with the “pinched” injection mode in homemade microchips. Experimental condition: BGE  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl and  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  NaCl ; separation voltage :  $-326 \text{ V}$ . Experimental conditions for the “pinched” injection are indicated on the right side (S = sample well, B = Buffer well, BW = Buffer Waste well, SW = Sample Waste). Detection  $+0.3 \text{ V/Ag/AgCl}$**

A peak is observed on the electropherogram, with a tailing at higher migration times. Separation conditions are different than those performed with the “gated” injection mode, and explain the difference in migration time of the analyte ( $87.9 \pm 0.2 \text{ s}$  against  $100.8 \pm 1.8 \text{ s}$  for “pinched” and “gated” injection respectively). The electrophoretic mobility calculated in the “pinched” injection mode is  $31.4 \pm 0.1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ( $n = 3$ ,  $\epsilon_{\text{BW}} = +326 \text{ V}$ ), identical to the value calculated with the gated procedure ( $33.6 \pm 0.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $n = 15$ ,  $\epsilon_{\text{BW}} = +266 \text{ V}$ ). The tailing of the peak could be due to interactions of the complex with the channels walls (that are here made of PDMS on the bottom part, NOA® on the walls and glass on the top part).

The same conditions have been applied for the separation of Au and Pd, apart from the injection and separation polarities since the analytes are negatively charged. Electropherogramms are shown in Figure 14.



**Figure 14 – Electrophoretic separation of Pd 1 mmol.L<sup>-1</sup> in HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup> (straight line), Au 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> in HCl 0.14 mol.L<sup>-1</sup> (dashed line) and HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup> (dotted line). Experimental conditions : “Pinched” “injection mode; separation voltage : +326 V; detection potential -0.5V**

No peak was evidenced, whereas a plateau appears corresponding to an electrophoretic mobility (calculated with migration time estimated with tangent method) of -23.7 and -18.3 .10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> for Au and Pd respectively. These values are clearly inferior to those measured with commercial chip and classical capillary electrophoresis.

As for the “gated” mode, the experimental conditions and the design of the chip have still to be optimized. However, a quantitation of the strategic metals through the continuous electrokinetic separation of the samples could be a simple alternative in microchips. A simplified design would be therefore recommended (with a simple channel) for the direct injection of the sample.

### III.3. Conclusion

For the first time, the electrophoretic separation of precious metals coupled with amperometric detection on microfluidic format was performed.

The use of a commercial chip has been shown as promising for the analysis of precious metals with LODs in the order of magnitude of what is expected in real leach liquor. One limitation to overcome is the complexity of the matrix that can interfere with the separation and detection processes.

The preliminary results with the homemade microchip indicate some constraints related to the difference in conductivity between the sample matrix and the BGE. A modification of the geometry of the chip and an optimization of the injection and separation parameters will be required, and the previous speciation studies will help for this methodological development. However, it appeared that an electrophoretic frontal analysis mode of the strategic metals can be envisaged for their quantitation, which is a much easier analysis mode than the zone mode, inducing no specific injection protocol.

Therefore, in both cases, a pre-purification of the matrix would be beneficial. Among the various purification processi described in the literature (and presented in Chapter I), one of them is of particular interest: commercially available Analig® product cartridges are described as promising for the specific retention of Pt,

Pd and Au from acidic media. Performances of this product have shown great enrichment factor ( $\geq 500$ ) for Pd and Au from  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  HCl solution, showing that the presence of other ions in solution (such as Cu(II)) have a negligible influence on the recovery of precious metals (except for Pt)<sup>18</sup>. This would permit the purification of leach liquor from WEEE recycling process, but also to decrease the amount of liquid to treat since the enrichment factor is high.

The integration of such an off-line preconcentration step in a microchip could be interesting since it has shown good capacity and selectivity. Some other strategies can be considered to preconcentrate metals from leach liquor, as it will be exposed in the last part of this chapter.

## IV. DEPLETION FOR POSSIBLE RECOVERY OF STRATEGIC METALS

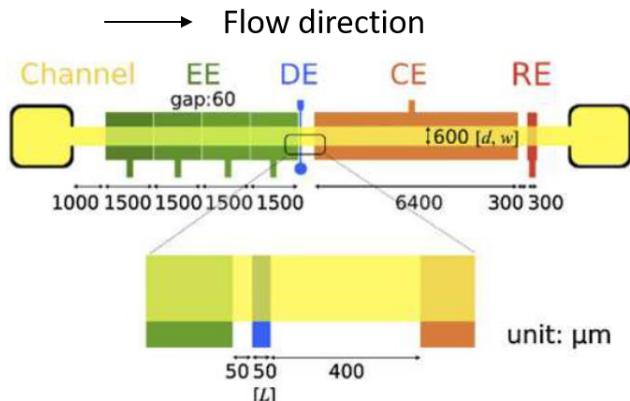
---

As it has been mentioned in the state of the art, microfluidic can also be used for the treatment of high amounts of samples: as for organic synthesis or water treatment, microchips can be used for the specific recovery of precious metals by means of a peculiar setup, inspired by previous works and based on the optimization of a microsystem for the depletion of analytes from leach liquors by chronoamperometry under continuous flow. This can be used as a preconcentrator/purifier since precious metals are present in low quantity in leach liquors, but also as a tool for the recovery of analytes under their metallic form.

### IV.1. Concept and apparatus

The preconcentration of precious metals is based on the idea that chloro-complexes previously identified are electrochemically active and can be reduced on a conductive substrate as long as a reduction potential is applied. In order to achieve an efficient treatment of large amounts of sample for the concentration of metals, a set-up was designed and optimized in terms of microchip geometry, hydrodynamic flow and applied potentials.

Inspired by the work of Watanabe et al<sup>19</sup> (where depletion electrodes WE<sub>DEP</sub> were used to remove interferences from a solution in a microsystem), the importance of experimental conditions such as channel height, potential or flow rate on the depletion yield efficiency have been discussed. A scheme of their setup is shown in Figure 15. Briefly, they used a microchannel of  $260 \mu\text{m}$  height and  $600 \mu\text{m}$  width, with 4 electrodes strips of  $1500 \mu\text{m}$  width as WE<sub>DEP</sub>, a single electrode of  $50 \mu\text{m}$  width for the detection (WE<sub>det</sub>), an integrated  $6400 \mu\text{m}$  width CE and a  $300 \mu\text{m}$  width RE (made of boron-doped diamond). The microchannel was made by soft lithography process in SU8 photoresist on top of electrode substrate and closed with PDMS block.



**Figure 15 – Scheme of the experimental microfluidic setup used for depletion. Adapted from [19].**

They studied the depletion yield efficiency of model redox probes by activation of WE<sub>DEP</sub> (the larger one, indicated as EE on the scheme) by measuring the current on the WE<sub>det</sub> (indicated as DE on the scheme). They obtained a depletion yield efficiency of 77.8% at 1 mL·min<sup>-1</sup> for a solution containing 1 mmol·L<sup>-1</sup> potassium ferricyanide in 1 mol·L<sup>-1</sup> potassium chloride with a reduction potential of -0.5 V. They indicated that their setup is not suitable to complete the depletion up to 100 % due to the height of the channel, described as larger than the convection-diffusion layer of the sample: the diffusion layer above the electrode “*must be restricted by the channel height*”, since mass transport must be limited only by diffusion of the analyte<sup>20</sup>.

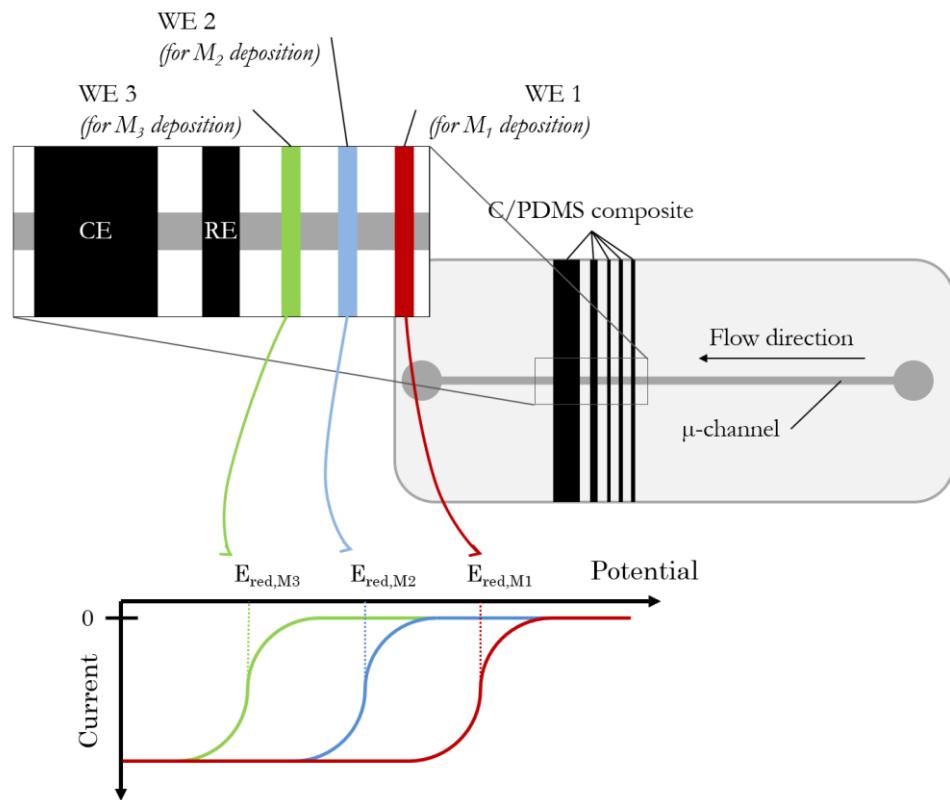
This device was used to remove interferences from a solution in order to detect by chronoamperometry only a specific target from a sample. In our case, the same kind of setup will be used in order to remove precious metals from the solution by their reduction on electrodes integrated in microsystem, as explained below. The resulting metals can be therefore recovered directly into their metallic form or by stripping in clear media (such as hydrochloric acid with no metals in solution), by application of an oxidation potential on the electrode.

#### IV.1.1. Concept

Figure 16 presents the concept of reducing metal complexes on the surface of C/PDMS composite electrodes, that we developed. Since the electrochemical activity of precious metals is different for each species, a setup can be designed with different electrodes, where each electrode is dedicated to the specific reduction of one species, by simply modulating the reduction potential value. In the case of a mixture of three metals (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub>), the first electrode WE<sub>1</sub> is set to a potential value where M<sub>1</sub> can be reduced but not M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub>, whose reduction potential values are inferior ( $|E_{red,M1}| < |E_{red,M2}| < |E_{red,M3}|$ ). M<sub>1</sub> is then recovered on WE<sub>1</sub> while M<sub>2</sub> and M<sub>3</sub> flow through the channel to the next electrode WE<sub>2</sub>, where the potential is set to reduce only M<sub>2</sub> by choosing a potential superior to E<sub>red,M3</sub> and so on. These electrodes are placed perpendicularly to a microchannel (with dimensions and flow rates sufficiently low to ensure a laminar flow). The solution containing

the complexes of interest flows in the microchannel till the electrodes, where electroactive species are reduced in function of the applied potential. The aim is to completely capture the different precious metals within a mixture on distinct electrodes to recover them specifically, since each electrode will be dedicated to one species notably by adjusting the applied potential. The proof of concept of the depletion of Au and Pd was first performed with the design and optimization of a device containing one WE, for selective depletion and detection of one metal at a time. The optimization was performed in terms of flow rate, reduction potential and electrodes and microchannel geometries.

The configuration of the system was first optimized in collaboration with L. Thouin and C. Sella at the ENS, with simulation studies as described in IV.1.2.



**Figure 16 – Scheme presenting the chip for simultaneous and selective depletion of metals for their further recycling**

#### IV.1.2. Materials and method

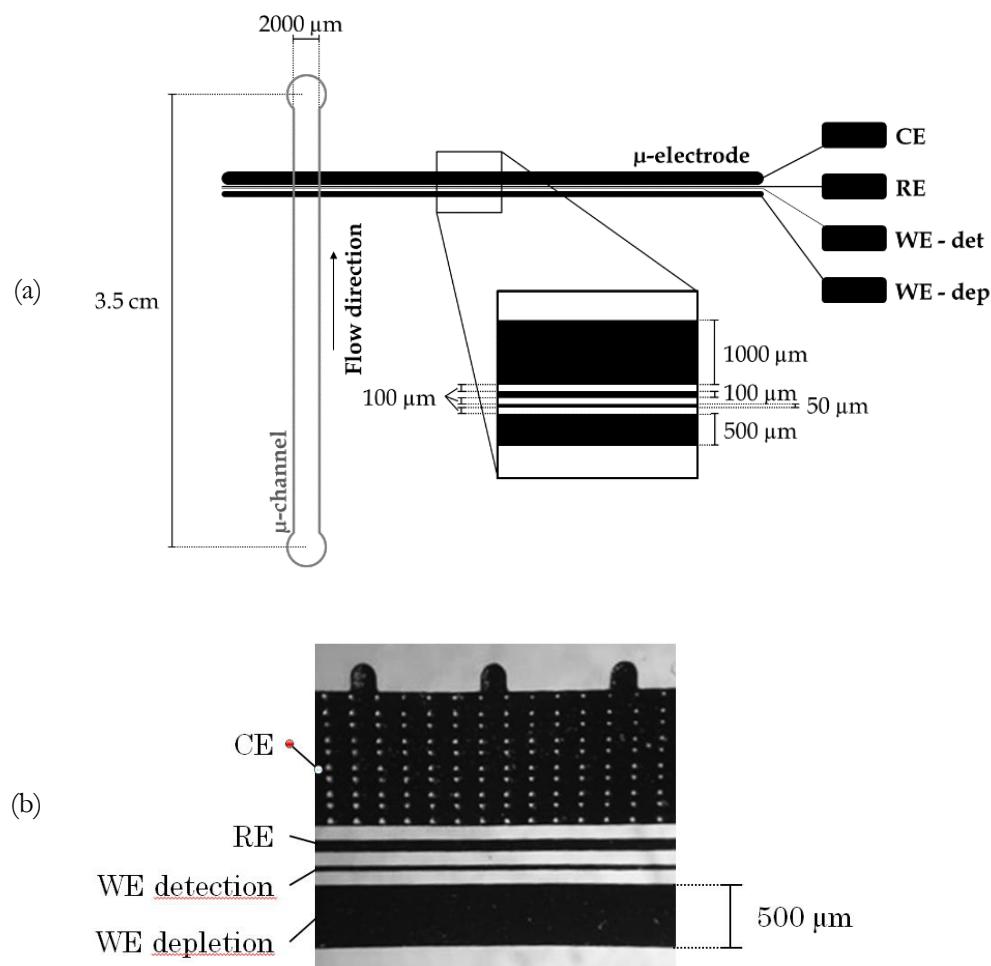
##### IV.1.2.1. Reagents

The artificial leach liquors were made as described in II.1. 0.2 mmol.L<sup>-1</sup> Ferrocene methanol (noted as FcMeOH ,97%, Sigma Aldrich) was prepared in 0.2 mol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer (made from with sodium

phosphate dibasic, 99%, Sigma Aldrich and sodium phosphate monobasic, 99%, Sigma Aldrich, pH 6.69) with sonication for at least 2 hours for complete solubilization. Graphite powder (2-15  $\mu\text{m}$  microcrystal grade 99.9995%, Alfa Aesar, Germany) and PDMS RTV 615 (kit, Mentiv, France) were used for the microelectrode fabrication. PDMS Sylgard 184 kit (Dow Corning, Germany), SU8 2075 (Microchem, USA), Norland Optical Adhesive 81® (NOA81®, Epotecnny, France) were used for fabrication of microchannels and microelectrodes.

#### **IV.1.2.2. Microelectrode and microchip fabrication**

Microelectrodes and microchannels were fabricated according to the procedure described in Chapter III. The single microchannel dimensions (20  $\mu\text{m}$  height) and the microelectrode scheme for the capture are depicted in Figure 17, with a picture of the microelectrodes.



**Figure 17 – (a) Channel dimensions and electrodes geometry for the depletion and (b) picture of the C/PDMS electrodes. White pillars on the CE were required for technical aspects.**

The WE for the capture ( $\text{WE}_{\text{DEP}}$ ) is set to a potential sufficiently low to reduce the considered species. Another WE for the detection ( $\text{WE}_{\text{det}}$ ), positioned after the depletion electrode, is used as a detector to check

the efficiency of the capture process by measuring the current of the solution emitted after capture. The reference electrode (RE) is placed hereafter, between both WE<sub>det</sub> and the counter electrode (CE) to minimize the distance between the WE and RE, and CE must be sufficiently large to avoid limitation of the faradaic current generated during the reduction process on both WE.

#### ***IV.1.2.3. Electrochemical measurement, capture and simulation***

CA and CV were performed with a potentiostat Autolab PGSTAT 128N (Metrohm), in a four electrodes cell (two working electrodes, WE<sub>DEP</sub> and WE<sub>det</sub>). The CV were acquired at 25 mV/s for each electrode to determine the potential required for CA, with RE connected to the 100 µm strip electrode and CE connected to the 1000 µm strip electrode. WE<sub>DEP</sub> was placed in first position (500 µm width) and WE<sub>det</sub> for control in second position (50 µm width). CA were performed in the same configuration for FcMeOH depletion and precious metals capture. The flow of the solution was ensured by a pressure and a flow controller (MFCSTM-EZ and flow rate sensor S, Fluigent, France), by application of a negative pressure (0 to -345 mbar). The negative pressure was necessary to avoid a detachment of the openable chip. The depletion yield efficiency was estimated by measuring the difference in oxidation charge generated on the WE<sub>det</sub> with and without the activated WE<sub>DEP</sub> by consideration and correction with blank sample (HCl alone).

#### ***IV.1.2.4. Simulation***

Simulated results for the capture were obtained by using COMSOL Multiphysics 5.3, with a similar approach as previously described<sup>21</sup>. To cite, “*the mass transport of the redox species was considered at the microband electrodes under laminar flow. Since the rectangular microchannel was wide, this situation allowed a drastic simplification of the physical problem by permitting its formulation in 2D space. Assuming that the electrochemical reaction is only limited by mass transport, the diffusion-convection equation was thus solved numerically by finite elements under steady-state regime. Dimensionless parameters were introduced including the concentration  $C = c/c^0$  of the redox species where  $c^0$  is the initial concentration. The boundary conditions were imposed by  $C = 0$  at the electrode surfaces (when connected) and by  $C = 1$  at the microchannel entrance. No value of electrode potential was thus required for the simulations. In the two operating modes (when one of the two electrodes is On or Off), comparison was established between steady-state currents evaluated as a function of the flow rate by taking into account the geometrical parameters of the microdevice*” and by introducing the diffusion coefficient of the redox species (7.6, 1.28, 5.32, 6.4 .10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> for FcMeOH, Pd, Au and Pt, respectively). According to the geometry of the microchannel and the considered parameters, the depletion of up to 95 % of the redox species from the solution should occur for flow rates inferior to 2 µL.min<sup>-1</sup>.

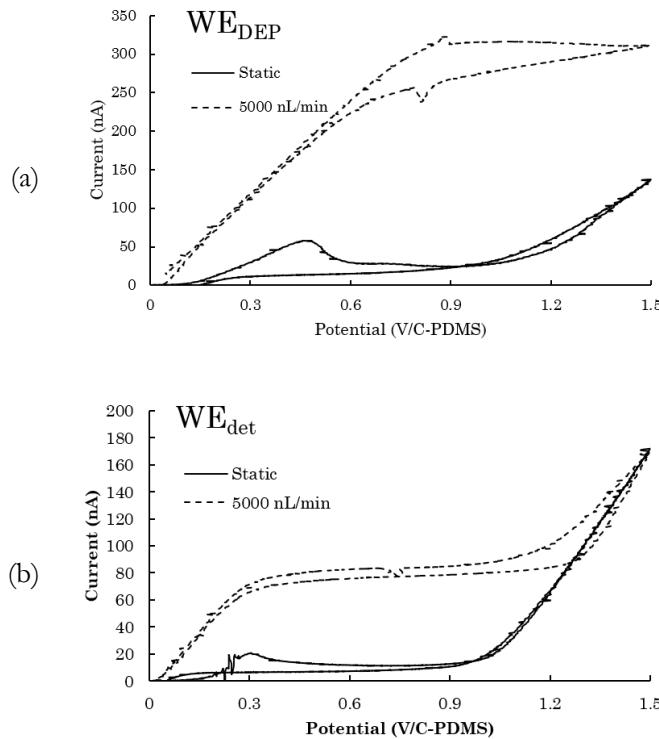
## **IV.2. Depletion of metals for recovery**

In order to show the possible use of the setup, a proof of concept of the depletion has been performed on a model probe (FcMeOH), followed by its application for precious metals capture.

#### IV.2.1. Proof of concept with FcMeOH

The electrochemical behavior of FcMeOH has been studied in the present configuration, on both WE with or without flow in the microchannel (static / 5000 nL·min<sup>-1</sup>). The CVs are shown in Figure 18.

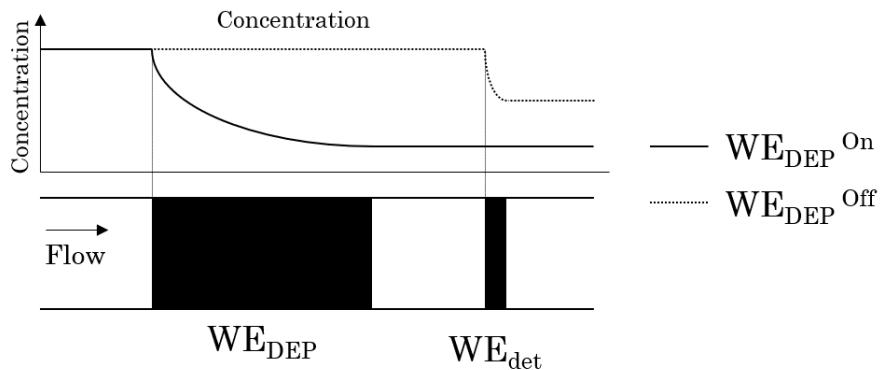
An increase of the oxidation current appears when applying a constant flow rate in the microchannel for both WE, as expected. This is indeed due to the convection of the solution ensured by the continuous flow, renewing the solution and thus the analyte. This current is stabilized to a plateau for potential values superior to 0.4 V/C/PDMS on WE<sub>det</sub> and superior to 1.0 V/C/PDMS on WE<sub>DEP</sub> when solution is flowing at 5000 nL·min<sup>-1</sup>. This difference in potential between each electrode can be attributed to an ohmic drop which occurs when the solution is not static, whose value increases when the electrode width increases. This result is of important since the applied potential for the depletion needs to be defined at a stable current value. If the potential applied for the depletion changes during the process, the current will



**Figure 18 – CV of 0.2 mmol.L<sup>-1</sup> FcMeOH in 0.2 mol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer on (a) WE<sub>DEP</sub> or (b) WE<sub>det</sub>, in static (straight line) or under 5000 nL·min<sup>-1</sup> flow rate (dashed line). Analytical conditions: CV from 0 to 1.5 to 0 V/C/PDMS, 25 mV.s<sup>-1</sup>.**

depend on this value and thus change. To avoid such a behavior, the depletion needs to occur at a potential value where a variation of the potential does not lead to any change of current of the reaction responsible for the depletion, to ensure an optimum efficiency of the process during all the acquisition. A scheme explaining the effect of activation and deactivation of WE<sub>DEP</sub> is shown in Figure 19, with the representation of FcMeOH

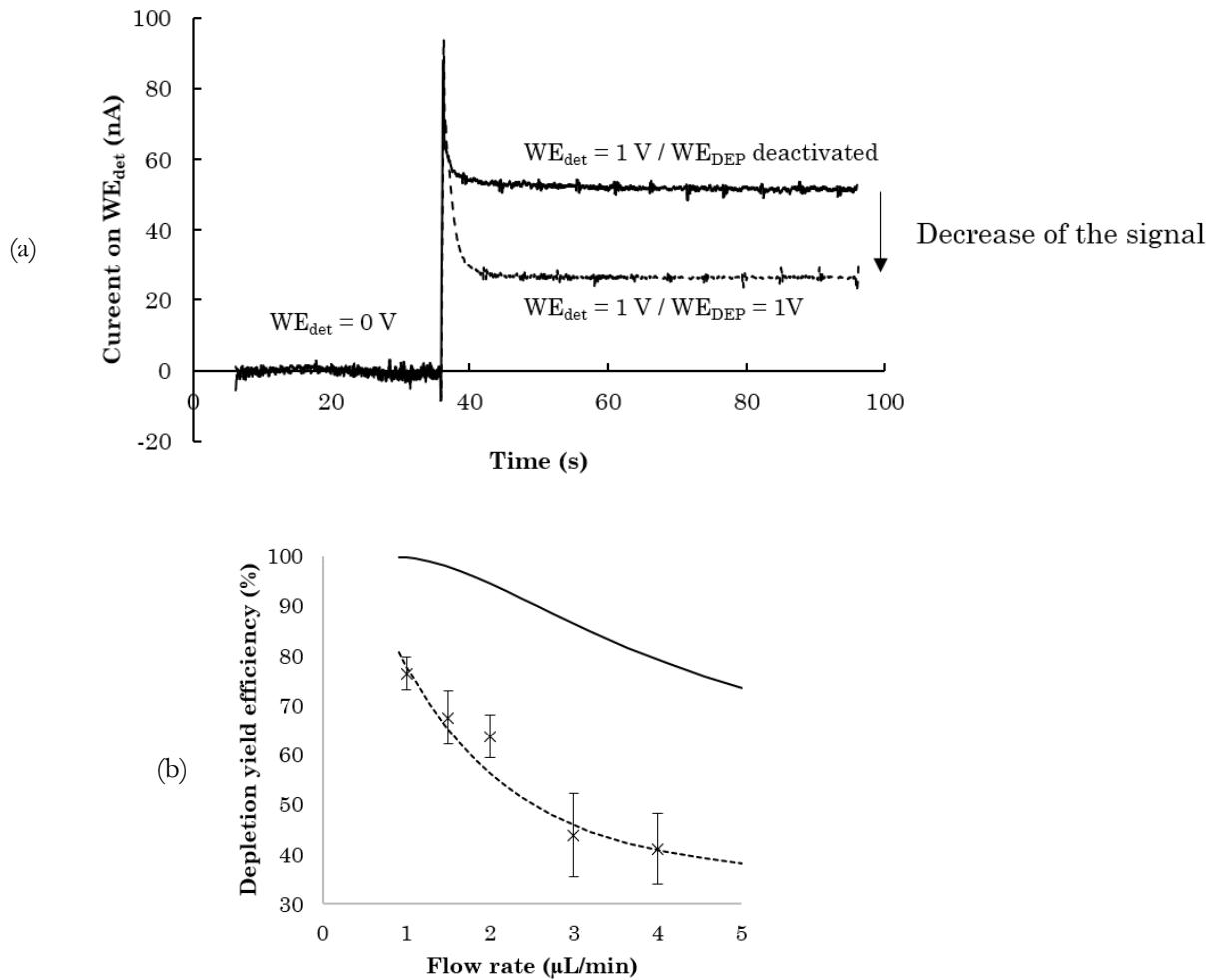
concentration level along the microchannel.



**Figure 19 – Concentration level of FcMeOH in the microchannel in function of the activation / deactivation of WE<sub>DEP</sub>.**

CA measurements were performed to estimate the effect of WE<sub>DEP</sub> activation on the current measured on WE<sub>det</sub>. CAs of the WE<sub>det</sub> at low velocity ( $0.4 \text{ mm.s}^{-1}$  or  $1000 \text{ nL.min}^{-1}$ ) with or without activation of the depletion electrode are shown in Figure 20. It is a two-steps experiment: firstly,  $0 \text{ V/C/PDMS}$  is applied on both WE<sub>DEP</sub> and WE<sub>det</sub> for 30 s, secondly,  $1.0 \text{ V}$  is applied simultaneously on both electrodes for 60 s (without depletion, WE<sub>DEP</sub> is not activated during both steps). The depletion yield efficiency as a function of flow rate of the solution in the microchannel is also given, calculated on the basis of the oxidation charge generated during the second step of the CA program (and subtraction of blank signal, measured with a solution of  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  phosphate buffer).

A decrease of the current generated on WE<sub>det</sub> occurs when WE<sub>DEP</sub> is activated, explained by the depletion of FcMeOH from the solution (up to 76.4% in these conditions) by its oxidation. A short delay between the activation and deactivation of the potential on WE<sub>DEP</sub> and the change of current on WE<sub>det</sub> can be estimated to  $0.8 \pm 0.1 \text{ s}$ . This example illustrates the efficiency of the WE<sub>DEP</sub>, by oxidizing FcMeOH (+II) and thus decreasing its concentration in the solution, leading to a less important signal on WE<sub>det</sub>. The oxidation signal measured on WE<sub>det</sub> is therefore not equal to zero when depletion is activated, which is explained either by the depletion of FcMeOH itself (thus decreasing the oxidation signal generated by the oxidation of FcMeOH, but not 100% effective) but also to the solvent oxidation since the applied potential on WE<sub>det</sub> is equal to  $1 \text{ V/C/PDMS}$ , potential sufficiently high to oxidize H<sub>2</sub>O in O<sub>2</sub>. Moreover, it can be pointed out the effect of flow rate on the depletion yield efficiency, which decreases with the increase in flow rate. This is in



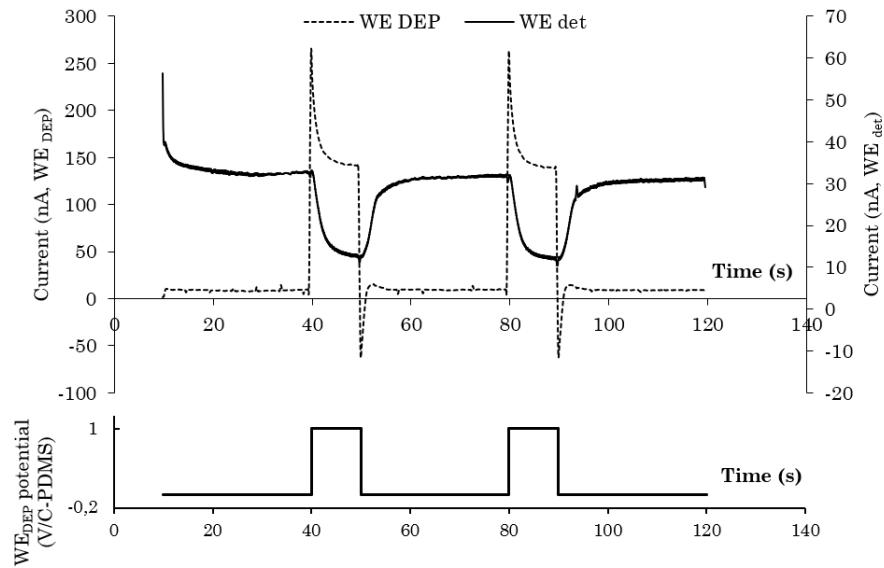
**Figure 20 – (a)** CA of 0.2 mmol.L<sup>-1</sup> FcMeOH in 0.2 mol.L<sup>-1</sup> phosphate buffer on WE<sub>det</sub>, under 1000 nL.min<sup>-1</sup> flow rate without (straight line, WE<sub>DEP</sub> deactivated) or with (dashed line, WE<sub>DEP</sub> with same potential as WE<sub>det</sub>) activation of the depletion and (b) Experimental depletion yield efficiency of FcMeOH (cross points) and theoretical depletion yield for WE<sub>DEP</sub> = 500 μm (straight line) and for WE<sub>DEP</sub> = 125 μm (dotted line) in function of the flow rate. Analytical conditions: CA 30 s 0V/C/PDMS WE<sub>det</sub>, 60 s 1.0 V/C/PDMS WE<sub>det</sub>.

good agreement with expectations, since the higher the flow is, the less the analytes are in contact with the electrode and do not react to be depleted.

It can be shown that the experimental results differ with the ones of the model depicted by the simulation for a theoretical electrode width of 500 μm but would agree if the electrodes were considered as four times thinner than in reality (125 μm). Since FcMeOH is simply oxidized by a reversible single electron transfer<sup>22</sup>, the reason for such a difference between simulation and reality can be as follow: first, the nature of the electrode does not correspond to a complete active surface ( $\approx 80\%$ ) as explained in the previous chapter. This can affect directly the surface accessible for the depletion. Secondly, the simulation assumes that the electrode dedicated

to the depletion is perfectly planar, homogeneous with no cavities or deformation. Since it was shown by SEM, the C/PDMS electrodes cannot be considered as planar, which can potentially explain the deviation from the model. Thirdly, the ohmic drop can imply a loss of performances during the depletion process. The normal conditions for complete depletion of the target from the sample imply a potential where a steady state current is observable by CV measurement. The potential where this is achievable depends on the analytical conditions, such as flow rate or, in the case of a 4-electrodes cells, on the current generated on both WE used. Since the detection WE is placed between the depletion WE and the CE, the ohmic drop generated is proportional to the sum of the current of both WE. This means that the larger the depletion WE, the larger the impact of the ohmic drop on the detection WE and the larger the effect on CV leading, in some conditions, to a non-steady state current. According to previous CV experiment, these conditions were respected since potential applied on both electrodes were sufficiently high to provide a steady state current, corresponding to the optimal conditions of depletion. It can be concluded for this experiment that the larger depletion yield is reached for low flow rate ( $1000 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), with a value of  $76.4 \pm 3.3 \%$ , and that several physico-chemical properties (nature of the electrode, ohmic drop...) are responsible of the deviation from theoretical result obtained normally for this setup according to numeric simulation.

The optimum conditions determined above ( $1000 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $1 \text{ V/C/PDMS}$ ) were used to show the effect of depletion by CA measurement, with consecutive activation / deactivation of  $\text{WE}_{\text{DEP}}$ . CA is shown in Figure 21.



**Figure 21 – CA of  $0.2 \text{ mmol.L}^{-1}$  FcMeOH in  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  phosphate buffer under  $1000 \text{ nL}\cdot\text{min}^{-1}$  flow rate on  $\text{WE}_{\text{det}}$  (straight line) and on  $\text{WE}_{\text{DEP}}$  (dashed line) with successive activation and deactivation of the depletion. Bottom curve corresponds to the potential applied on  $\text{WE}_{\text{DEP}}$  in function of time.**

**Analytical conditions: CA  $\text{WE}_{\text{det}} = 1 \text{ V/C/PDMS}$**

This proof of concept has shown that the depletion is possible on homemade microchip, even if the

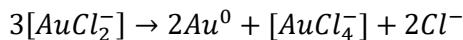
process is less efficient than theoretically expected. In order to increase the depletion yield efficiency, several experimental parameters can be modified: the height of the channel can be reduced in order to decrease the diffusion distance of the analyte during depletion. Also,  $WE_{DEP}$  can be larger than 500  $\mu\text{m}$  width tested here, resulting in higher active surface and thus to higher efficiency of the deposition. The flow rate should be reduced, but technical aspects are opposed to this solution (lack of stability below 1000  $\text{nL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

#### IV.2.2. Application to Pd and Au

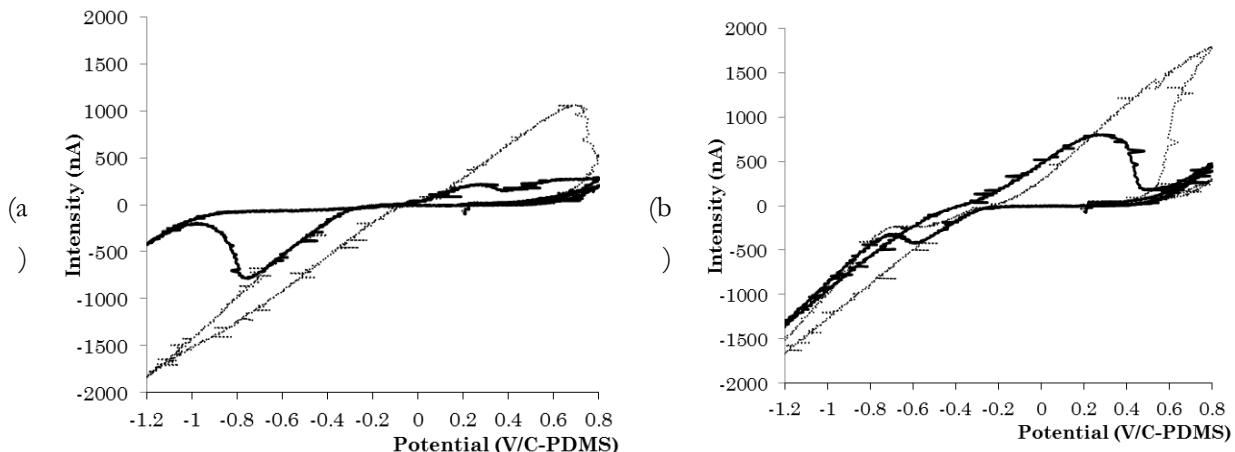
The optimization has also been performed for the capture<sup>2</sup> of Pd and Au from acid media with the same experimental setup. The electrochemical behavior of chloro-complexes has been first measured in this configuration before studying the effect of flow rate on the recovery of precious metals on C/PDMS.

##### IV.2.2.1. Electrochemical behavior under flow

The electrochemical activity of the different complexes has been previously discussed on glassy carbon electrode and on C/PDMS in a certain configuration. Pd and Au species can react and be deposited according to the following reaction:



Their deposition can also be performed on the C/PDMS microelectrode described in IV.1.2.2,



**Figure 22 – CV of (a) 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl and (b) 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl under static (straight line) and hydrodynamic (1  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , dotted line) condition on  $WE_{DEP}$ . Analytical conditions: CV from 0.2 to 0.8 to -1.2 to 0.8 to 0 V, 25  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

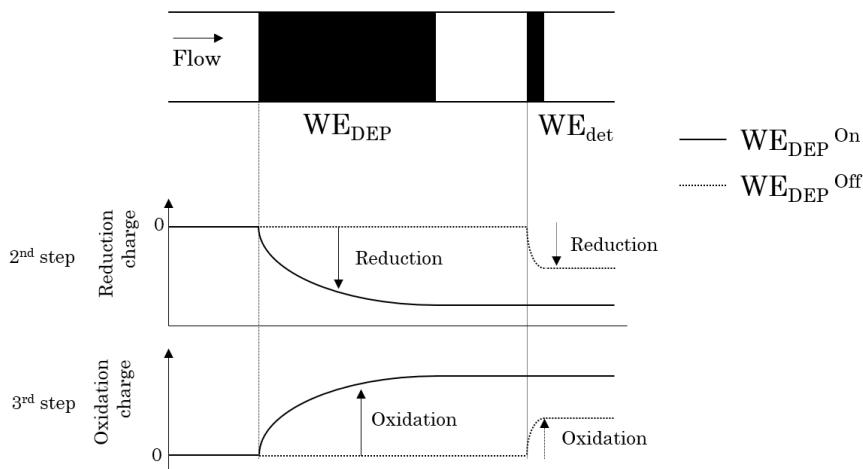
<sup>2</sup> The term “capture” is used here to designate the depletion of Pd and Au, since their elimination from the solution occurs by electrodeposition on C/PDMS.

within the microchannel (2 mm width, 20  $\mu\text{m}$  height) since the cyclic voltammogram of acidic solution (Figure 22) indicates similar behavior as for classical characterizations (II.2 and II.3.), with a reduction signal characteristic for potential values inferior to -740 and to -580 mV and an oxidation peak at 260 and 300 mV for Au and Pd, respectively, in this configuration. When applying a flow rate of 1000 nL·min<sup>-1</sup> in the channel during CV experiments, the shape of the voltammogram on both electrodes for the two considered metals provides a reduction signal that doesn't tend to a wave signal, except for Au on the detection electrode (not shown), due to ohmic drop, as suggested in III.2.4 and illustrated with FcMeOH.

Blank CV at the lowest potential values gave signal in the reduction potential area (attributed to the reduction of the solvent), explaining why it is hard to describe properly the electrochemical signal attributed only to the reduction of the metals in the case of hydrodynamic condition. This is why it is necessary to optimize the potential value required for the capture, which is supposed to efficiently reduce the metals in the condition of steady state current on the CV, as discussed in II.2.4 and illustrated with FcMeOH.

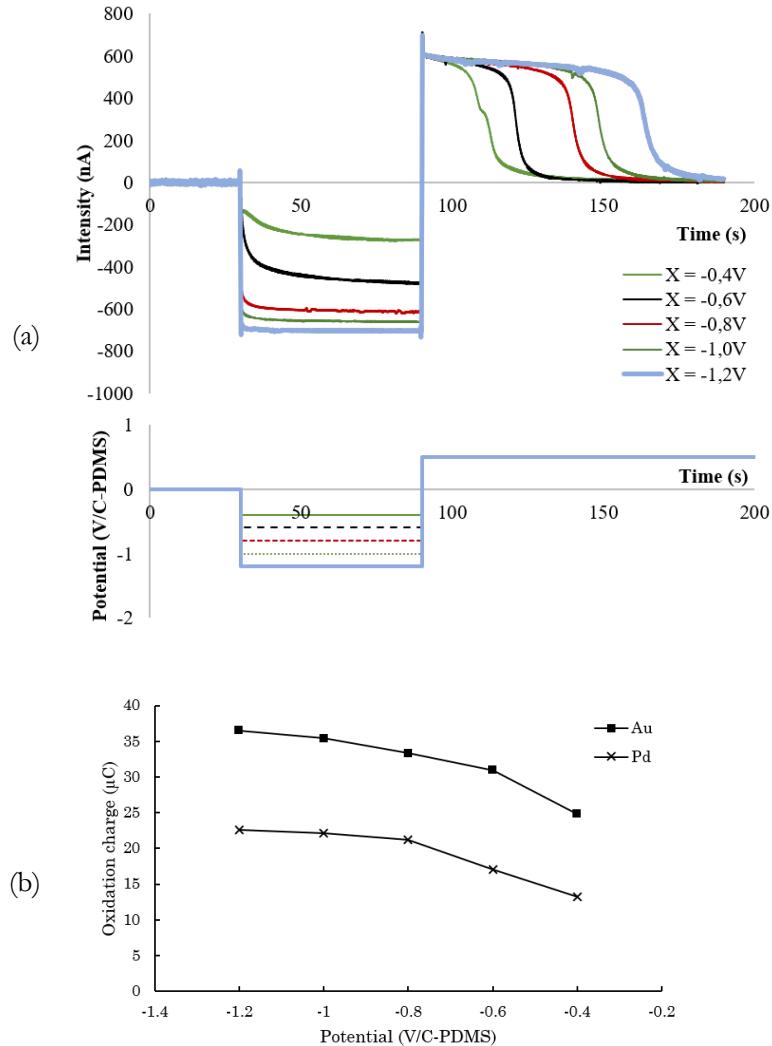
#### ***IV.2.2.2. Optimization of the reduction potential and flow rate***

CA experiments were performed in the microchannel under a constant flow rate (1000 nL·min<sup>-1</sup>) to study the effect of the reduction potential applied on WE<sub>DEP</sub> on the deposition yield of both metals separately. CAs were performed according to a three-steps program: firstly, 0 V were applied on both WE<sub>DEP</sub> and WE<sub>det</sub>, for 30 s (step 1), followed by application of variable potential value on WE<sub>DEP</sub> and WE<sub>det</sub> (from -0.4 to -1.4 V, with or without activation of WE<sub>DEP</sub>) for 60 s (step 2) and ending with application of +0.5 V on both WE<sub>det</sub> and WE<sub>DEP</sub> for more than 100 s (step 3). The Figure 23 explains how the measure of the oxidation charge during the third step can be used to determine the capture yield efficiency, since the activation of the WE<sub>DEP</sub> is responsible for a lower deposition rate on WE<sub>det</sub>, thus leading to lower the oxidation signal since less metals



**Figure 23 – Scheme of reduction and oxidation charge generated on the electrodes in function of the activation / deactivation of WE<sub>DEP</sub>.**

are deposited on the last one. This difference in oxidation charge on  $WE_{det}$  during the third step with or without activation of  $WE_{DEP}$  is an indicator of the capture efficiency of the process and will be used to estimate the performances of the setup for Pd and Au recovery. An illustration of the CA experiments and of the oxidation charge<sup>3</sup> (corresponding to the third step measured on  $WE_{det}$  with activation of  $WE_{DEP}$ ) in function of the potential applied during the second step (reduction of the metal) are represented in Figure 24.



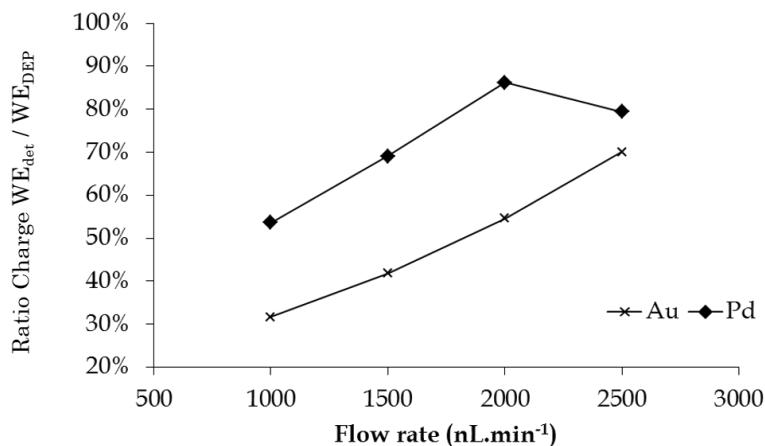
**Figure 24 – (a) CA of 1 mmol.L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl on  $WE_{det}$  under 1000 nL.min<sup>-1</sup> flow rate with  $WE_{DEP}$  activated in function of reduction potential  $X$  and (b) oxidation charge corresponding to the third step measured on  $WE_{det}$  with activation of  $WE_{DEP}$  in function of the reduction potential.**  
**Analytical condition : CA 0 to 30 s,  $WE_{det} = WE_{DEP} = 0$  V/C/PDMS, 30 to 90 s,  $WE_{det} = WE_{DEP} = X$  V/C/PDMS, and 90 to 200 s  $WE_{det} = WE_{DEP} = 0.5$  V/C/PDMS**

CA results show an increase of the charge characteristic of the oxidation of a deposit on  $WE_{det}$  with

<sup>3</sup> Since the reduction of Pd and Au is overlapped with the solvent reduction, the measure of the efficiency of the depletion is based on the oxidation charge generated during the third step of the CA experiment, which is attributed only to oxidation of metal deposited during the second step.

the decrease in reduction potential value during the second step, with a plateau for -1.0 and -1.2 V for Au and Pd respectively. These potential values are quite high, leading to solvent reduction along with the metal reduction. Nonetheless, those potentials were fixed for both metals, and the influence of the flow rate has been studied.

The ratio of the oxidation charge generated during the third step on  $WE_{det}$  when  $WE_{DEP}$  is activated on the oxidation charge generated during the third step on  $WE_{DEP}$  in function of flow rate for both metals is represented in Figure 25. The effectiveness of the reduction of metallic species was measured via the oxidation charge values because the second step (reduction of the metal) is overlapped with reduction of the solvent, thus leading to wrong measurement of the charge attributed only to the reduction of metals. The ratio described here is used as an indicator of the capture efficiency: the more the metal is deposited by  $WE_{DEP}$ , the lower the oxidation charge on  $WE_{det}$  will be. So the more efficient is the capture, the lower is the ratio value.



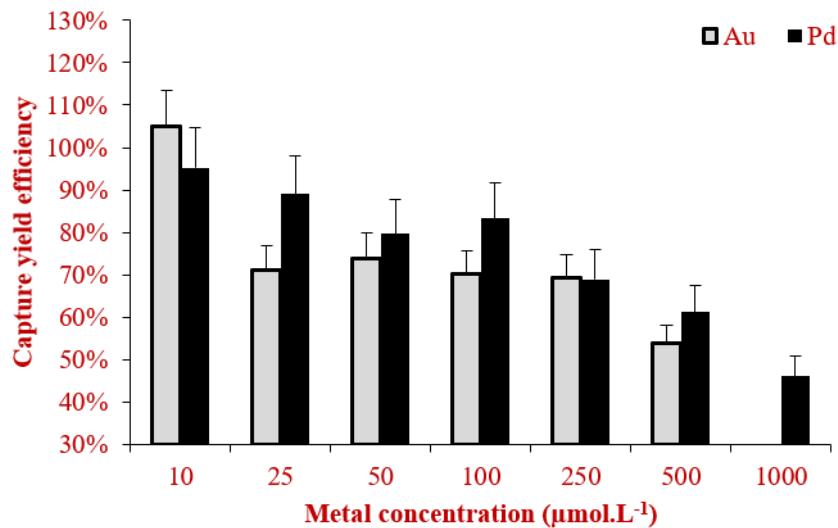
**Figure 25 – Ratio of the charge of the oxidation step (third step) on  $WE_{det}$  with  $WE_{DEP}$  activated on the charge of the oxidation step on  $WE_{det}$  without  $WE_{DEP}$  activated obtained in CA experiment in function of the flow rate applied through the microchannel. Analytical conditions: 0.5 mmol.L<sup>-1</sup> Au in 0.14 mol.L<sup>-1</sup> HCl, CA 0 to 30 s,  $WE_{det}$  = 0 V/C/PDMS, 30 to 90 s,  $WE_{det}$  = 1 or 1.2 V/C/PDMS (Au or Pd), and 90 to 200 s  $WE_{det}$  = 0.5 V/C/PDMS.  $WE_{DEP}$  is set at the same potential than  $WE_{det}$  when activated.**

It can be pointed out that lower flow rates are difficult to achieve experimentally. However, these results show that the lower ratio (correlated to the higher capture yield efficiency) is obtained for the lower tested flow rates, which is in good agreement with what is expected and what has been shown with FcMeOH. An increase of the flow rate would lead to a less efficient capture due to a lower time for diffusion to the electrodes. Thus they are eliminated from the chip before their reduction on the electroactive surface. Higher tested flow rates ( $> 2500$  nL·min<sup>-1</sup>) lead to higher ratio and are not represented here.

#### **IV.2.2.3. Capture efficiency and mechanism of deposition**

The optimum parameters for capture of precious metals were fixed at potential values of

-1.0 and -1.2 V for Au and Pd respectively, for a flow rate of 1000 nL·min<sup>-1</sup>. The study of the capture yield efficiency in function of the metal concentration in acidic solution has been performed and the results are shown in Figure 26. It is important to note that the capture yield efficiency was calculated based on the oxidation charge measured during the third step on WE<sub>det</sub> with activation of WE<sub>DEP</sub> and compared to the oxidation charge measured on WE<sub>det</sub> without activation of WE<sub>DEP</sub>. The charge values were also corrected by subtraction of the charges measured in similar conditions but in blank solution (0.1 and 0.14 mol·L<sup>-1</sup> HCl for Pd and Au respectively).



*Figure 26 – Capture yield efficiency of Au and Pd from acidic solution in function of their concentration for constant flow rate of 1000 nL·min<sup>-1</sup>. Conditions: x μmol·L<sup>-1</sup> Pd in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl, Au y μmol·L<sup>-1</sup> in HCl 0.14 mol·L<sup>-1</sup>. Analytical conditions: CA as described in Figure 25 with x = 10, 25, 50, 100, 250, 500 and 1000 μmol·L<sup>-1</sup>, y = 10, 25, 50, 100, 250 and 500 μmol·L<sup>-1</sup>*

The capture yield efficiency decreases with the increase in concentration for both metals, with an efficiency of up to 89% for Pd (25 μmol·L<sup>-1</sup> / 2.7 mg·L<sup>-1</sup>) and 71 % for Au (25 μmol·L<sup>-1</sup> / 4.9 mg·L<sup>-1</sup>). Simulation study for the considered geometry were predicting a capture yield efficiency of 95% at 2000 nL·min<sup>-1</sup>, which is higher from what is obtained here. This difference has been attributed to several facts according to the proof of concept with FcMeOH, but other explanations can be dictated: for Au, the capture of the metal occurs on glassy carbon through its reduction onto Au(+I) (as described by eq. 2) followed by the formation of solid by dismutation. This phenomenon occurs after adsorption of gold complexes onto active sites, leading to the formation of multiple sites, first assimilated to fixed nanoparticles<sup>23</sup>. The deposition of Au occurs in parallel to the formation of Au(+III). This fraction of sample which doesn't turn into solid is removed from the system without any treatment and can't be recovered. For Pd, the exact mechanism of growth of metallic deposit can be discussed since it seems not to correspond to a simple model where the ion is reduced on existing nuclei sites<sup>4</sup>. Pd films form on glassy carbon by aggregation of nanoparticles accumulated onto the surface after its

reduction<sup>24</sup>. Depending on the applied potential, the growth of Pd can be described by different models: at low overpotential value, the reduction process occurs by formation of an intermediate of  $\text{PdCl}_2$ ; for medium overpotential value, it is a diffusion-controlled process leading to the formation of Pd nanoparticles by nucleation on active sites<sup>25</sup>, and for higher overpotential value, bulk Pd deposit can be observed<sup>26</sup>. In this case, the applied potential during the reduction step of CA experiment corresponds to strong overpotential, which is in favor of the formation of bulk metals. Moreover, since this absolute potential value is high, reduction of the solvent overlapped the metal reduction and can lead to loss of performances of the electrode, by formation of bubbles for examples (dihydrogen formation by proton reduction), explaining the impossibility to reach a higher capture yield efficiency.

#### IV.2.3. Limits of the method

The experimental results with FcMeOH and precious metals (Au and Pd) have shown some limitations in terms of depletion / capture yield efficiency. A summary of causes and explanations of deviation from theoretical model is presented in the Table 21 below.

**Table 3 - Causes and explanation of the differences between simulated and experimental depletion/capture yield efficiency**

CAUSES	EXPLANATION
<b>Deposition process</b>	Peculiar mechanism for deposition (nucleation, dismutation)
<b>Electrode material</b>	Non-integral electroactive surface (composite)
<b>Electrode shape</b>	Non-perfectly planar electrode (craft technics, composite)
<b>Ohmic drop</b>	Influence of the $\text{WE}_{\text{DEP}}$ on the potential required for steady state current on the $\text{WE}_{\text{det}}$ , and influence of the flow rate

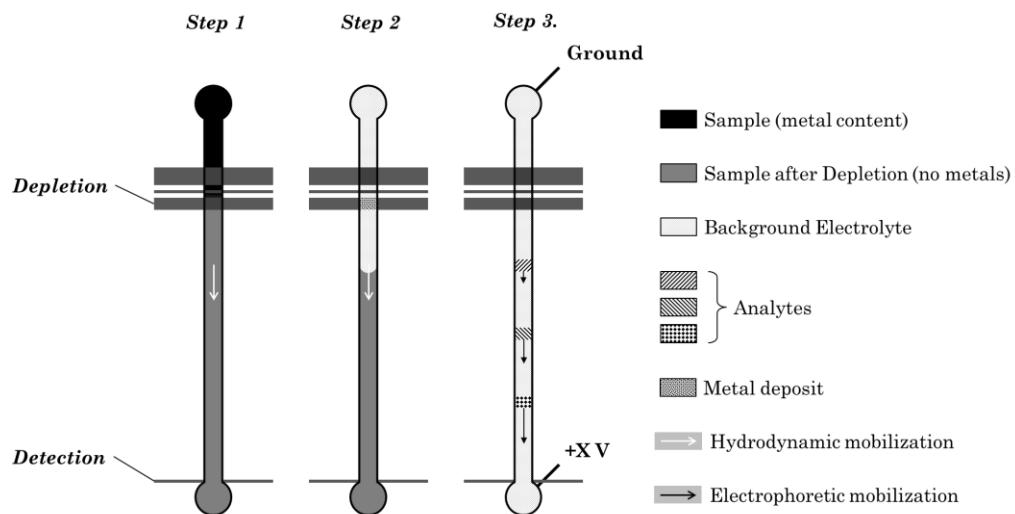
#### IV.2.4. Perspectives

With the preliminary results on the homemade microchip, without deep optimization, one microchannel can be used to treat 525 mL of leach liquor per year. For an industrial scale with more than  $4.25 \cdot 10^6 \text{ L.an}^{-1}$  solution to recover (corresponding to more than 25000 tons of WEEE, quantity treated by Morphosis in France each year<sup>27</sup>), it means a total number of more than  $8.1 \cdot 10^6$  microchannels. The set up could be considered as a multi-channel microchip as it already occurs<sup>28</sup>: with a 100 channels-microchip a surface of around  $64 \text{ m}^2$  would be necessary to locate all the microchips. The consideration of such process for recycling is still at its premises: various parameters should be optimized in terms of microchip geometry, experimental conditions and a previous preconcentration step as already discussed. This step would allow to reduce drastically the volumes to treat.

### IV.3. Conclusion

The capture of precious metals on C/PDMS composite electrode in homemade microchannel was demonstrated with an efficiency of up to 89 % for Pd and 71 % for Au for concentration levels attended in leach liquor from waste PCBs process. Optimized conditions were determined for low reduction potential (-1.2 and -1.0V for Pd and Au respectively), which overlaps with the solvent reduction. The difference in capture yield efficiency compared to theoretical study can be explained by multiple arguments such as the nature of the electrodeposition process, the electroactive surface and morphology of the electrode or the ohmic drop occurring when applying hydrodynamic flow in a microsystem. Nonetheless, attention must be paid for the possible use of this tool in industrial scale since current optimum conditions are still poorly sufficient for the treatment of high amount of liquid.

The capture process by depletion can also be used for concentration of species of interest prior to their separation by electrophoretic procedure (Figure 27). The concept is to electrodeposit metals on a first electrode placed in the microchannel by directly injecting the sample by hydrodynamic



**Figure 27 – Proposed scheme for the coupling of capture for preconcentration and electrophoresis for separation of metals coupled with amperometric detection**

mobilization and reducing it (step 1). The next step will consist in changing the media in the microchannel by filling it with BGE prior to electrophoretic separation (step 2). Then, the oxidation of the sample from the electrode dedicated to the capture is performed, followed by application of an electric field for migration (step 3). Ions stripping in solution will migrate until they reach a second microelectrode placed in in-channel configuration for the amperometric detection.

## V. SUPPORTING INFORMATION

---

### V.1. Background electrolyte composition determination

The importance of the background electrolyte (BGE) composition for the electrophoretic separation was highlighted, particularly since metal complex stability is based on chloride content<sup>10</sup>. Pd(+II) ion is sensitive to the chloride concentration in solution, forming an equilibrium between different chloro-complexes ( $\text{PdCl}_4^{2-}$  /  $\text{PdCl}_3^-$ ). Pt(+IV) ion is subject to hydrolysis when pH increases, forming complexes of  $\text{PtCl}_{6-x}(\text{OH})_x^{2-}$ . The concentration of chloride ions and the pH value need to be monitored to insure the stability of the metal complexes.

Moreover, the ionic strength of the BGE will impact the separation voltage since the current generated by the electric field for the separation is proportional to this one. If the generated current is too high, the resistance of the system will increase (Ohm's law) and will lead to Joule effect. This phenomenon, due to the collision of charge particles with ions in the electrolyte, restrains the application of a strong electric field to avoid the temperature increase and the apparition of bubbles that are likely to disrupt the proper functioning of the system.

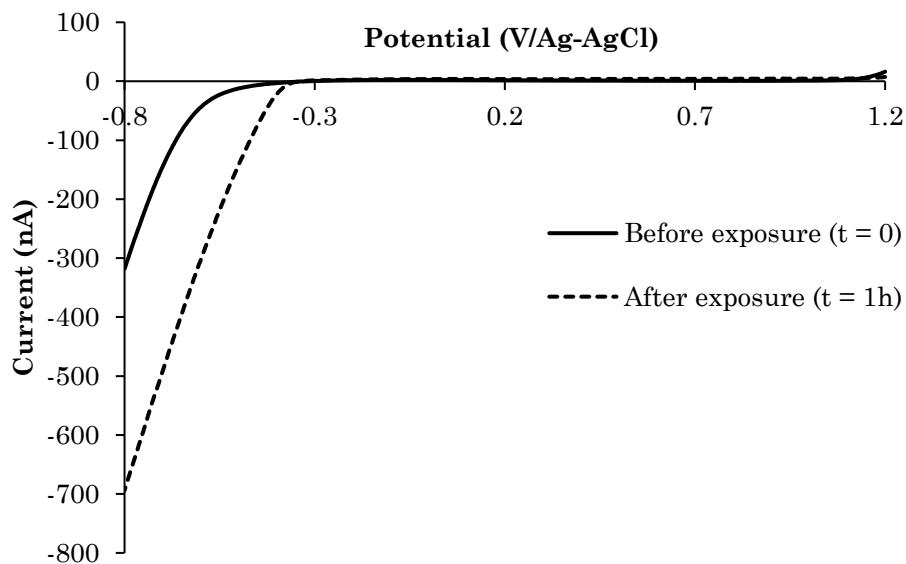
On the basis of the classical capillary electrophoresis results described Chapter II, we decided to work with a BGE of similar composition, *i.e.* high chloride content (controlled by NaCl and HCl) and a pH sufficiently low to avoid complexes hydrolysis (especially for Pt, as described in Chapter II).

### V.2. BGE and sample nature effect on the electrochemical detector

A low pH as the one of the BGE or of the samples can have a strong impact on the surface state of the electrode materials. The study of the detector's behavior in different BGEs is essential to better understand its conditions of use, to estimate its longevity or its field of application. The influence of highly acidic media (HCl) has been studied in our case.

A 30  $\mu\text{m}$  C/PDMS band electrode fabricated as described in Chapter III has been placed in an in-channel configuration with a glass-NOA® microchannel (100  $\mu\text{m}$  width x 40  $\mu\text{m}$  height). Voltammetric measurements were performed with a 2-electrodes setup, by short-circuiting the RE and the CE on a Ag/AgCl wire immersed in the microchannel outlet well, pre-filled with a solution of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl. The CVs of this solution before and after exposure of the WE with the acid medium (30 min) are shown in Figure 28.

A significant difference in the electrode behavior can be observed before and after exposure to HCl.

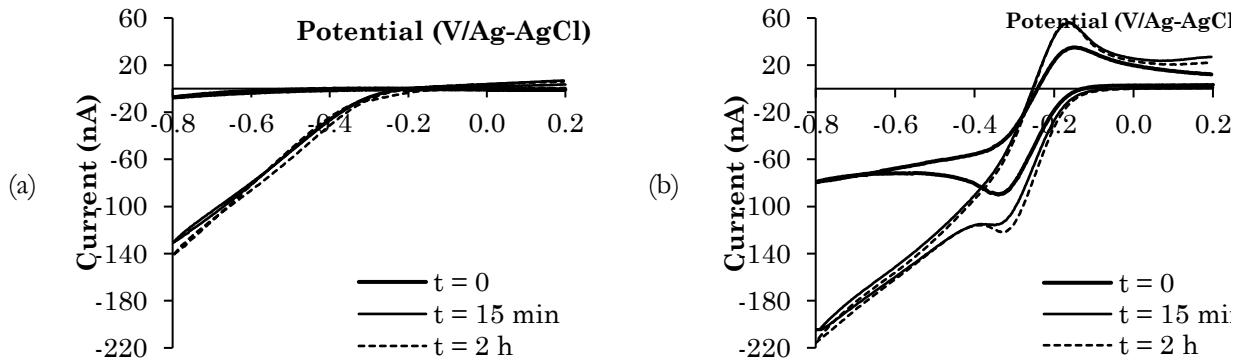


**Figure 28 – CVs of 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl on C/PDMS microelectrode in microchannel before and after 30 min exposure to the acid. Analytical conditions: CV from +1.2 to -0.8 V/Ag/AgCl, 100 mV.s<sup>-1</sup>, WE C/PDMS 30 μm x 100 μm, RE-CE Ag/AgCl wire**

In the reduction area, the proton reduction is shifted towards more positive values after exposure to 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl. The acid seems to act on the electrode surface state, leading to the catalysis of the reduction signal. This shift in reduction wall can lead to some difficulties for the detection of some species, especially if their reduction potential is very negative, near the wall. This phenomenon can be explained by the action of the acid on the structure of the composite, since PDMS can be hydrolyzed by HCl in certain conditions<sup>11</sup>, leading to dissolution of monomers and thus to a change of structure of the material. Nonetheless, no evolution of the voltammetric behavior of the electrode in the media was measured for longer time (< 24 h) and no removal of graphite from the PDMS matrix was observed.

The BGE can impact the detector since it is also composed of HCl, but in less important concentration. The influence of the exposition of the electrode to this solution has been performed, as well as the electrochemical characterization of Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> in these conditions. The results are shown in Figure 29.

As for 0.1 mol.L<sup>-1</sup> HCl, this medium has an impact on the CV behavior of the system. A solvent wall reaction can be observed after a few minutes and is constant (< -0.3 V) after 15 min. This evolution contributes to an increase in the Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> reduction signal on CV, with no shift in potential (-0.34 ± 0.01 V/Ag/AgCl). This phenomenon can be attributed to the same as described earlier which occurs on the surface of the electrode, stable after only a few minutes of exposure.



**Figure 29 - CVs of (a) BGE and (b) 5 mmol.L<sup>-1</sup> Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> in BGE on C/PDMS microelectrode in microchannel before and after exposure to the BGE. Analytical conditions: CV from +0.2 to -0.8 to 0.2 V/Ag/AgCl, 100 mV.s<sup>-1</sup>, WE C/PDMS 30 μm x 100 μm, RE-CE Ag/AgCl wire. BGE = 1 mmol.L<sup>-1</sup> HCl and 50 mmol.L<sup>-1</sup> NaCl**

Before any use of the C/PDMS as a tool for chronoamperometric detection in acidic media, a conditioning time is thus required to ensure the surface state of the electrode during analysis. A 15 min exposure time to the BGE is recommended before any analysis. It has to be pointed out that due to this change in behavior outlined by HCl, the signal for Pt reduction is overlapped by the reduction wall. This impacts directly its possible analysis on C/PDMS electrodes.

### V.3. Determination of the electroosmotic flow in a cross-shaped section

As described in Chapter I, the injection modes for electrokinetic separation in microfluidic device are commonly performed in cross-shaped microchannels according to three different methodologies, depending on the behavior of the analytes (described in Chapter 1). Due to its versatility, the “gated” injection mode has been first chosen to perform the analysis of metals from highly acidic media.

As for classical CE experiments, an electroosmotic flow can occur in a microchannel, due to surface charges of glass, NOA® or PDMS materials in contact with the BGE. The estimation of the electroosmotic mobility ( $\mu_{eo}$ ) is crucial to calculate the electrophoretic mobility of an ion i ( $\mu_{ep,i}$ ) after determination of its apparent mobility ( $\mu_{app,i}$ ), related by Equation 3:

$$\mu_{app,i} = \mu_{eo} + \mu_{ep,i} \quad \text{eq. 3}$$

The determination of the electro-osmotic mobility requires the injection of a neutral marker under an electric field. The migration time of this marker ( $t_{eo}$ ) is related to the electroosmotic flow by Equation 4:

$$\mu_{eo} = \frac{L_{tot} \cdot L_{det}}{V \cdot t_{eo}} \quad \text{eq. 4}$$

With  $L_{tot}$  = length between the cross section and the exit of the separation channel,  $L_{det}$  = length between the cross section and the detector,  $V$  = applied voltage,  $t_{eo}$  = electroosmotic migration time.  $V$  is

dependent on the electric field value  $\varepsilon$  of a section of a microchannel, such as  $V = \varepsilon \cdot d$ , with  $d$  the length of a microchannel. This value is dependent on the geometry of the microchannel.

Ferrocene methanol (FcMeOH) can be used as a neutral marker since it has no global charge and since it is oxidized on the C/PDMS composite for potential values superior to 0 V/Ag/AgCl. The “gated” injection mode of the probe has been performed using the same parameters as for  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  except for the detection potential (+0.8 V/Ag/AgCl) and no signal was observed for long time (up to 15 min), which is consistent with a BGE of very low pH value ( $\text{pH} < 3$ ). Performing this experiment during a sequence is therefore required to ensure that there is no change in  $\mu_{\text{eof}}$ .

#### V.4. Electrophoretic mobility calculation

As electrophoresis occurs in a non-linear single channel (contrary to classical capillary electrophoresis), there exists an effect of the geometry on the effective electric field really applied in the different microchannels. For a cross-shaped system with four different electrodes for the electric field application, one may take some considerations:

(i) The Kirchhoff's law is always respected (Equation 5). This law assumes that the sum of the effective electric fields (noted  $\varepsilon$ ) in each channel around the cross intersection is equal to zero. This law is only true for channels of similar dimensions (height and width) and filled with an electrolyte of similar composition/conductivity.

$$\sum_i \varepsilon_i = 0 \quad \text{eq. 5}$$

(ii) From this law, the following equations (Equation 6- a, b and c) can be found for the configuration described in Figure 5:

$$\varepsilon_S + \varepsilon_B + \varepsilon_{SW} + \varepsilon_{BW} = 0 \quad \text{eq. 6.a}$$

$$V_{SW} + V_{BW} = b \cdot \varepsilon_S + b \cdot \varepsilon_B + b \cdot \varepsilon_{SW} + a \cdot \varepsilon_{BW} \quad \text{eq. 6.b}$$

$$V_S = V_B = b \cdot \varepsilon_S = b \cdot \varepsilon_B, \text{ or } \varepsilon_S = \varepsilon_B \quad (\text{when S and B are grounded}) \quad \text{eq. 6.c}$$

With  $V_i$  = applied voltage in the well  $i$ ,  $\varepsilon_i$  = effective electric field value in the channel section between the cross section and the well  $i$ ,  $a$  and  $b$  = dimensions of the channel as indicated in Figure 5, with  $a$  the length of separation channel and  $b$  the length of the three other channels surrounding the cross section.

Depending on the injection mode, some approximations can be made to calculate the effective electric field value applied during analysis.

For the “gated” injection mode in the regular cross-shaped section where  $b = c$  (Figure 5), when applying potential (noted  $V$ ) at both SW and BW wells, the following equations are applicable (Equation 7 – a,b and c valid only during the separation step):

$$\varepsilon_{BW} = \frac{V_{SW} + V_{BW}}{\left(1 + 2 \cdot \frac{V_{SW}}{V_{BW}}\right) \cdot a + b} \quad eq. 7a$$

$$\varepsilon_{SW} = \frac{V_{SW}}{V_{BW}} \cdot \varepsilon_{BW} \cdot \frac{a}{b} \quad eq. 7b$$

and

$$\varepsilon_S = \varepsilon_B = -\left(\frac{\varepsilon_{SW} + \varepsilon_{BW}}{2}\right) \quad eq. 7c$$

Thanks to these equations, it is possible to calculate the “real” electric field applied in each branch of the cross-shaped microchannel in function of the voltages provided by the device. This value is then used for the estimation of electrophoretic mobility as it will be presented later.

For the “pinched” injection mode in the same channel design, the following approximation (Equation 8- a, b and c) can be done (for the separation step only):

$$\varepsilon_{BW} = \frac{2V_{SW} + V_{BW}}{4 \cdot a \cdot \frac{V_{SW}}{V_{BW}} + b + a} \quad eq. 8a$$

$$\varepsilon_{SW} = \frac{V_{SW}}{V_{BW}} \cdot \varepsilon_{BW} \cdot \frac{a}{b} \quad eq. 8b$$

And

$$\varepsilon_B = -(2\varepsilon_{SW} + \varepsilon_{BW}) \quad eq. 8c$$

The effective electric field in the separation channel ( $\varepsilon_{BW}$ ) is used to calculate the electric field applied between the wells, and thus to estimate the apparent electrophoretic mobility of an ion according to the following formula (Equation 9):

$$\mu_{app,i} = \frac{a \cdot a}{v_{BW} \cdot t_{m,i}} = \frac{a}{\varepsilon_{BW} \cdot t_{m,i}} \quad eq. 9$$

With  $v_{BW}$ , corrected voltage =  $\varepsilon_{BW} \cdot a$  and  $t_{m,i}$  = migration time of an ion i

Each electrophoretic mobility determination will be done with this equation.

## CONCLUSION

---

The electrochemical behavior of Pt, Pd and Au and Pd has been studied on C/PDMS homemade electrodes and compared to classical glassy carbon electrode. Pd and Au can still be electrodeposited despite the shift in solvent reduction wall potential, which leads to loss of performances of the electrode for Pt detection

by overlapping its reduction signal. The influence of such a metal deposit has been demonstrated, with an increase in the reduction signal of electroactive species and the catalysis of proton reduction on C/PDMS. The deposition of precious metals is also feasible under continuous flow in microchannels.

Commercially available microchip has been used to demonstrate the possible detection and quantification of Pt, Pd and Au with LOD sufficiently low to potentially detect these species in real leach liquor. The pre-purification of such samples has been pointed out since the direct analysis of leach liquor have shown matrix effect, due to the presence of other metals such as Cu(II) or to the leaching media itself. But since these microchips are expensive and with no possible geometry change, C/PDMS homemade electrodes developed in chapter 3 have been integrated in a reversible homemade Glass-NOA® microsystem and used for the first time for the electrophoretic separation of precious metals with amperometric detection. Such a system has shown limitation concerning the analysis of sample matrix with large difference in ionic strength with the BGE. A change in geometry and in the injection and separation parameters are required to successfully detect and quantify precious metals in highly acidic media. An electrophoretic frontal analysis mode can be envisaged for their quantitation in a single-channel configuration, simpler and usable for quantitation.

C/PDMS electrodes have also been integrated in a reversible homemade Glass-NOA® microsystem dedicated to the preconcentration and/or recovery of Pd and Au, based on the coupling between hydrodynamic injection of sample in a single microchannel and the continuous electroreduction of analytes on microelectrodes. Specific design has been developed showing a capture yield efficiency of up to 89 % for Pd and 71 % for Au from the solution under optimized conditions for concentration level corresponding to what is expected in real leach liquor. Further optimizations (electrode and microchannel dimensions, electrolyte composition) can be performed in the future to get later capture efficiency, even if this tool can already be used for analytical purpose, as preconcentrator to decrease LOD for example.

Both concepts can be coupled in order to preconcentrate the metals by their capture on microelectrodes, followed by their release and electrophoretic migration for detection in a single channel. Such a tool can be used to avoid matrix interferences during separation, but also to increase the limit of detection, especially since precious metals are present in low quantity.

## BIBLIOGRAPHY

---

- (1) Sawyer, D. T.; Chiericato, Glaico.; Angelis, C. T.; Nanni, E. J.; Tsuchiya, Tohru. Effects of Media and Electrode Materials on the Electrochemical Reduction of Dioxygen. *Anal. Chem.* **1982**, *54* (11), 1720–1724. <https://doi.org/10.1021/ac00248a014>.
- (2) Najdovski, I.; O'Mullane, A. P. The Effect of Electrode Material on the Electrochemical Formation of Porous Copper Surfaces Using Hydrogen Bubble Templating. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *722–723*, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.034>.

- (3) Lomax, D. J.; Dryfe, R. A. W. Electrodeposition of Au on Basal Plane Graphite and Graphene. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.023>.
- (4) Gu, S.; Wang, X.; Wei, Y.; Fang, B. Mechanism for Nucleation and Growth of Electrochemical Deposition of Palladium(II) on a Platinum Electrode in Hydrochloric Acid Solution. *Sci. China Chem.* **2014**, *57* (5), 755–762. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-5026-2>.
- (5) Chang, G.; Luo, Y.; Lu, W.; Qin, X.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. Electrodeposition Fabrication of Pd Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode Towards Methanol Oxidation Application. *Curr. Res. Nanotechnol.* **2013**, *4* (1), 1–7. <https://doi.org/10.3844/ajnsp.2013.1.7>.
- (6) Martínez-Paredes, G.; González-García, M. B.; Costa-García, A. In Situ Electrochemical Generation of Gold Nanostructured Screen-Printed Carbon Electrodes. Application to the Detection of Lead Underpotential Deposition. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (21), 4801–4808. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.085>.
- (7) Fuentes, Ana. S.; Filippin, A. F.; Aguirre, M. del C. Pd Nucleation and Growth Mechanism Deposited on Different Substrates. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *8*, 541–550. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.107>.
- (8) Quinet, P.; Proost, J.; Lierde, A. V. Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes. *Miner. Metall. Process.* **2005**, *22*, 17.
- (9) Jadhav, U.; Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **2015**, *5*. <https://doi.org/10.1038/srep14574>.
- (10) Zhang, H.-W.; Jia, L.; Hu, Z.-D. Determination of Palladium(II) as Chloro Complex by Capillary Zone Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **1995**, *704* (1), 242–246. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00121-3](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00121-3).
- (11) Ducom, G.; Laubie, B.; Ohannessian, A.; Chottier, C.; Germain, P.; Chatain, V. Hydrolysis of Polydimethylsiloxane Fluids in Controlled Aqueous Solutions. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* **2013**, *68* (4), 813–820. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.308>.
- (12) Hubau, A.; Chagnes, A.; Minier, M.; Touzé, S.; Chapron, S.; Guezennec, A.-G. Recycling-Oriented Methodology to Sample and Characterize the Metal Composition of Waste Printed Circuit Boards. *Waste Manag.* **2019**, *91*, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.041>.
- (13) Kutter, J.; S. Ramsey, R.; C. Jacobson, S.; Michael Ramsey, J. Determination of Metal Cations in Microchip Electrophoresis Using On-Chip Complexation and Sample Stacking. *J. Microcolumn Sep.* **1998**, *10*, 313–319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-667X\(1998\)10:4<313::AID-MCS1>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-667X(1998)10:4<313::AID-MCS1>3.0.CO;2-J).
- (14) Sueyoshi, K.; Kitagawa, F.; Otsuka, K. Recent Progress of Online Sample Preconcentration Techniques in Microchip Electrophoresis. *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2650–2666. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800272>.
- (15) Mishra, S.; Devi, N. Extraction of Copper(II) from Hydrochloric Acid Solution by Cyanex 921. *Hydrometallurgy* **2011**, *107* (1), 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.12.016>.
- (16) Thornton, M. J.; Fritz, J. S. Separation of Metal Cations in Acidic Solution by Capillary Electrophoresis with Direct and Indirect UV Detection. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1997**, *20* (12), 653–656. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240201207>.
- (17) Livingstone, S. E. *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*; Elsevier, 2017.
- (18) Hasegawa, H.; Barua, S.; Wakabayashi, T.; Mashio, A.; Maki, T.; Furusho, Y.; Rahman, I. M. M. Selective Recovery of Gold, Palladium, or Platinum from Acidic Waste Solution. *Microchem. J.* **2018**, *139*, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.025>.

- (19) Watanabe, T.; Shibano, S.; Maeda, H.; Sugitani, A.; Katayama, M.; Matsumoto, Y.; Einaga, Y. Fabrication of a Microfluidic Device with Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Analysis. *Electrochimica Acta* **2016**, *197*, 159–166.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.035>.
- (20) Amatore, C.; Da Mota, N.; Sella, C.; Thouin, L. Theory and Experiments of Transport at Channel Microband Electrodes under Laminar Flows. 1. Steady-State Regimes at a Single Electrode. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (22), 8502–8510. <https://doi.org/10.1021/ac070971y>.
- (21) Oliveira, R.; Sella, C.; Souprayen, C.; Ait-Yahiatene, E.; Slim, C.; Griveau, S.; Thouin, L.; Bediouï, F. Development of a Flow Microsensor for Selective Detection of Nitric Oxide in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Electrochimica Acta* **2018**, *286*, 365–373.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.158>.
- (22) O'Mullane, A. P.; Zhang, J.; Brajter-Toth, A.; Bond, A. M. Higher Harmonic Large-Amplitude Fourier Transformed Alternating Current Voltammetry: Analytical Attributes Derived from Studies of the Oxidation of Ferrocenemethanol and Uric Acid at a Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chem.* **2008**, *80* (12), 4614–4626.  
<https://doi.org/10.1021/ac0715221>.
- (23) Komsisyska, L.; Staikov, G. Electrococrystallization of Au Nanoparticles on Glassy Carbon from HClO<sub>4</sub> Solution Containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 168–172.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.013>.
- (24) Chang, G.; Luo, Y.; Lu, W.; Qin, X.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. Electrodeposition Fabrication of Pd Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode Towards Methanol Oxidation Application. *Curr. Res. Nanotechnol.* **2013**, *4* (1), 1–7. <https://doi.org/10.3844/ajnsp.2013.1.7>.
- (25) Alvarez, A.; Salinas, D. R. Formation of Cu/Pd Bimetallic Crystals by Electrochemical Deposition. *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA* **2010**, *55*, 3714–3720.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.076>.
- (26) Sahin, A.; Huang, Q.; Cotte, J. M.; Baker-O'Neal, B. C. Electrochemical Palladium Deposition for Reducing Critical Dimensions in Nanostructures. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (12), D697–D703. <https://doi.org/10.1149/2.0851412jes>.
- (27) Morphosis - Nos installations <https://www.morphosis.fr/page/nos-installations.html#contenu> (accessed Aug 23, 2019).
- (28) Vladislavljević, G. T.; Khalid, N.; Neves, M. A.; Kuroiwa, T.; Nakajima, M.; Uemura, K.; Ichikawa, S.; Kobayashi, I. Industrial Lab-on-a-Chip: Design, Applications and Scale-up for Drug Discovery and Delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65* (11), 1626–1663.  
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.07.017>.

**CONCLUSION  
GÉNÉRALE /  
GENERAL  
CONCLUSION**

Une étude bibliographique a permis de montrer l'intérêt et la nécessité du recyclage des D3E, en particulier pour la récupération des circuits imprimés qui contiennent de nombreuses espèces critiques, tels que les métaux précieux (Pt, Pd et Au). Avec des quantités astronomiques rejetées tous les jours dans nos poubelles ( $> 2000$  tonnes), la récupération de ces déchets apparaît comme un enjeu stratégique. Les procédés de recyclages classiques pour la récupération de ces métaux précieux ont été inventoriés, montrant l'importance de la nature des lixiviats au cours des procédés d'hydrométallurgie vis-à-vis de l'efficacité et de la spécificité de l'extraction des métaux. Nous avons étudié la spéciation de ces métaux dans des milieux prometteurs de lixiviat type (HCl avec ou sans thiourée) par différentes techniques dans le but de déterminer leurs propriétés physico-chimiques, et ainsi optimiser les conditions de leur quantification et récupération dans des systèmes analytiques au format microfluidique. Une puce microfluidique a été créée, contenant des électrodes C/PDMS fabriquées par des techniques de « Screen-Printing », caractérisées et utilisées pour la première fois dans un système hybride verre-NOA® réversible, c'est-à-dire non scellé. Nous avons par la suite développé différents outils microfluidiques pour l'analyse et la récupération des métaux : (i) le premier pour le couplage de la séparation électrophorétique avec un mode de détection ampérométrique, présenté comme prometteur pour l'analyse du Pt, Au et Pd, et comparé à un système commercial, tandis que les électrodes C/PDMS ont aussi été utilisées pour (ii) la capture des métaux en microcanal simple, sous flux continu.

L'étude de spéciation des métaux ciblés a montré l'existence et la stabilité de chlorocomplexes métalliques en matrice acide, ainsi que la formation de complexes de thiourée, ligand composant certains lixiviats, lorsque ajouté en solution, même en présence d'un excès de chlorure (ratio mol/mol  $> 1/100$ ). L'étude de spéciation a été effectuée par spectroscopie UV-Visible pour identifier et caractériser les complexes, ainsi que par électrophorèse capillaire pour séparer les différentes espèces considérées sous forme chloro- et thiourée-complexées, ce qui n'avait jamais été effectué à notre connaissance. La caractérisation électrochimique a rendu compte de la nature électroactive des chlorocomplexes et de la possibilité de les électrodéposer sur substrat conducteur, démontrant ainsi la possibilité de coupler une détection ampérométrique à une séparation électrophorétique au format classique ou microfluidique. Par ailleurs, l'analyse électrochimique des complexes de thiourée a montré leur inactivité dans le domaine de potentiel considéré (de -0,3 à +1,2 V/SCE). Le prétraitement de tels échantillons pour modifier la nature du lixiviat, supprimer d'éventuels interférents ou concentrer les espèces ciblées est recommandé pour considérer leur analyse par voie microfluidique, plutôt que de considérer une nouvelle stratégie de détection.

La conception et le développement d'un système hybride verre-NOA® fermé avec une plaque de PDMS contenant une microélectrode bande composite à base de graphite ont été effectués par utilisation de procédés de lithographie douce et de « screen-printing », développés à l'IPGG, avec comme objectif la séparation électrophorétique en microcanal couplé à une détection électrochimique. La caractérisation électrochimique du détecteur miniaturisé (électrode bande jusqu'à 30 µm de large) a été effectuée. Le couplage

entre une séparation électrophorétique et une détection ampérométrique a permis l'analyse d'un composé modèle par injection en mode « gated », avec optimisation des conditions expérimentales afin de s'affranchir de l'interaction entre les deux champs électriques employés. Les performances analytiques ont été estimées, ainsi que la reproductibilité du système. Les avantages majeurs de ce système résident dans sa simplicité, son caractère réversible, permettant le nettoyage et le repositionnement facile de l'électrode de détection (augmentant ainsi sa durée de vie), et son faible coût de production (environ 1€ par puce).

L'utilisation de puces commerciales a été considérée pour l'analyse des métaux précieux afin d'effectuer la preuve de concept, mettant en lumière le développement d'une méthode robuste avec des limites de détection (0.4, 0.2 and 3.8 mg.L<sup>-1</sup> pour Pt, Pd et Au respectivement) plus faibles que les concentrations attendues en milieu réel ( $> 10 \text{ mg/L}$ ). L'injection de lixiviats réels a montré l'influence d'interférents matriciels sur la qualité des résultats, en particulier l'influence du cuivre. Des étapes de traitements préalables sont de ce fait recommandées pour simplifier la nature des lixiviats et rendre possible la détection des espèces d'intérêt. Toutefois, les puces commerciales sont coûteuses et exigent des procédés de fabrication techniques. Les électrodes en platine sont par ailleurs sujettes à l'action du milieux lixiviant, potentiellement nuisible pour l'analyse. De plus, la géométrie de ces systèmes est unique et ne peut être modulée pour concevoir de nouveaux microsystèmes, d'où l'intérêt de développer des puces « maison ».

Dans cette optique, la méthode d'analyse a été transposée pour l'analyse des métaux précieux en milieu acide sur les puces « maison », et n'a pas permis l'obtention de pics résolus, mais des plateaux. Un redimensionnement de la géométrie de ces puces et une optimisation des conditions d'analyse semble donc sera nécessaire. Toutefois, le mode d'analyse électrophorétique frontal (consistant en l'injection continue d'un échantillon) peut être employé puisqu'il se révèle compatible avec l'utilisation de dispositifs microfluidiques simples, à base de monocanaux, et n'induit pas de protocole spécifique contrairement au mode d'injection « gated ».

Un nouveau microsystème a aussi été conçu pour la préconcentration de Pd et Au par réduction électrochimique sous flux hydrodynamique pour une géométrie d'électrode (500 µm de large) et de microcanaux (2 mm de largeur) initialement optimisée par simulation numérique pour un débit inférieur à 1 µL.min<sup>-1</sup>. Les taux de déplétion atteints sont très satisfaisants, avec un maximum de 89 % pour Pd, même s'ils diffèrent des prédictions obtenues par simulation (95%). Cette différence peut être attribuée à la non-planéité des électrodes, à sa nature composite, à l'apparition de chute ohmique ou au mécanisme de réduction des métaux, parmi d'autres. Afin d'améliorer ce taux de déplétion, un changement de géométrie peut être considéré et devrait permettre de s'affranchir des biais identifiés lors de cette étude. Ces résultats sont prometteurs quant à l'utilisation de cet outil microfluidique dans l'optique d'une préconcentration effective. Les électrodes peuvent en effet être utilisées pour la préconcentration en ligne de métaux d'un échantillon par électrodépôt sur une zone restreinte d'un microcanal simple avant réoxydation et séparation sous champ électrique et détection

ampérométrique. Cette méthodologie présente l'avantage de proposer un système entièrement intégré pour le traitement/séparation/détection en microsystème simple.

Une application à plus long terme concerne la récupération des métaux stratégiques, capturés sous forme métallique sur une surface conductrice suivi d'une simple réoxydation de cette même électrode dans un milieu d'intérêt pour leur revalorisation et potentiellement différent de la matrice initiale. Une seconde application possible concerne la dépollution des eaux (incluant des lixiviats) avant leur retour à l'environnement.

La polyvalence des puces conçues au laboratoire est prometteuse pour une grande variété d'applications.

\*

A bibliographic study showed the interest and the necessity of WEEE recycling, particularly for the recovery of PCBs which contain numerous critical species, such as precious metals (Pt, Pd and Au). With astronomical amounts disposed every day in our bins ( $> 2000$  tonnes), the recovery of this waste appears to be a strategic issue. Classical recycling paths for the specific recovery of these precious metals have been pointed out, showing the importance of the leach media in hydrometallurgical processes for higher efficiency and specificity of the process. We have therefore studied the speciation of these metals in promising leaching media (HCl with or without thiourea) by different techniques in order to determine their physico-chemical properties, in order to optimize the conditions for their quantification and recovery in analytical microsystems. An original microchip has been designed, with integrated C/PDMS electrodes fabricated by screen-printing technics, characterized and used for the first time in an openable microchip made of glass-NOA® materials. We have therefore developed different microfluidic devices as tools for metal analysis and recovery : (i) the first by coupling an electrophoretic separation mode with an amperometric detection mode, shown as promising for the analysis of Pt, Au and Pd, in comparison to commercial system, while the C/PDMS electrodes have also been used for (ii) capture of the metals in single-channel microchip, with continuous flow.

The speciation study of targeted metals showed the existence and stability of precious metal chlorocomplexes in acidic matrices, as well as the formation of new complexes with thiourea, ligand component of some leachates, when added in solution even in presence of chloride excess. This speciation study was carried out by UV spectroscopy to identify and characterize the complexes, as well as by capillary electrophoresis to separate the different species considered in chloro and thiourea forms, the latter having not been carried out to our knowledge. The electrochemical characterization of the species has made it possible to account for the electroactive nature of chlorocomplexes and the possibility of electroplating them on conductive substrates, thus demonstrating the ease of coupling between an amperometric detection and an electrophoretic separation on a microfluidic chip. However, electrochemical analysis of thiourea complexes cannot be considered due to their inactivity in the potential domains considered. Pre-processing of such samples is therefore recommended to consider their analysis in this way in classical or microfluidic format, before considering new strategies for

detection.

The conception and development of hybrid glass-NOA® systems sealed by a PDMS plate integrating graphite-based composite microelectrodes strips were achieved by using soft-lithographic and screen-printing inspired processes, developed with the IPGG, aiming the electrophoretic separation in microchannel coupled with an electrochemical detection. The electrochemical characterization of the miniaturized sensor (strip electrode down to 30 µm width) was performed. The coupling of an electrophoretic separation with an amperometric detection permit the analysis of a model compound injected in "gated" mode, after optimization of the experimental conditions in order to control the interaction between the two generated electric fields. The analytical performances were thus improved, as well as the reproducibility of the analytical system. The major advantages of the system are its simplicity, its resealable nature, allowing a gain in lifetime, easy cleaning and repositioning of the sensing electrode (thus increasing its lifetime), while maintaining a low production cost (about 1€ per chip).

The use of commercial chips was considered to demonstrate the feasibility of the concept of the analysis of precious metals, highlighting the development of a robust and efficient method and lower detection limits than expected for real samples ( $> 10 \text{ mg/L}$ ). The injection of real leachate highlighted the influence of matrix interferences on the quality of the results, in particular the influence of copper. Prior treatment steps are therefore recommended to simplify the nature of the leach liquor and to detect species of interest. However, commercial chips are expensive and require technical manufacturing processes. Platinum electrodes are also subject to the action of the leaching medium, which is potentially harmful for analysis. Moreover, the geometry of these systems is unique and cannot be modulated to design new microsystems, hence the interest in developing "in-house" chips.

In this context, the analytical method was transposed for the analysis of precious metals in an acid medium with homemade chip, and did not in resolved peaks, but in plateau. A resizing of the geometry of the "in-house" chip with optimization of analytical conditions will be necessary. However, the frontal electrophoretic analysis mode (consisting of the continuous injection of a sample) can be considered for the analysis of precious metals and for their quantification, since it is a compatible with the use of simple microfluidic device containing single channels and does not induce a specific protocol, unlike the "gated" injection mode.

A new microsystem has also been developed for preconcentration by electrochemical reduction of Pd and Au under hydrodynamic flow, with optimization of experimental conditions for a device geometry (electrode of 500 µm width and channel of 2000 µm width) initially designed by numerical simulation pour a flow rate of  $2.5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . The depletion yield efficiency achieved are very satisfying, with up to 89% for Pd, even if it differs from the predictions obtained by simulation (95%). This difference can be attributed to non-planar electrodes, their composite nature, the occurrence of ohmic drop or the reaction mechanism for metal

reduction, among others. In order to increase the depletion yield efficiency, a change in geometry can be considered and should make it possible to avoid the biases identified in this study. These results are promising for the use of these tools for different purposes. The electrode can indeed be used for the in-line preconcentration of metals in the sample by electrodeposition on a restricted area of a single microchannel before separation under electric field and detection by amperometry. This methodology has the advantage of a fully integrated system for sample processing / separation / detection in a simple microfluidic system.

A longer-term application concerns the recovery of strategic metals, captured in metallic form on a conductive surface followed by a simple reoxidation of the same electrode in a medium of interest for their recovery and potentially different from the initial matrix. A second application concerns the depollution of water (including leachate solutions) before its release into the environment.

The versatility of the chips designed in the laboratory is promising for a large variety of applications.

## RÉSUMÉ

---

Les sciences analytiques sont de plus en plus associées aux objectifs de production durable selon deux approches : la caractérisation des produits et procédés avant et après un procédé de recyclage, et le développement de nouvelles méthodologies analytiques vertes de recyclage en vue de leur valorisation. En particulier, les déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E) sont aujourd'hui considérés comme des mines urbaines du fait de leur composition, riche en espèces métalliques d'intérêt. Concernant ces dernières, il existe différentes méthodes d'analyse, avant et après recyclage, qui mettent en œuvre des technologies classiques (ICP-AES, ICP OES, XRD, fluorescence de rayons X). Nous proposons dans ce travail d'apporter une contribution innovante dans ce domaine en développant un laboratoire sur puce mettant en œuvre le couplage entre une séparation électrophorétique et une détection ampérométrique. Par rapport aux technologies existantes, ce type de dispositif servira non seulement d'outil d'analyse pour le suivi en temps réel d'un processus industriel de recyclage, mais aussi d'outil de recyclage avec la potentielle récupération des métaux précieux (Platine, Palladium et Or) sous forme solide par déplétion électrochimique. Le développement d'une stratégie de valorisation a ainsi été exploré, grâce à l'intégration de microélectrodes composites pour la détection des métaux précieux issus de lixiviats acides au sein d'un microsystème réversible aux multiples avantages par rapport aux microsystèmes conventionnels. Un tel dispositif en flux a été adapté pour l'électrodépôt des métaux avec des taux proches de 80 %.

## MOTS CLÉS

---

Métaux précieux, Microfluidique, Électrophorèse, Ampérométrie, Microélectrodes

## ABSTRACT

---

Analytical sciences are increasingly associated with sustainable production objectives through two approaches: the characterization of products and processes before and after a recycling process, and the development of new green analytical recycling methodologies for their recovery. In particular, waste electrical and electronic equipments (WEEE) are nowadays considered as urban mines because of their composition, rich in metallic species of interest. For the latter, there are different methods of analysis, before and after recycling, using conventional technologies (ICP-AES, ICP OES, XRD, X-ray fluorescence).

In this work, we propose to make an innovative contribution in this field by developing a lab-on-a-chip implementing the coupling between electrophoretic separation and amperometric detection. Compared to existing technologies, this type of device will serve not only as an analytical tool for real-time monitoring of an industrial recycling process, but also as a recycling tool with the potential recovery of precious metals (Platinum, Palladium and Gold) in solid form by electrochemical depletion. The development of a recovery strategy was thus explored, thanks to the integration of composite microelectrodes for the detection of precious metals from acid leachate within a reversible microsystem with multiple advantages compared to conventional microsystems. Such a flow system has been adapted for metal depletion with rates close to 80%.

## KEYWORDS

---

Precious metals, Microfluidic, Electrophoresis, Amperometry, Microelectrodes