

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	7
1. Les points quantiques.....	7
1.1 Approche de chimie verte	8
1.2 La synthèse de PQC	10
1.3 Passivation, fonctionnalisation et purification des PQC	14
1.3.1 Passivation des PQC	14
1.3.2 Fonctionnalisation des PQC.....	15
1.3.3 Purification des PQC.....	16
1.4 Les drêches de brasserie.....	17
1.4.1 Production des drêches de brasserie	18
1.4.2 Facteurs influençant la production de drêche.....	18
1.5 Fluorescence des PQC	19
1.5.1 Description.....	20
1.5.2 Origine de la fluorescence	21
1.6. Quelques applications des PQC	22
1.6.1 La détection.....	22
CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES	27
Matériels	27
2. 27	
2.1 Caractérisation de la drêche de brasserie	27
2.2 Synthèse des PQC	28
Le développement de la méthode de synthèse s'est fait par différentes itérations. En effet, les étapes parcourues sont caractérisées par une variation de température, de temps de réaction au microonde. Les paramètres présentant les meilleurs résultats de fluorescence sont retenues pour constituer la méthode finale (figure 2.2).....	28
2.2.1. Carbonisation préalable de la drêche	28
2.2.2 Processus d'extraction des PQC	29
2.3 Détermination du rendement quantique de fluorescence	30
2.3.1 Calcul du rendement quantique de fluorescence.....	31
2.4 Caractérisation des PQC	31
2.4.1 Spectroscopie	32
2.4.2 Microscopie à transmission électronique (TEM).....	32
2.5 Essai d'extinction de fluorescence (fluorescence quenching)	34
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	35

3.	Formation des PQC à base de drêche de brasserie	35
3.1	Détermination du rendement quantique de fluorescence	36
3.2	Optimisation des conditions de la réaction de synthèse.....	37
3.2.1	Influence du pH.....	38
3.2.2	Absorbance des PQC	41
3.2.3	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	42
3.2.4	Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS).....	43
3.2.5	Microscopie a transmission électronique.....	44
3.3	Application à la détection des métaux par le principe d’extinction de fluorescence (fluorescence quenching).....	44
CONCLUSION		49
RECOMMANDATIONS		51
RÉFÉRENCES		52

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1: Méthodes de synthèses des PQC à partir des précurseurs naturels	11
Tableau 1.2: Méthodes ascendantes de synthèse de PQC avec des produits chimiques purs (Picard-Lafond, 2017)	12
Tableau 1.3: Méthodes descendantes de synthèse de PQC avec des produits chimiques purs (Picard-Lafond, 2017).....	14
Tableau 1.4 : Tableau présentant quelques PQC avec les éléments pouvant être détectés.....	36
Tableau 2.1: Description des mesures de caractérisation des PQC	11
Tableau 3.1: Paramètres physico-chimiques mesurés de drêche de brasserie	12
Tableau 3.2: Valeurs du rendement quantique du sulfate de quinine et des PQC	14

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Mécanisme de centrifugation pour l'obtention des films de PQC (Kim et al, 2015).....	16
Figure 1.2: Modes de gestion des résidus générés par la fabrication de la bière (Solinov, 2013).....	21
Figure 1.3: A) Mise en évidence de l'émission dépendante de l'excitation pour des PQC passivés faits à base de PEG et PPEI-EI. B) Effet de la passivation des PQC par le PEG sur l'émission des surfaces passivées (Sun et al, 2006).....	21
Figure 1.4: Images à différentes longueurs d'onde d'excitation de la fluorescence in vivo d'une souris ayant reçu une injection de PQC Le rouge et le vert représentant les signaux fluorescents des PQC et la fluorescence propre des tissus, respectivement. (H. Tao et al, 2012).....	24
Figure 2.1: Drêche de brasserie avant la carbonisation A) et après la carbonisation B).....	29
Figure 2.2: étapes de production des PQC après itérations du développement de la méthode.....	34
Figure 2.3: Mécanisme d'extinction de fluorescence de PQC en présence de Fe ³⁺ (Li. Y., et al 2018).....	34
Figure 3.1: Spectre FTIR de la drêche de brasserie	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.2: Spectres d'émission de fluorescence des PQC avec A) Température de traitement variable B) Temps de réaction variable C) Concentrations en PQC variables.....	39
Figure 3.3: Spectres d'émission de fluorescence des points carbonés avec A) à 250 °C pendant 10 minutes avec longueurs d'onde d'excitation variables B) avec des solvants variables C) dans une plage de pH.	40
Figure 3.4: Spectre d'absorption des PQC A) avec différents pH B) avec différents temps de réaction C) avec différentes températures.....	41
Figure 3.5: Spectres FTIR des PQC et de l'urée.....	42
Figure 3.6: Spectres XPS des PQC.....	43
Figure 3.7: Images TEM des PQC a) 200nm b) 5nm	44
Figure 3.8: A) Spectre de fluorescence des PQC avec des concentrations croissantes de Cu ²⁺ B) Intensité du pic de fluorescence des points de carbone avec des concentrations de Cu ²⁺ (excitation 350 nm).....	45

Figure 3.9: Diminution visuelle de l'intensité de la luminescence bleue des PQC.....	46
Figure 3.10: A) Spectres de fluorescence des PQC à concentration croissante en Fe ³⁺ B) Intensité maximale de fluorescence des PQC avec des concentrations de Fe ³⁺ (excitation 350 nm).....	47
Figure 3.11: Effet de la concentration de quelques ions métalliques sur la fluorescence des PQC (excitation 350 nm).....	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABS	Absorption
AFM	Microscopie à force atomique
ATR	Réflectance totale atténuée
CND	Nanopoint de carbone
CNP	Nanoparticules de carbone
CNT	Nanotube de carbone
CQD/PQC	Point quantique de carbone
d	Diamètre
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
EDE	Émission dépendante de l'excitation
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
eV	Électron-volt
g	Gramme
GO	Oxyde de graphène
GQD	Point quantique de graphène
Hz	Hertz
hv	Onde lumineuse
IR	Infrarouge

IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
PAH	Hydrocarbure aromatique polycyclique
PEG	Polyéthylène glycol
PL	Photoluminescence
PPEI-EI	Poly(propionyléthylèneimine- <i>co</i> -éthylèneimine)
ppm	Partie par million
s	Seconde
TEM	Transmission electron microscopy
THF	Tétrahydrofurane
QD	Points quantiques
UV	Ultra-violet
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

a.u.	Unité arbitraire
cm	Centimètre
h	Heure
M	Molaire
mg	Miligramme
min	Minute
mL	Mililitre
mm	Milimètre
mol	Mole
nm	Nanomètre
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation
°	Degré
°C	Degré Celsius
μm	Micromètre
$\lambda_{ém}$	Longueur d'onde d'émission

INTRODUCTION

Mise en contexte

Les nanomatériaux fluorescents font de plus en plus l'objet de multiples études compte tenu de leurs propriétés optiques (Papaionannou, 2018). Les points quantiques de carbone (PQC) sont des nanostructures de semi-conducteurs possédant un noyau fait de carbone graphitique. Ils ont une notoriété pour leur utilisation en imagerie, comme traceurs et peuvent être intégrés dans des dispositifs photovoltaïques, dus à leur forte stabilité et leur faible toxicité.

De manière générale, chaque type de PQ possède ses propres propriétés physicochimiques uniques, qui déterminent à leur tour sa toxicité potentielle ou son absence de toxicité. Par ailleurs, il est d'autant plus intéressant d'étudier les points quantiques de carbones (PQC), car ils peuvent être formés à partir de matériaux biosourcés. La synthèse de PQC peut se faire à base de divers précurseurs constitués essentiellement de composés chimiques purs, biomasse végétale et animale. La nature des précurseurs est alors capable d'influencer considérablement les propriétés des PQC obtenus. Il est également important de mettre en lumière les voies et méthodes adoptées pour synthétiser les PQC. De récentes études font état de méthodes différentes les unes des autres parmi lesquelles certaines présentent un temps de réaction beaucoup plus long que d'autres, une réalisation plus ou moins complexe, et des équipements plus ou moins accessibles.

Par ailleurs, il est indéniable que joindre la synthèse de PQC à une approche écoresponsable constituerait un élément innovateur aux multiples études réalisées en ce qui concerne ces nanomatériaux. Ainsi, il est mis en évidence une approche de « chimie verte » en consommant un minimum de matières premières et d'énergie, en utilisant moins de réactifs nocifs et en produisant des produits fonctionnels avec une toxicité plus basse et/ou une meilleure biodégradabilité.

L'industrie brassicole est un secteur en constante expansion et ses résidus peuvent être une source innovante de points quantiques de carbone. En effet, on compte en 2018 environ 218 entreprises brassicoles au Québec avec une augmentation annuelle de 14,7% (Association des microbrasseurs du Québec, 2018). Si la production de bière est croissante, la quantité de déchets générés croît également et dépendamment du type de bière produite, elle peut être constituée de matière azotée, phosphorée, grasse. Le processus de fabrication de la bière se résume par une mixture qui fermente pendant plusieurs jours à l'aide de levures. Le sucre se transforme alors en alcool et en dioxyde de carbone. Les sous-produits forment la drêche. La production de bière génère des déchets dont la majeure partie est constituée de drêche de brasserie résultant du brassage des céréales. Deux cents tonnes de drêches sont produites par 10000 hl de bière soit 5 kg par hl (Anca Fărcaș et al., 2014). Si la destination principale est jusqu'ici l'alimentation animale, il est intéressant d'explorer la possibilité d'une valorisation de ce déchet en tant que précurseur à la synthèse de PQC.

D'entrée de jeu cela fait appel à l'élaboration d'une méthode relativement simple d'opération. Plusieurs études montrent l'usage de radiations microondes pour la synthèse de PQC, peu d'entre elles mettent en évidence l'utilisation de cette voie avec comme précurseur un déchet industriel, d'où l'intérêt de se focaliser sur la question. Il s'agit dès lors de faire intervenir la drêche de brasserie en amont du processus de synthèse de PQC en utilisant un simple four à microonde comme équipement et envisager la possibilité d'intervention d'un agent de passivation. L'agent de passivation crée une fine couche de revêtement isolant qui protège la surface des PQC contre les impuretés et améliore ainsi davantage leur intensité de fluorescence (Ansi.V et al. 2018).

Dans le cas particulier de la drêche de brasserie, il y a lieu tout d'abord de déterminer la composition physico-chimique de cette source et d'évaluer la capacité des éléments chimiques présents à agir comme agent de passivation. Cela conduira donc à conclure sur l'apport ou non d'un agent de passivation externe pour l'amélioration de la fluorescence des PQC obtenus.

Objectifs du mémoire

L'objectif de cette étude est donc de manière générale de présenter à la fois une nouvelle approche de revalorisation de drêche de brasserie, un déchet industriel produit en grande quantité par l'industrie brassicole et une nouvelle méthode de préparation des PQC. De manière spécifique, le mémoire présente un protocole complet de synthèse de PQC à base de drêche de brasserie. Il est par la suite nécessaire de caractériser les PQC produits, ceci passe par plusieurs tests:

- **Spectrométrie à fluorescence** : celle-ci permet de déterminer les plages d'émissions des nanoparticules produites en fonction de la variation des longueurs d'onde d'excitation. Il est question également de voir l'influence de quelques paramètres de la réaction sur l'intensité et la nature de la photoluminescence perçue.
- **Spectrométrie UV** : celle-ci donne une idée de la plage d'absorbance des nanoparticules produites lorsque celles-ci sont soumises à des rayons UV incidents de longueur d'onde variable.
- **Spectrométrie FTIR** : ce test aboutit à la détermination des différents groupes fonctionnels présents en surface des nanoparticules produites.
- **Microscopie à transmission électronique** : il s'agit ici de déterminer la taille et la répartition des différentes nanoparticules produites.

Le dernier objectif spécifique est de tester l'aptitude des points quantiques de carbone réalisés à servir à la détection d'ions métalliques.

Les hypothèses de recherche

Deux hypothèses principales peuvent être évoquées :

- Une méthode alternative de valorisation des drêches de brasserie peut être mise en place par la production de points quantiques de carbone issus de ces déchets de l'industrie brassicole.
- En outre, les points quantiques de carbone produits peuvent agir comme agents de détection d'ions métalliques qui dans certaines quantités dans l'environnement représentent une véritable source de pollution.

La validation de ces deux hypothèses passe par la mise sur pied d'un protocole expérimental de synthèse des points quantiques de carbone et d'observation de leurs caractéristiques optiques. Par la suite pour valider la deuxième hypothèse, la variation d'intensité de fluorescence est mesurée en relation avec la variation de concentration en ion métallique en solution à l'aide du principe d'extinction de fluorescence (fluorescence quenching). Par la suite, il devient important d'évaluer la sensibilité avec laquelle la concentration de divers ions métalliques est liée à la variation de l'intensité de fluorescence.

Le plan du mémoire

Le présent document est donc structuré ainsi qu'il suit :

- Le chapitre 1 montre une revue des études réalisées dans le secteur des PQC qui mettent en évidence l'origine et décrivent les propriétés de fluorescence des nanoparticules. Aussi, la revue de littérature permettra de connaître les éléments qui entrent en jeu dans la production des drêches de brasserie.
- Le chapitre 2 explique les matériaux et des procédures utilisés pour préparer et caractériser les PQC produits et par la suite tracer quelques ions métalliques à l'aide de ces PQC.
- Le chapitre 3 présente les résultats obtenus pour les différents tests réalisés suivis d'une discussion de ces résultats relativement à la sensibilité des PQC vis-à-vis des concentrations des différents types d'ions métalliques. Ceci passe par une comparaison des intensités de fluorescence perçue. Ensuite, une discussion sur les méthodes à envisager pour améliorer la qualité des PQC et leur habileté à satisfaire aux différentes applications (détection, imagerie) pour lesquelles ils sont utilisés complète le chapitre.
- Le mémoire termine par un chapitre de conclusion et perspectives.

La contribution originale

La plupart des études abordent la synthèse de PQC biosourcés. Il convient de mentionner que le présent document a une double valeur ajoutée. En effet, la première étant la revalorisation d'un déchet industriel (la drêche de brasserie) comme précurseur de PQC via un protocole relativement simple utilisant comme réacteur un four à microonde. D'autre part, la possibilité de produire des PCQ dopés d'azote et de phosphore dont l'émission est dépendante de l'excitation sans avoir recours à un agent de passivation externe est mise en évidence. Ces PQC sont aptes à tracer quelques ions métalliques en solution.

CHAPITRE I

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Le présent chapitre a été réalisé dans l'optique de mettre en évidence les différents travaux effectués en ce qui concerne la synthèse, la caractérisation et les applications potentielles des points quantiques de carbone (PQC). Il s'agira dans un premier temps de faire une revue détaillée des méthodes de synthèse déjà explorées et les classer selon différents critères. Par la suite il serait intéressant de présenter la drêche de brasserie comme précurseur de PQC et les facteurs influençant leur production. Enfin, nous explorerons la propriété de fluorescence et quelques applications potentielles des PQC.

1. Les points quantiques

Les points quantiques (PQ) sont des structures matérielles solides nanométriques, dotées de propriétés remarquables du fait essentiellement de cette petite taille. Parmi les points quantiques explorés, les nanocristaux constituent ceux avec la structure la plus simple et les semi-conducteurs sont les plus étudiés.

L'une des propriétés les plus étudiées des points quantiques demeure la photoluminescence. Le mécanisme de luminescence des points quantiques s'explique par le confinement quantique. En effet, grâce aux petites tailles des nanocristaux, les électrons des points quantiques sont confinés dans un petit espace. On assiste à une quantification de l'énergie en niveaux quand la taille des nanocristaux devient plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton (paire électron-trou lié par des forces de Coulomb) (Picard-Lafond, 2017). Plus le point quantique est petit, plus il faut de l'énergie pour confiner l'exciton et donc l'énergie du photon émis augmente. Du coup, les points quantiques plus petits ont des spectres d'émission dans les longueurs d'onde plus courtes

Puisque la longueur d'onde d'émission des points quantiques dépend de leur taille, une bonne compréhension des mécanismes de croissance des PQ est importante pour obtenir les nanocristaux les mieux adaptés à l'application voulue. En fonction de la nature du solvant utilisé pour la synthèse des nanocristaux, deux voies synthétiques existent : celle en phase

aqueuse et celle en phase organique. La première en phase aqueuse s'effectue à des températures modérées, limitées par le point d'ébullition du solvant (100 °C) (Picard-Lafond, 2017). Comme les températures ne sont pas élevées, des défauts de surface peuvent apparaître, qui peuvent affecter le rendement quantique du nanocrystal. La méthode de synthèse aqueuse présente toutefois certains avantages, surtout au niveau environnemental, car elle ne nécessite pas de solvant organique néfaste pour l'environnement. Les réactifs chimiques sont aussi moins onéreux par rapport à la synthèse en milieu organique. La croissance des nanocristaux est plus rapide en phase organique qu'en phase aqueuse, en partie grâce aux températures élevées et à la plus forte réactivité des précurseurs. Les nanocristaux générés sont de meilleures qualités, avec moins de défauts de surface, grâce à l'énergie thermique élevée qui facilite le bon positionnement des précurseurs dans les lieux énergétiquement favorables (Bourlinos A. et al 2018).

Cependant les points quantiques produits sont généralement issus de composés à forte toxicité comme le cadmium et le sélénium. Leur application en médecine du fait de leurs propriétés de fluorescence les a rapidement désignés comme potentiels biomarqueurs, mais on leur a depuis trouvé encore d'autres emplois, y compris dans le champ de la thérapeutique. Non seulement leur fluorescence est puissante et stable, mais en plus il est possible de choisir la fréquence d'émission, donc la couleur, simplement en contrôlant la taille des PQ. La fluorescence est un processus dans lequel un atome absorbe de l'énergie, généralement de la lumière à une certaine longueur d'onde, et réémet immédiatement (ou dans un intervalle de quelques nanosecondes) de la lumière à une autre longueur d'onde. Il faudrait donc garantir la biocompatibilité des PQ en trouvant des alternatives avec des éléments non toxiques. Cet état des connaissances suscite l'intérêt pour les points quantiques de carbone.

1.1 Approche de chimie verte

Dans une approche écoresponsable, il serait important d'adopter pour la production des points quantiques de carbone des essais relevant de la chimie verte. La chimie verte, parfois qualifiée de chimie durable ou renouvelable, est l'application des principes du développement

durable au monde de la chimie. Il s'agit donc d'une chimie qui se soucie de l'équilibre économique, social et environnemental du milieu dans lequel elle s'exerce (Ducamp, 2011). Par exemple, l'amélioration de l'efficacité énergétique des équipements contribuerait à réduire les coûts générés par la forte consommation d'énergie d'où l'impact sur les volets économique et social. La chimie verte est régie par les principes suivants :

- prévenir la pollution ;
- économiser les atomes (tout en limitant les problèmes de séparation et de purification des atomes) ;
- concevoir des méthodes de synthèses moins dangereuses ;
- concevoir des produits plus sûrs ;
- limiter l'emploi de solvants organiques et d'auxiliaires ;
- améliorer l'efficacité énergétique ;
- utiliser des matières premières renouvelables ;
- limiter les produits dérivés ;
- utiliser la catalyse;
- concevoir des substances à dégradation finale dans des conditions naturelles ;
- mettre au point des méthodes d'analyse en temps réel ;
- développer une chimie toujours plus sûre.

De ce point de vue, la préparation des PQC, telles que réalisée dans notre étude, est faite par simple augmentation de température, intègre comme solvant de l'eau distillée, utilise en précurseur de la biomasse. Les PQC produits présentent une faible toxicité, une stabilité dans le temps et sont biocompatibles. On ne peut cependant pas garantir une préparation conforme à 100% aux principes de la chimie verte, mais l'objectif étant de s'en rapprocher le plus possible.

1.2 La synthèse de PQC

Cette section met en évidence les différents procédés de synthèse de nanoparticules de carbone basée sur les méthodes ascendantes et descendantes (Lafond et Morin, 2017). **Les méthodes ascendantes** " Bottom-up " qui consistent à partir de plus petits éléments à monter ensemble pour construire des systèmes plus complexes. **Les méthodes descendantes** " Top-down " dont le principe consiste à décomposer de grosses particules de structure relativement complexe en éléments plus petits.

Les méthodes ascendantes

a. La carbonisation

Cette méthode requiert l'usage de diverses sources de chaleur : fournaise, autoclave, torche plasma, four à microonde. La source de carbone (généralement composée de groupes fonctionnels carboxyliques ($-C(O)OH$) facilitant la déshydratation et la carbonisation) est alors soumise à de fortes températures (pyrolyse par exemple) pour aboutir à des nanoparticules de carbone de structure amorphe. Pour le cas de la **carbonisation hydrothermale**, la méthode est réalisée en milieu aqueux à haute température ($200-300^{\circ}C$) et pression. Elle consiste généralement en l'oxydation de la source de carbone en milieu acide pour insérer les groupes fonctionnels oxygénés. Les composés oxydés subissent par la suite une désoxydation hydrothermale dans un autoclave à haute température pendant des heures. Cette méthode a la particularité de pouvoir remédier à certaines limites rencontrées à travers les autres méthodes à savoir : le faible rendement de la réaction de synthèse, le manque de contrôle sur la taille des particules (Adhimoorthy P. et al 2013).

b. Déshydratation extrême

Assez similaire à la carbonisation, elle utilise par contre des glucides (glucose ou amidon) comme matériaux de départ qui sont déshydratés avec de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitrique qui génère des nanomatériaux riches en carbone.

Le tableau 1.2 ci-dessous détaille les différentes méthodes de synthèse ascendantes des PQC en fonction des précurseurs chimiques associés, le processus de synthèse et la couleur d'émission générée.

La tendance est toutefois de produire des PQC à partir de précurseurs naturels. Certains PQC biosourcés ont déjà été préparés en suivant les différentes méthodes précédemment mentionnées. Le tableau 1.1 ci-dessous présente quelques précurseurs naturels des PQC.

Tableau 1.1: Méthodes de synthèses des PQC à partir des précurseurs naturels

Méthodes	Précurseurs	Couleur d'émission	Référence
Hydrothermale 120-280°C 12h	Jus d'orange	Vert	(Bui Thi Hoan, 2019)
Microonde 1250 W 30-150s	Lait	Cyan	(Wang.D, 2016)
Hydrothermale 200°C 3h	Ail	Bleu	(Zhao.S, 2015)
Oxydation chimique	Canne à sucre	Bleu	(Thambiraj,S., 2016)

Tableau 1.2: Méthodes ascendantes de synthèse de PQC avec des produits chimiques purs (Picard-Lafond, 2017)

Catégories	Méthodes	Précurseurs	Processus de synthèse	Couleur d'émission
Méthodes ascendantes	Pyrolyse	Acide citrique et glutathione	200 °C, 10 min	Bleu
	Irradiation aux microondes	Acide folique	Chauffer pendant 40s dans un four à microonde, dialyse, centrifugation	Bleu violet
	Oxydation chimique	Acide acétique	Mélange d'acide acétique, d'eau et de P ₂ O ₅	Vert
	Hydrothermale	Acide citrique, éthylenediamine	160 °C, 4 h	Bleu
	Ultrasonique	Glucose	Réaction ultrasonique en une étape	Visible au proche de l'infrarouge
	Combustion	Suie de bougie	HNO ₃ , reflux, 12 h	Plusieurs couleurs
	Oxydation thermique	Acide citrique, H ₂ N(CH ₂) ₁₀ COONa	300 °C, air, 2 h	Visible au proche de l'infrarouge

Les méthodes descendantes

a. Oxydation acide

Ce procédé consiste en un traitement chimique caractérisé par une alternance de conditions acides. Il résulte en une insertion des groupes fonctionnels à la surface des PQC. À titre d'exemple, la production de Graphene Quantum Dots (GQD) permet de décomposer le graphène en y introduisant des groupements fonctionnels oxygénés (Tang et al, 2016). Par la suite les particules générées sont soumises à une dialyse pour pouvoir séparer les particules à photoluminescence bleue de celles à luminescence verte.

b. Oxydation électrochimique

Il s'agit ici d'une approche plus électrochimique consistant à appliquer une tension à une électrode (généralement en graphite) dans une solution d'électrolyte. L'augmentation du temps d'oxydation permet de consommer le graphite. Il s'ensuit une centrifugation puis une ultrafiltration de l'électrolyte pour ainsi récupérer les PQC.

c. Ablation par arc électrique

Dans cette méthode, le plasma est produit aux électrodes en graphite par arc électrique. Ceci génère une vapeur riche en carbone. Dépendamment des conditions de l'expérience, les particules de carbone obtenues sont de tailles et de luminescence variables.

d. Ablation au laser

C'est une méthode physique caractérisée par un écran de graphite soumis à un faisceau laser. Le graphite est au préalable maintenu à très haute température dans un four. La vapeur obtenue est composée de matériaux riches en carbone.

Le tableau 1.2 ci-dessous détaille les différentes méthodes de synthèse descendantes des PQC en fonction des précurseurs associés, le processus de synthèse et la couleur d'émission générée.

Tableau 1.3: Méthodes descendantes de synthèse de PQC avec des produits chimiques purs (Picard-Lafond, 2017)

Catégories	Méthodes	Précurseurs	Processus de synthèse	Couleur d'émission
Méthodes descendantes	Ablation laser	Graphite	Ablation avec un arc laser, et reflux dans de l'acide nitrique, passivation	Bleu au rouge orangé
	Ablation par arc électrique	Nanotubes de carbone oxydés	Arc électrique, sonication, ultracentrifugation, ultrafiltration	Bleu au jaune-vert
	Oxydation électrochimique	Graphite	100V, ultrasonication électrolyse pendant 20 min	Bleu
	Traitement au plasma	Benzène	Traitement par un arc de plasma	Vert

1.3 Passivation, fonctionnalisation et purification des PQC

Un défi majeur des récentes avancées en termes de synthèse des PQC consiste à améliorer la qualité des PQC produits. Ceci fait appel à l'introduction des hétéroatomes appropriés capables de personnaliser les caractéristiques des PQC.

1.3.1 Passivation des PQC

La préparation des PQC laisse place à des particules ayant une surface dépourvue de couche protectrice contre les impuretés. De plus, la possibilité qu'ont les atomes d'oxygène et de carbone à réagir avec les composés organiques peut sérieusement influencer les propriétés photoluminescentes des PQC produits. À cet effet, la passivation est donc une protection de la surface qui est essentielle pour la stabilité et la longévité des PQC. Elle forme une couche de

recouvrement isolante mince qui protège les PQC de l'adhésion des impuretés et améliore encore leur intensité de fluorescence (Dimos, K., 2015). De ce fait, les agents de passivation ont cette particularité qu'ils ne doivent pas contenir ou générer des éléments susceptibles de créer une interférence d'émission à la fluorescence initiale des PQC, tout en créant une couche protectrice autour des PQC contre les diverses impuretés. Certains composés sont fréquemment utilisés comme agents de passivation, PEG_{1500N} (Sun et al., 2006) , 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine (Peng et al, 2009), 1- hexadecylamine (Zhang, 2013) , poly(ethylenimide)- b-poly(ethylene glycol)-b-poly(ethylenimide) (Li et al, 2010). Étant donné que l'introduction de ces composés conduit à l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels au sein des PQC, on assiste alors également à une fonctionnalisation des PQC.

1.3.2 Fonctionnalisation des PQC

Ce procédé consiste à l'insertion d'une variété de groupes fonctionnels au sein des PQC. Le but principal est de doter les PQC de fonctionnalités spécifiques liées à divers groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyl, carbonyle, hydroxyle. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la fonctionnalisation des PQC. Entre autres une synthèse des nanoparticules avec des propriétés hydrophiles et organophiles à partir d'acide citrique et de composés aminés, une pyrolyse à 300°C conduit à des PQC fonctionnalisés. Aussi , une oxydation des PQC à l'aide d'une solution d'acide nitrique que l'on fait réagir par la suite avec du PEG_{1500N} mène à des PQC aux fonctionnalités modifiées (Bourlinos et al 2018). De manière générale, la fonctionnalisation des PQC passe par l'incorporation de nouveaux groupes fonctionnels par des composés qui le plus souvent sont des composés azotés permettant d'accroître la sensibilité des PQC a la variation des concentrations de certains ions, cela représente un bon point dans l'usage des PQC comme traceurs.

1.3.3 Purification des PQC

Améliorer la luminescence des PQC se fait également par la purification des particules produites (Kong et al 2012). Cette opération vise à séparer les nanoparticules des impuretés et différents éléments n'ayant pas participé à la réaction de synthèse. Ainsi, diverses méthodes sont employées pour purifier les PQC.

a. Centrifugation

Il s'agit de séparer à l'aide d'une rotation à haute vitesse la solution finale riche en PQC en deux phases ; le surnageant, généralement celle qui renferme les particules moins denses et le précipité qui est la phase inférieure contenant généralement les éléments plus denses.

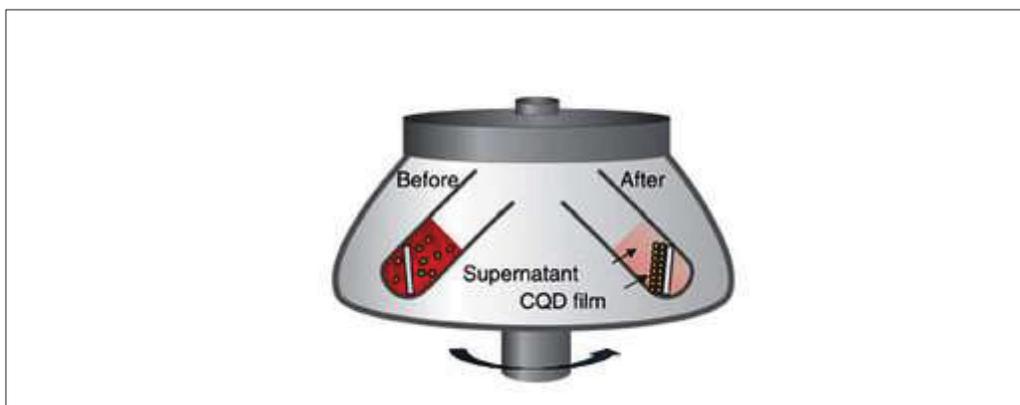


Figure 1.1: Mécanisme de centrifugation pour l'obtention des films de PQC (Kim et al, 2015)

b. Filtration

Cette méthode consiste à faire passer à travers une membrane filtrante la solution de PQC obtenue en vue de retenir les particules de taille supérieure à la taille des pores du filtre utilisé. Le filtrat obtenu est ainsi dépourvu de particules n'ayant pas réagi et riche en PQC.

c. Dialyse

Assez similaire au principe de la filtration, cette méthode consiste à faire diffuser une solution riche en PQC contenue dans un tube dont le seuil de poids moléculaire dépend de la taille des particules constituant le soluté.

d. Lyophilisation

Pour la précision des mesures, notamment du point de vue des concentrations, la lyophilisation permet de passer d'une solution à une poudre riche en PQC. Cette méthode consiste à faire congeler au préalable la solution de PQC à très basse température (-107 °C), puis l'échantillon est soumis à un processus d'aspiration qui permet d'extirper le solvant de l'état solide à l'état gazeux (sublimation). Par la suite on obtient une poudre riche en PQC qui peut être dispersée à nouveau dans divers solvants pour pouvoir contrôler les concentrations et ainsi effectuer d'autres mesures.

1.4 Les drêches de brasserie

La drêche est un coproduit de la production de la bière, préparée à base de matières premières naturelles : malt, céréales, eau pure. Les drêches sont composées des enveloppes de grains concassées auxquelles adhèrent toutes les substances qui n'ont pas été solubilisées au cours des opérations de brassage. Elles ont une forte teneur en protéines du fait de leur faible solubilité pendant les processus de brassage et sont assez riches en carbone organique total, représentant de ce fait un bon point de départ pour la synthèse de PQC quand on sait que la drêche de brasserie est en majeure partie utilisée pour l'alimentation du bétail (figure 1.2).

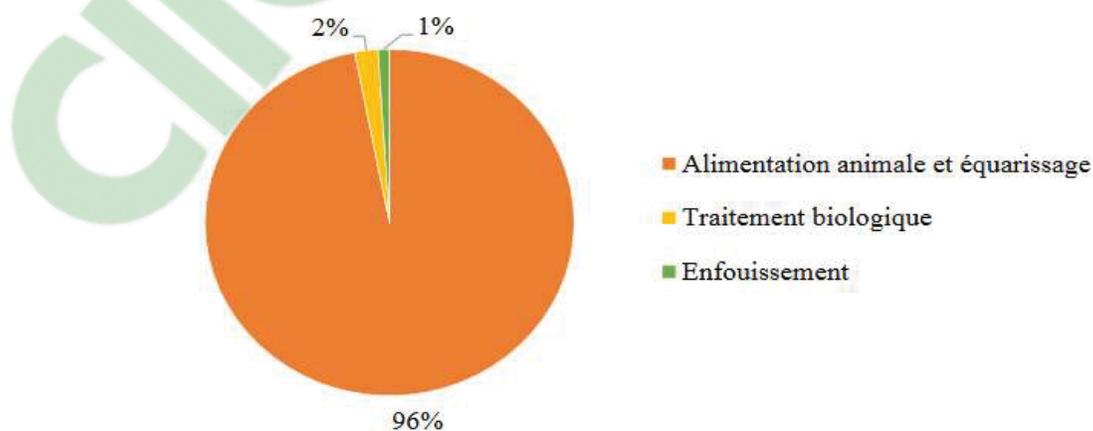


Figure 1.2: Modes de gestion des résidus générés par la fabrication de la bière (Solinov, 2013)

1.4.1 Production des drêches de brasserie

Au Québec, est considéré comme microbrasserie un établissement où est fabriquée de la bière et des produits dérivés destinés à la vente. Aussi, sa production atteint les 500 000 hectolitres par an (Association des microbrasseries du Québec, 2015). Sachant qu'un hectolitre de bière produit 50 tonnes de drêches (Fărcaş et al. 2014), une microbrasserie fonctionnant au maximum de sa capacité peut donc avoir près de 10 000 tonnes de drêches produites annuellement. La drêche de brasserie est l'un des principaux déchets formés en grande quantité lors de la fermentation de la bière : elle représente environ 85% du total des sous-produits générés (Mussato, 2006).

1.4.2 Facteurs influençant la production de drêche

a. Cadre économique

Le traitement des matières résiduelles issues de la production de bière constitue une étape incontournable et coûteuse, car il est régi par des lois environnementales strictes. À titre d'exemple, dans la MRC de Rimouski-Neigette au Québec, recycler une tonne de matière résiduelle coûte 3,33\$/tonne pendant qu'enfouir une tonne de déchets coûte 122,24\$/tonne (Rouillé, 2017). Considérant que 200 tonnes de drêches sont produites par 10 000 hl de bière (Fărcaş et al. 2014), ceci fait donc appel à une bonne gestion des matières résiduelles produites, car, a priori, recycler coûterait moins cher qu'enfouir. De ce fait, trouver la méthode la moins coûteuse de revalorisation des drêches a un impact non négligeable sur la production de la microbrasserie.

b. Cadre social

Cette partie fait appel aux acteurs humains. Il s'agit ici par exemple de la demande en bière de la région. À titre d'illustration, la consommation moyenne annuelle par habitant au Québec s'élève à 8,5 l/habitant soit 1,7 kg de drêche/habitant (Educalcool, 2017). La quantité de bières produite pour satisfaire la demande des populations influence considérablement la

quantité de matières résiduelles générées par la suite. La quantité de drêche disponible dépend de la quantité de bière produite, influencée à son tour par la demande en bière. Cette dernière n'est pas constante au niveau local : une population donnée consomme davantage en été qu'en hiver. Ainsi la production de drêche est susceptible de varier en fonction de la demande en bière dans la région concernée.

c. La demande en énergie

La production de bière requiert beaucoup d'énergie, particulièrement à cause des cycles de refroidissement et de réchauffement. Le gaz naturel est la principale source d'énergie utilisée dans les brasseries canadiennes à 65%, comparativement à 24% pour l'électricité (Ressources naturelles Canada, 2011). Dépendamment de la taille et de la gestion de la brasserie, les coûts liés à l'énergie et aux services publics représentent 3 à 8% du budget annuel (Baldwin et al, 2012). De ce fait, pour satisfaire à la demande et maximiser leur production, les microbrasseries consomment une importante quantité d'énergie et générant une quantité importante de drêche de brasserie.

d. La réglementation

La microbrasserie est soumise au respect des normes de rejets de matières résiduelles vu que ses activités génèrent des déchets. En 2018, les redevances régulières sont de 12,21\$ par tonne métrique, auquel s'ajoute une somme de 10,36\$ en redevances supplémentaires (Éditeur officiel du Québec, 2018). Cela revient donc à 22,57\$ par tonne métrique de matières résiduelles qui sont imposées pour l'élimination. Les microbrasseries doivent donc trouver des voies et moyens rapides pour recycler l'entièreté des rejets de matières organiques.

1.5 Fluorescence des PQC

Cette section décrit le caractère fluorescent des PQC ainsi que les mécanismes à l'origine des différentes couleurs perçues.

1.5.1 Description

La fluorescence est probablement la propriété optique la plus intéressante que présentent les PQC. Ils sont susceptibles d'émettre des couleurs dont les longueurs d'onde peuvent se rapprocher de celles de l'infrarouge. L'intensité maximale d'émission est fortement influencée par les méthodes de synthèse adoptées. On peut cependant noter un décalage progressif vers le rouge lorsqu'on excite les PQC avec un rayon de longueur d'onde de plus en plus grande. Ceci pourrait s'expliquer par l'inégale répartition et le caractère non homogènes de la taille des particules formées qui résulte en majeure partie du non-contrôle optimal des paramètres et des méthodes de synthèse. La non-homogénéité de la taille des particules, liée à la longueur d'onde d'excitation nous permet donc d'aboutir à des PQC aux multiples couleurs à différentes longueurs d'onde d'excitation. Cette dépendance de l'émission à l'excitation s'illustre bien par le fait des PQC synthétisées par ablation laser. En effet, les PQC obtenus par cette méthode ne sont fluorescents qu'après oxydation et passivation par des molécules organiques (Lafond et al 2017). A cet effet, les PQC passivés ont été préparés successivement par du polyéthylène glycol (PEG) et du poly(propionylethylèneimine-co-éthylèneimine (PPEI-EI) et mesurent par la suite la fluorescence à 400 à 694 nm. Plus la longueur d'onde d'excitation est élevée, plus la longueur d'onde de la couleur perçue est grande, laquelle va du bleu au rouge (Fig. 1). Ainsi, un des défis majeurs serait donc d'uniformiser la taille des PQC produits (Bourlinos et al. 2018).

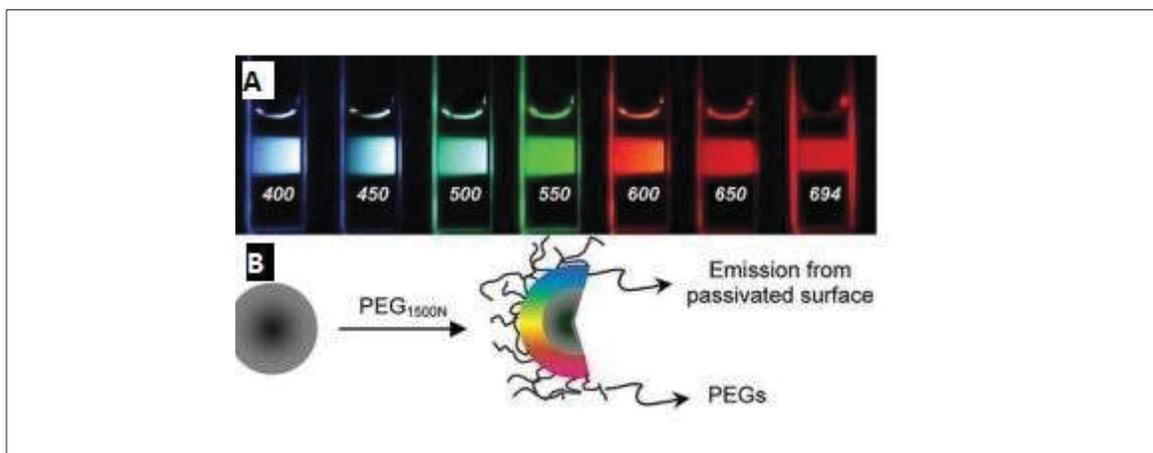


Figure 1.3: A) Mise en évidence de l'émission dépendante de l'excitation pour des PQC passivés faits à base de PEG et PPEI-EI. B) Effet de la passivation des PQC par le PEG sur l'émission des surfaces passivées (Sun et al, 2006)

1.5.2 Origine de la fluorescence

L'origine de la propriété luminescente des PQC est le sujet de plusieurs théories (Hong G. et al, 2015). En effet, l'une d'elles attribue la fluorescence aux différents éléments constituant le noyau du carbone, une autre par contre explique qu'elle serait due au confinement quantique.

a. Les éléments constitutifs du noyau du carbone

L'un des caractères propres à la structure des PQC est qu'elle est constituée des orbitales de type sp^2 et sp^3 . Cela sous-entend la possibilité de formation des groupes aliphatiques et aromatiques (Bourlinos et al. 2018). De ce fait, des composés aromatiques polycycliques (PAH) sont intégrés dans la synthèse de PQC en variant à chaque fois leur concentration (Demchenko, A et al, 2016). Les PAH n'ayant pas les mêmes niveaux d'énergie, il en découle que l'excitation de ces PAH génère alors une émission variable reliée au transfert d'énergie qui s'opère au sein des PAH.

b. Le confinement quantique

Il caractérise l'état des électrons qui se retrouvent renfermés à des dimensions bien définies dans la structure des PQC. À cet effet, il est mis en évidence le fait que la fluorescence des

PQC s'adapte à la taille des blocs formés par le confinement quantique (Kijima M. et al, 2001). Ainsi, les mesures de fluorescence réalisées permettent de conclure à une relation entre la taille des particules générées et la couleur perçue.

1.6. Quelques applications des PQC

Du fait de leurs caractéristiques intéressantes et de leur toxicité relativement faible, les PQC se présentent comme des matériaux aux applications multiples mettant en avant les propriétés optiques et électroniques.

1.6.1 La détection

Les PQC s'y prêtent bien du fait de leur structure facilement modifiable, leur solubilité dans l'eau, leur faible toxicité et leur biocompatibilité. Les PQC sont de plus en plus utilisés dans la conception de biocapteurs susceptibles de détecter dans divers environnements des ions métalliques (Radhakrishnan, K. et al. 2019) et la variation de pH (Nie, H., et al, 2014). Ainsi, la sensibilité des PQC face à certains métaux conférerait un potentiel en ce qui concerne l'analyse des polluants métalliques.

Tableau 1.4: Tableau présentant quelques PQC avec les éléments pouvant être détectés.

Précurseur	Méthode de synthèse	Élément détecté	Références
Dopamine	Hydrothermale	Fe ³⁺	Qu, K. et al (2013)
Acide folique	Hydrothermale	Hg ²⁺	Zhang, R. et al (2014)
Acide citrique	Hydrothermale	pH	Shi, W. et al (2012)
Acide citrique	Carbonisation	Cu ²⁺	Dong, Y. et al (2012)
Hydroquinone	Hydrothermale	Peroxyde d'hydrogène, glucose	Shan, X. et al (2014)

La bio-imagerie

Les mêmes propriétés optiques et de biocompatibilité des PQC sont exploitées ici dans le but de poser des diagnostics médicaux et avoir des prédictions sur la présence de certains éléments dans les cellules biologiques. Le H₂S administré à une souris de laboratoire est à même de faire virer la luminescence des PQC du bleu au vert (Yu et al, 2013). À l'aide d'un microscope approprié, il serait possible de faire un suivi quant aux différents changements de la teneur de la cellule en H₂S du simple fait du changement de la luminescence des PQC.

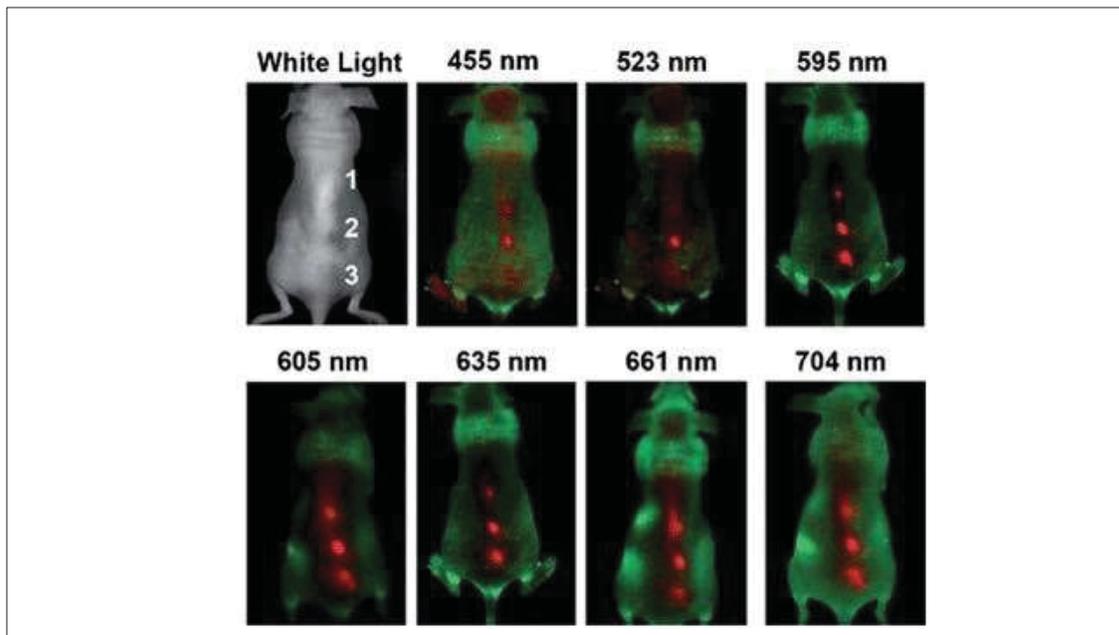


Figure 1.4: Images à différentes longueurs d'onde d'excitation de la fluorescence in vivo d'une souris ayant reçu une injection de PQC. Le rouge et le vert représentant les signaux fluorescents des PQC et la fluorescence propre des tissus, respectivement. (H. Tao et al, 2012)

L'administration des médicaments

Les PQC peuvent également être utilisés pour l'approvisionnement et transport des produits pharmaceutiques au sein des cellules. En effet, ces derniers permettent de faire un suivi du taux et de la fréquence de médicaments insérés dans les cellules. Cet usage est de plus en plus récurrent dans le traitement des cancers (Pardo J. et al 2018).

L'optoélectronique

Cette autre application des PQC vient de leur faculté à interagir avec la lumière. En effet, des recherches sont en cours pour intégrer des PQC dans la conception des cellules photovoltaïques organiques (concentrateurs solaires, super condensateurs). La propriété photoluminescente est une fois de plus mise en avant dans la mesure où lorsque les PQC sont sujets à différentes excitations (donc diverses longueurs d'onde), ils sont capables d'émettre également avec des longueurs d'onde variées et améliorer l'effet photoélectrique (Zhou, Y. et al, 2018), ce qui représente un avantage dans la conception des concentrateurs solaires organiques et beaucoup d'autres équipements fluorescents.

Conclusion de la revue de la littérature

Plusieurs méthodes sont donc employées pour préparer les PQC, chacune différente de l'autre, elles permettent de contrôler les fonctionnalités et les propriétés des PQC obtenus en aval du processus de synthèse. Les états de surface des PQC influencent énormément leurs propriétés de fluorescence. Les applications potentielles des PQC sont variées, que ce soit en détection d'ions métalliques ou dans la traçabilité des éléments comme le pH et le glucose dans différents milieux. Les PQC ont le potentiel de jouer un rôle capital en bio-imagerie et optoélectronique. Cette revue de littérature a permis de mieux appréhender d'une part l'origine et les moyens de préparation des PQC. Elle est un outil essentiel permettant d'explorer l'une des propriétés de ces particules entre autre la fluorescence. La méthode adoptée par la suite sera donc fonction des connaissances acquises sur les PQC au cours de cette revue de la littérature et du potentiel des drèches à être un point de départ pour la synthèse des PQC.

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2. Matériels

La drêche de brasserie utilisée comme élément de départ pour la synthèse des PQC provient d'une microbrasserie à proximité de l'ETS : « Brasseurs de Montréal ». Elle est récupérée directement après le brassage. Tous les autres produits chimiques sont fournis par Sigma-Aldrich et utilisés tels que reçus. Le réacteur à microondes utilisé est un réacteur de type CEM modèle 909480 qui permet de contrôler la température. En ce qui concerne la purification des PQC produits, la centrifugeuse utilisée est celle de thermo Fischer de modèle « Sorvall ST 16 scientific device », la filtration est réalisée par des membranes en cellulose de 0.2 μm puis avec des tubes à dialyse à 3.5 kDa tous deux procurés chez Fisher. L'étape de lyophilisation est réalisée par un lyophilisateur de type Labconco, de modèle 73820 series.

2.1 Caractérisation de la drêche de brasserie

Les mesures réalisées pour caractériser la drêche de brasserie sont adaptées des protocoles du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) pour la détermination du carbone organique total (MA. 405 – C 1.1), azote total et ammoniacal (MA. 300– N 2.0), le phosphore total (MA. 300 – NTPT 2.0), les matières en suspension et la demande en carbone organique total. Le phosphore total est déterminé en digérant et en oxydant toutes les formes de phosphore avec du persulfate de potassium dans un acide sous pression à 121 °C. La réaction conduit à la formation de bleu de molybdène, dont l'absorbance à 660 nm est proportionnelle à la concentration en ion orthophosphate présent dans l'échantillon. Pour l'azote total, en milieu basique, les ions NH_4^+ sont libérés sous forme d'ammoniac (NH_3), qui est entraîné dans une solution d'acide borique dans laquelle il reprend sa forme NH_4^+ et neutralise une partie de l'acide. L'acide borique neutralisé est titré avec 0,01 M d'acide chlorhydrique, en présence de l'indicateur de Tashiro qui passe du vert au rose. La quantité de HCl utilisée est proportionnelle à la quantité de NH_4^+ piégé, donc à l'azote total. Pour le

carbone organique total, une solution de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) est ajoutée à un échantillon en présence d'acide sulfurique. Après la réaction, le dosage de la quantité de bichromate n'ayant pas réagi avec l'échantillon permet d'établir la concentration de carbone organique total.

2.2 Synthèse des PQC

Le développement de la méthode de synthèse s'est fait par différentes itérations. En effet, les étapes parcourues sont caractérisées par une variation de température (200, 250, 300°C), de temps de réaction au microonde (10, 15, 20 min), le pH (1, 3, 7, 9, 12). Les paramètres présentant les meilleurs résultats de fluorescence sont retenues pour constituer la méthode finale (figure 2.2).

2.2.1. Carbonisation préalable de la drêche

L'utilisation de la drêche de brasserie comme précurseur nécessite un traitement préalable de celle-ci en vue de permettre l'extraction optimale de PQC et la conservation de la drêche à la température ambiante. Ainsi, la drêche de brasserie telle que récupérée à l'usine est carbonisée au four à microonde à 150 °C en présence de l'air pendant 15 min jusqu'à l'obtention d'un dépôt noir qui est par la suite broyé à l'aide d'un mortier pour obtenir une poudre susceptible d'être conservée à la température ambiante.



Figure 2.1: Drêche de brasserie avant la carbonisation A) et après la carbonisation B)

Le développement de la méthode de purification s'est fait par différentes itérations. En effet, les étapes parcourues sont caractérisées par variation de la vitesse de centrifugation (5000 rpm et 12000 rpm), taille des pores des membranes filtrantes (0.45 et 0.2 μm), méthodes de purification (centrifugation, filtration, dialyse). Les paramètres présentant les meilleurs résultats de fluorescence sont retenues pour constituer la méthode finale (figure 2.2).

2.2.2 Processus d'extraction des PQC

La drêche carbonisée peut être dès lors utilisée comme précurseur dans la réaction de synthèse. L'échantillon est préparé tel qu'il suit :

- Dans une fiole Erlenmeyer : 5 g de poudre de drêche obtenue après carbonisation sont ajoutés avec et 10 ml d'eau distillée le mélange est soumis à une agitation rapide pendant 5 min.

L'échantillon est par la suite soumis à une irradiation aux microondes à 250°C pendant 10 min. La solution brune obtenue est par la suite centrifugée à 12000 rpm pendant 20 min et le surnageant est prélevé. Il s'en suit une double filtration à travers des membranes en cellulose à 0.2 μm puis le filtrat est dialysé pendant 24h via des tubes ayant un seuil de poids moléculaire de 3.5 kDa. La solution obtenue après dialyse est enfin lyophilisée pendant 24 h afin d'obtenir une poudre riche en PQC qui sera dispersée dans divers solvants pour des tests

de caractérisation. La figure 2.1 ci-dessous détaille les différentes étapes de production des PQC.

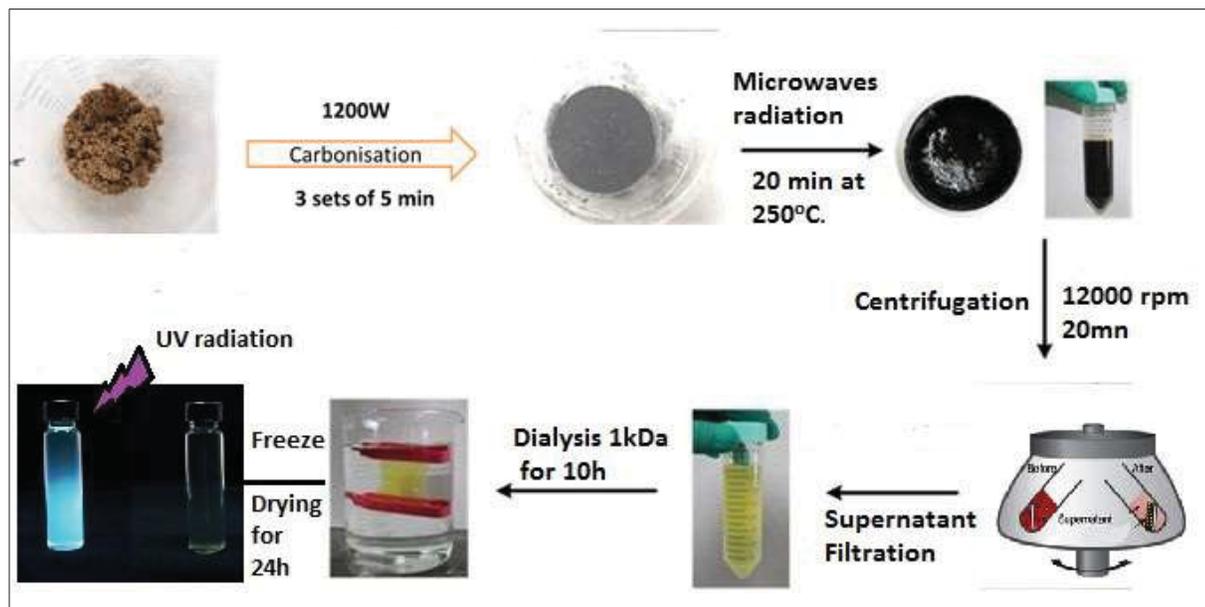


Figure 2.2: étapes de production des PQC après itérations du développement de la méthode

2.3 Détermination du rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence est le rapport entre les photons absorbés et les photons émis par fluorescence. En d'autres termes, le rendement quantique donne la probabilité que l'état excité soit désactivé par la fluorescence plutôt que par un autre mécanisme non radiatif (Williams et al. 1983). Il permet de porter un jugement quantitatif sur la fluorescence perçue en fonction du type de PQC produits. La méthode la plus fiable pour calculer le rendement quantique est la méthode comparative de Williams et al. (1983) qui implique l'utilisation d'échantillons standards bien caractérisés avec des rendements de fluorescence connus. Essentiellement, on peut supposer que les solutions des échantillons standards et des échantillons d'essai ayant une absorbance identique à la même longueur d'onde d'excitation absorbent le même nombre de photons. Par conséquent, un simple rapport des intensités de fluorescence intégrées des deux solutions (enregistrées dans des conditions identiques) donnera le rapport des valeurs de rendement quantiques. Étant donné

que le rendement pour l'échantillon standard est connu, il est facile de calculer le rendement pour l'échantillon test.

2.3.1 Calcul du rendement quantique de fluorescence

Le sulfate de quinine dans 0,1 M H₂SO₄ (rendement quantique dans la littérature: 0,54 à 360 nm d'excitation) est utilisé comme (Fletcher, 1969).

Le rendement quantique des PQC préparés a été calculé en mesurant l'intensité de fluorescence intégrée dans l'eau (indice de réfraction: 1,33) par rapport à celui du sulfate de quinine dans H₂SO₄ (indice de réfraction 1,33).

La formule utilisée est:

$$\phi_{CQD} = \phi_{QS} \times (I_{CQD}/I_{QS}) \times (\eta^2_{CQD} / \eta^2_{QS}) \quad (2.1)$$

Où ϕ , I et η représentent le rendement quantique, la pente de l'intensité de fluorescence intégrée et l'indice de réfraction, respectivement.

2.4 Caractérisation des PQC

Une fois les PQC produits, les tests effectués pour leur caractérisation sont réalisés par divers instruments entre autres : un spectromètre UV pour les mesures d'absorbance, un spectromètre à fluorescence pour la fluorescence, un spectromètre FTIR pour la détermination des groupes fonctionnels présents en surface des PQC. La taille et la distribution des PQC sont par la suite évaluées à l'aide d'un microscope à transmission électronique.(Tableau 2.1)

2.4.1 Spectroscopie

La spectroscopie est une mesure riche en information dans ce sens où elle donne des renseignements sur diverses propriétés optiques des PQC. Plusieurs mesures de spectroscopie sont réalisées pour caractériser les PQC entre autres :

a. La spectroscopie à fluorescence

Les mesures de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de type CARY ECLIPSE modèle 06023415. La plage des longueurs d'onde d'émission adoptée va de 400 à 600 nm pour une plage de longueurs d'onde d'excitation allant de 350 à 400 nm avec une incrémentation de 10 nm.

b. La spectroscopie UV-Vis

Ce test a été réalisé à l'aide d'un spectromètre UV de modèle CARY300 Bio 06023663. La plage des longueurs d'onde d'absorption dans ce cas va de 200 à 500 nm.

c. La spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été enregistrées en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) qui est une technique basée sur le principe optique de réflectance, permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Le spectromètre utilisé est un spectromètre infrarouge de type VARIAN 3100 FT-IR Excalibur Series model.

2.4.2 Microscopie à transmission électronique (MET)

Les observations au MET ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type FEI Titan Krios 300 kV Cryo-STEM permettant d'imager les PQC à différentes échelles et différents points de vue.

Tableau 2.1:Description des mesures de caractérisation des PQC

Mesure	Instrument	Objectif de la mesure	Lieu de réalisation des mesures
Spectroscopie à fluorescence	CARY ECLIPSE modèle 06023415	Déterminer l'intensité d'émission des particules aux différentes excitations	École de technologie supérieure de Montréal
Spectroscopie UV-Vis	CARY300 Bio 06023663	Déterminer l'absorbance des particules dans le domaine de l'UV et du visible	École de technologie supérieure de Montréal
Spectroscopie FTIR	VARIAN 3100 FT-IR Excalibur Series model	Déterminer les composants organiques (groupes fonctionnels) présents au sein des particules	École de technologie supérieure de Montréal
Microscopie à transmission électronique	FEI Titan Krios 300 kV Cryo-STEM	Évaluer la taille des particules produites	- École polytechnique de Montréal - McGill

Spectroscopie XPS	VG Escalab220iXL	Analyse élémentaire	- INRS
-------------------	------------------	---------------------	--------

2.5 Essai d'extinction de fluorescence (fluorescence quenching)

La procédure adoptée pour mettre en évidence l'influence des ions métalliques sur l'intensité de fluorescence des PQC peut être décrite comme suit : la poudre de PQC produite selon le protocole présenté en 2.3) est par la suite mise en solution (eau distillée en solvant) avec une concentration de 1 mg/ml. Par ailleurs, différents échantillons de PQC préparés à 1 mg/ml sont mélangés à différentes molécules susceptibles de libérer en solution aqueuse des ions métalliques (Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3). Faisant varier la concentration en ion métallique présent à chaque fois, l'intensité de fluorescence est mesurée pour chaque échantillon.

La variation d'intensité de fluorescence en ce qui concerne l'émission des PQC en présence et en absence de chaque type d'ions en fonction de la concentration en ion inséré permet d'évaluer la sensibilité des PQC faits à base de drêche de vis-à-vis de chaque type d'ions. Le mécanisme d'extinction de fluorescence vient dès lors du transfert d'électrons entre les PQC et les ions métalliques qui créent une recombinaison non radiative, aboutissant ainsi à une extinction de fluorescence.

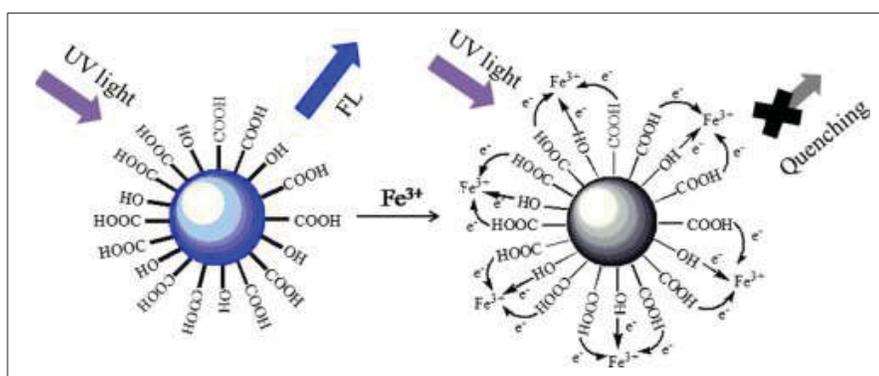


Figure 2.3: Mécanisme d'extinction de fluorescence de PQC en présence de Fe^{3+} (Li. Y., et al 2018)

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3. Formation des PQC à base de drêche de brasserie

La composition des drêches de brasserie a été caractérisée comme décrite dans le tableau 2.1. Elle est constituée principalement des matières organiques avec une teneur significative en phosphore et en azote. C'est une qualité souhaitable, car il a été démontré que ces éléments agissent comme des dopants pour favoriser la fluorescence des points de carbone. Il a été démontré que le dopage des points de carbone avec de l'azote augmentait leur rendement quantique (Li et al. 2018). Le phosphore, ainsi que d'autres hétéroatomes (atomes d'une molécule organique possédant au moins un doublet d'électrons, mais qui n'est ni du carbone, ni de l'hydrogène et non métallique), tels que le bore ou le soufre, peuvent moduler et ajuster les caractéristiques optiques des points de carbone (Yuan et al 2016). La spectroscopie FT-IR a été réalisée pour détecter les groupes fonctionnels présents dans la drêche de brasserie. Comme indiqué sur la figure 3.1, la bande intense centrée sur $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ montre la présence du groupe carbonyle (C = O) d'un groupe de chaînes acides carboxyliques (Yuang et al 2016). De même, il existe un pic à $1040-909\text{ cm}^{-1}$ que l'on peut qualifier de liaison P-O et un large pic à $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ pour la liaison N-H (Li et al 2018). De plus, on observe qu'il n'y a qu'une faible réduction de l'intensité relative du pic après la carbonisation. Cela indique que ces trois groupes fonctionnels restent présents après le traitement thermique.

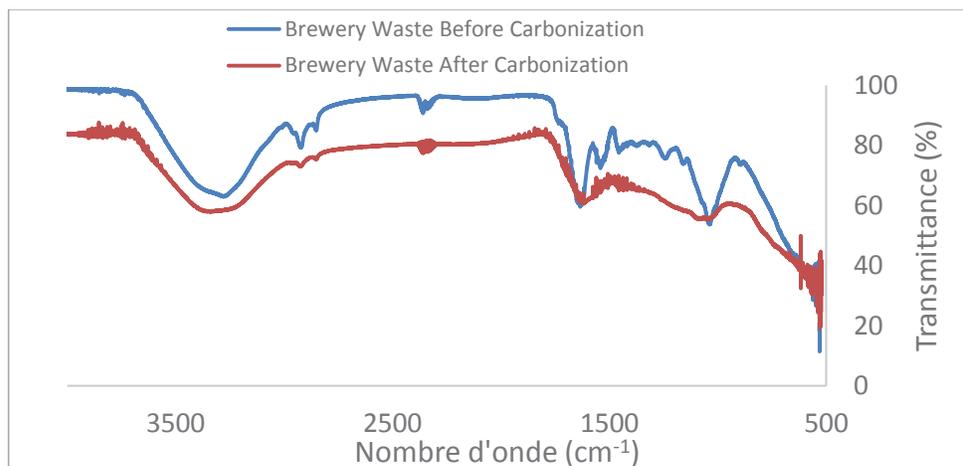


Figure 3.1: Spectre FTIR de la drêche de brasserie

Tableau 3.1: Paramètres physico-chimiques mesurés de drêche de brasserie

Paramètres	Concentrations
C.O.T (mg/l)	330.2
Azote total (mg/l)	121.2
Azote Ammoniacal (mg/l)	9.3
Phosphore total (mg/l)	82.3
D.O.Ct (mg/l)	3522
Matière en suspension (mg/g)	127.4

3.1 Détermination du rendement quantique de fluorescence

Le calcul du rendement quantique de fluorescence a été fait suivant l'équation (1) expliquée dans la méthodologie, les points quantiques de carbone présentent un rendement de 13.7 %. Cette valeur est plutôt satisfaisante en comparaison aux rendements quantiques des PQC faits à base de fraise et jus de pomme respectivement de 6.3 % et 6.4 % (Hoan, 2019). Le tableau 3.1 ci-dessous présente la valeur du rendement quantique du sulfate de quinine utilisé comme référence et la valeur du rendement quantique calculé des PQC.

Tableau 3.2: Valeurs du rendement quantique du sulfate de quinine et des PQC

Substrat	Pente de fluorescence intégrée (I)	Indice de refraction	Rendement quantique
Quinine Sulfate	150.19	1.33	0.54
CQD	38.107	1.33	0.137

3.2 Optimisation des conditions de la réaction de synthèse

Pour comprendre l'effet des conditions de traitement sur les points quantiques de carbone à base de drêche de brasserie de brasserie, des échantillons comparatifs ont été préparés à trois températures différentes de micro-ondes: 200, 250 et 300 °C, pour une durée constante de 10 minutes. La réponse de fluorescence a été mesurée pour chaque température de synthèse, comme indiqué sur la figure 3.2A. Il a été observé que la température n'affecte pas beaucoup la fluorescence de ces points de carbone. Cependant, les points de carbone obtenus à 250 °C présentent une intensité de fluorescence supérieure à celle des échantillons comparatifs. Cela indique une plage de température préférable pour ce mode de synthèse, justifiant l'utilisation de cette configuration pour la suite de l'étude.

Pour explorer l'effet du temps de traitement sur les propriétés des points quantiques de carbone, des échantillons comparatifs ont été synthétisés au four à microonde à 250°C en utilisant des temps de 10, 15, 20 et 25 min. Les spectres de fluorescence de chaque échantillon ont été mesurés et sont représentés sur la figure 3.2B. Il a été observé qu'aucun décalage dans les spectres n'est noté à des temps de traitement allongés, ce qui indique que des temps de réaction supplémentaires ne modifient pas la structure du fluorophore responsable de l'émission primaire. Cependant, l'intensité de la fluorescence variait et suivait un développement non linéaire avec des maxima à 10 et 20 minutes.

Un pic de fluorescence moyen à 432 nanomètres a été mesuré, ce qui correspond à une luminescence bleue (figure 3.2A). Pour une énergie d'excitation variable entre 350 et 400 nm et une émission entre 400 et 600 nm avec une intensité d'émission croissante, une dépendance de l'intensité de la fluorescence sur la longueur d'onde d'excitation est observée, ce qui est un phénomène courant observé dans les points quantiques de carbone et peut être lié à des inhomogénéités dans la chimie de surface par rapport au matériau source ou au procédé de synthèse (Cusinato L., 2016). L'émission de fluorescence des points quantiques de carbone synthétisés a été mesurée dans trois solvants différents: eau distillée, méthanol (CH_3OH) et diméthylformamide (DMF). La figure 3.2B montre l'intensité d'émission relative observée par chaque solvant. Plus précisément, les échantillons préparés dans de l'eau et du méthanol présentent une fluorescence d'intensité comparable, alors que ceux préparés dans du diméthylformamide montrent une forte atténuation du pic primaire d'émission. La dépendance au solvant de l'intensité de fluorescence est liée à la sensibilité des PQC à la polarité. L'environnement de la solution interagit avec la structure électronique de ces PQC, modifiant ainsi leur réponse en fluorescence (Wang C et al.2014).

3.2.1 Influence du pH

Des solutions contenant les points quantiques de carbone synthétisés ont été préparées avec un pH variable à des niveaux de 1, 4, 7, 9 et 12. Les spectres de fluorescence de chaque solution ont été mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nanomètres. Ces résultats sont illustrés à la figure 3.3 C, qui montre que l'intensité d'émission maximale est observée pour un $\text{pH} = 7$. Il s'agit d'un attribut positif pour les points quantiques de carbone destinés aux applications biomédicales dans lesquelles la compatibilité du pH neutre est importante (Hong. G et al 2015). Par ailleurs, une diminution de l'intensité de la fluorescence est observée dans les milieux fortement acides et basiques. Une explication à ce phénomène est une passivation de la surface des points quantiques de carbone par un excès de groupes hydroxyde (Kong et al 2014). Ce changement de surface réduit le diamètre effectif des points quantiques de carbone, entraînant une réduction relative de l'intensité de fluorescence (Yang F. 2018).

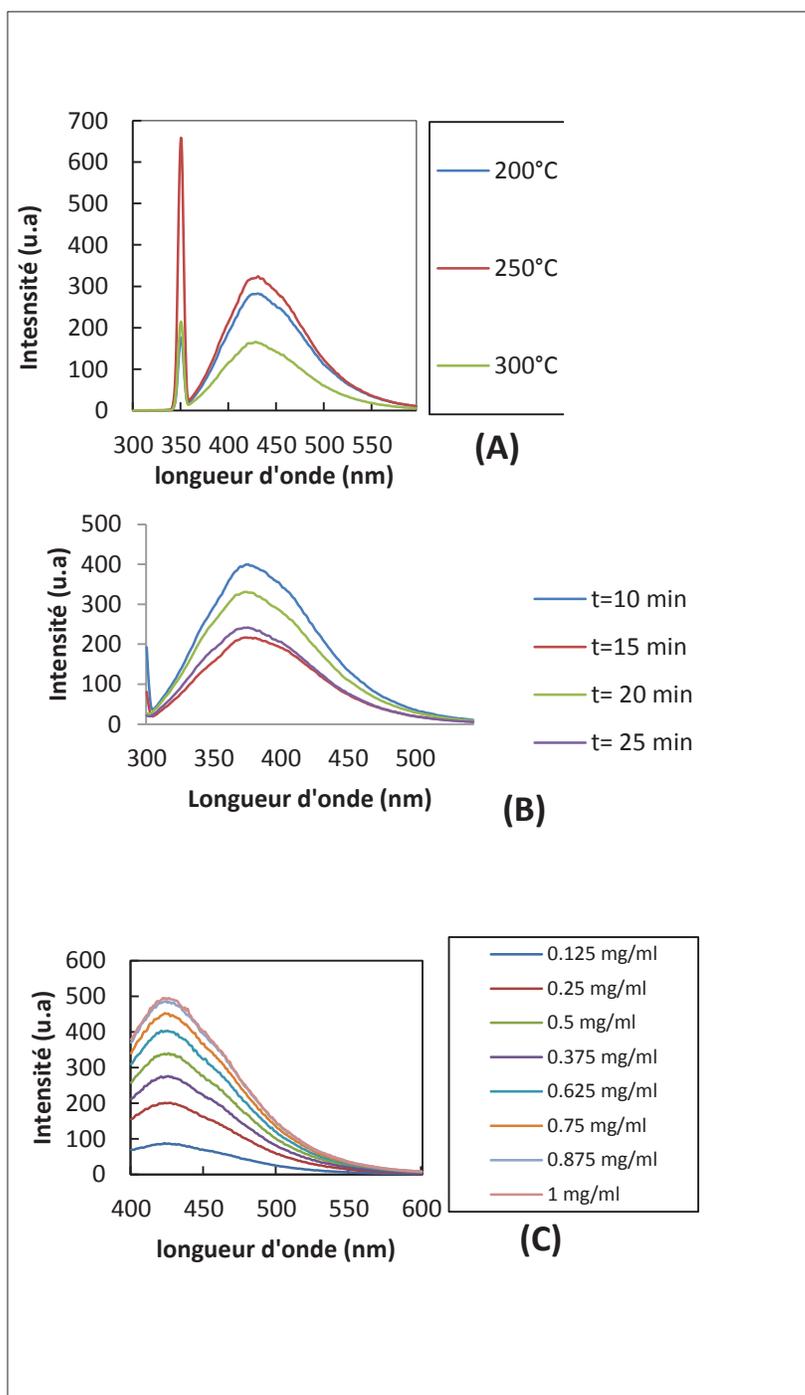


Figure 3.2: Spectres d'émission de fluorescence des PQC à 250 °C avec

- A) Température de traitement variable
- B) Temps de réaction variable
- C) Concentrations en PQC variables.

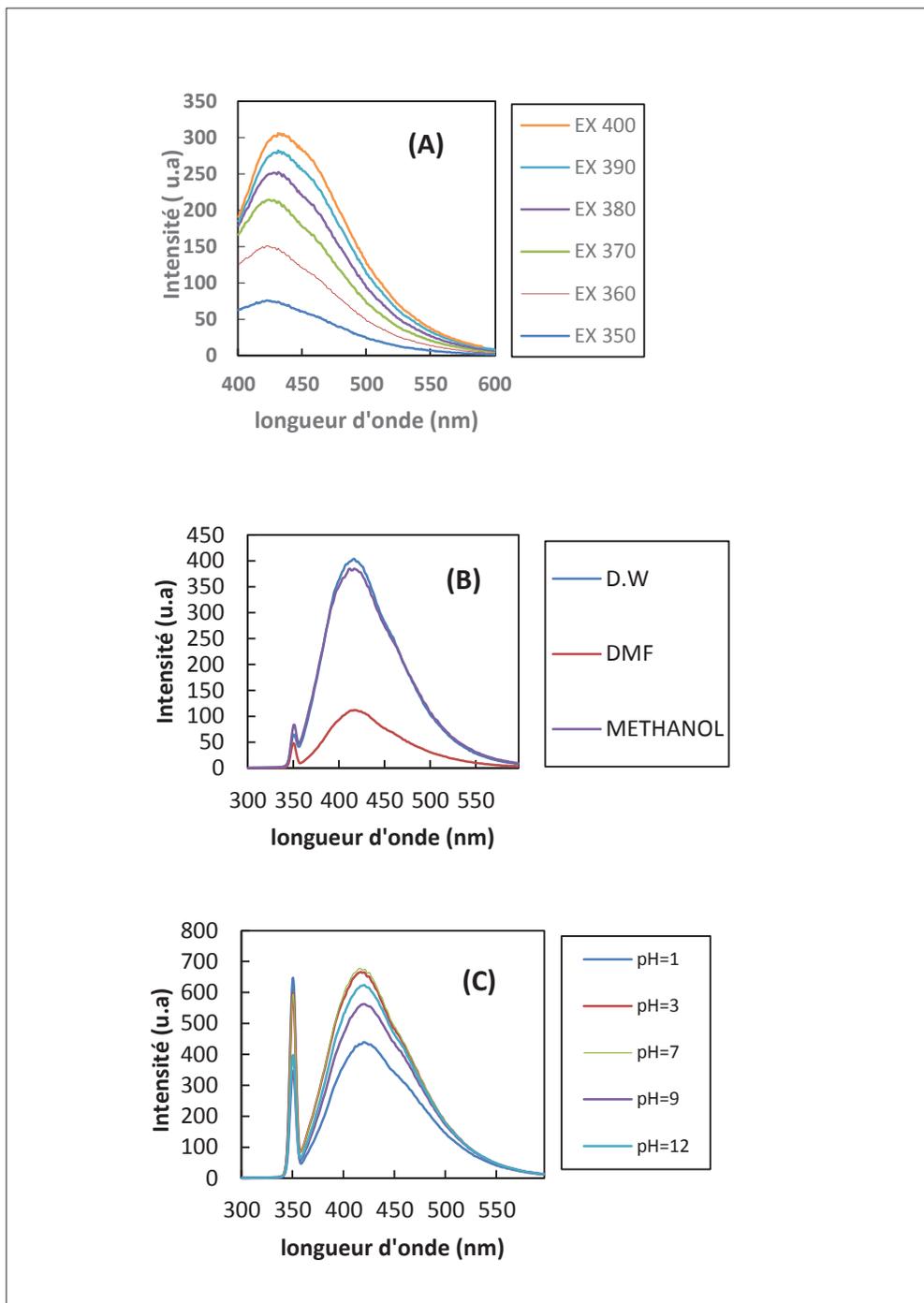


Figure 3.3: Spectres d'émission de fluorescence des points carbonés avec A) à 250 °C pendant 10 minutes avec longueurs d'onde d'excitation variables B) avec des solvants variables C) dans une plage de pH.

3.2.2 Absorbance des PQC

L'absorption UV-Vis a été mesurée pour les échantillons synthétisés en utilisant différents procédés pour varier le pH, le temps de réaction et la température. Les résultats sont documentés à la figure 3.4. Contrairement à la réponse de fluorescence, les différents paramètres de réaction n'affectent pas de manière significative le spectre d'absorption des PQC. Cependant, de petits pics peuvent être observés lorsque le pH de la solution, le temps de réaction et la température de réaction varient. Ce pic mineur peut être affecté à la transition $\eta-\pi^*$ de la liaison C = O (Wang C. et al 2014).

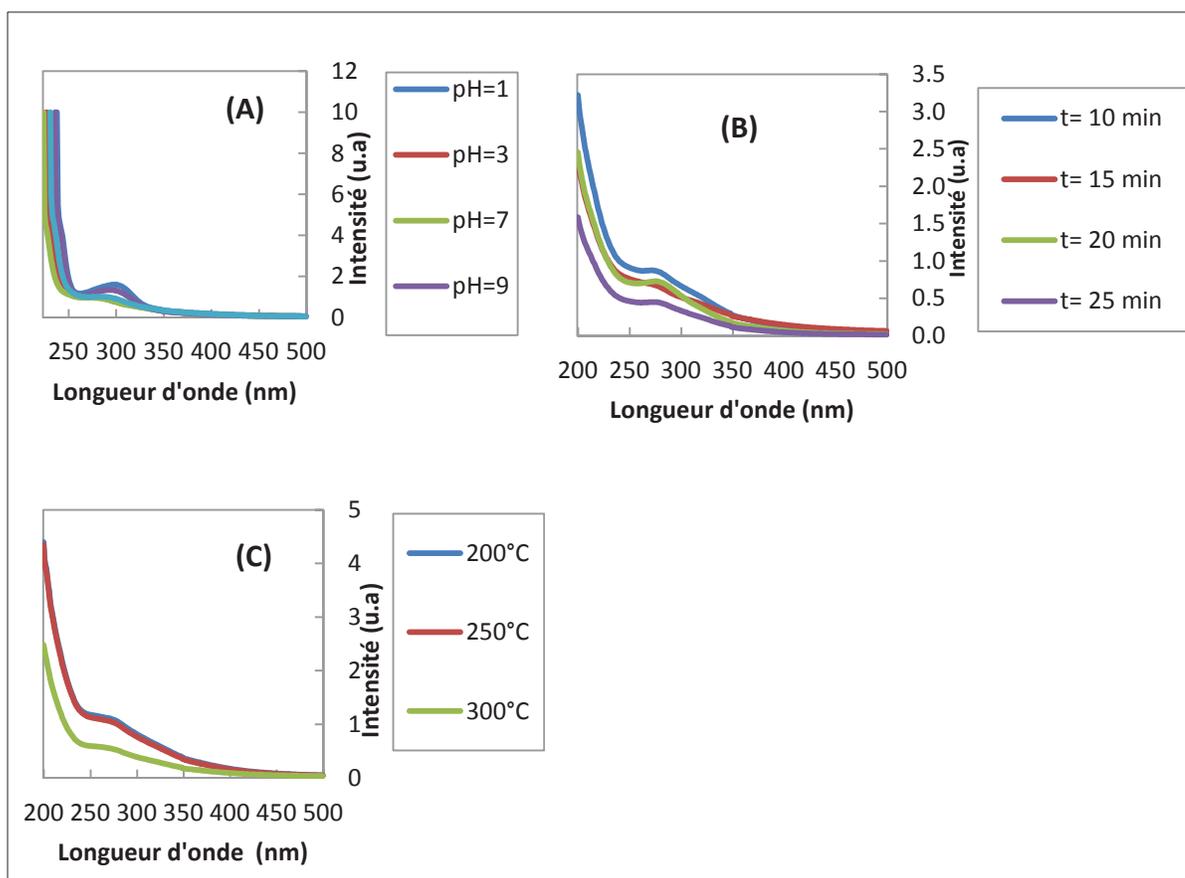


Figure 3.4: Spectre d'absorption des PQC A) avec différents pH B) avec différents temps de réaction C) avec différentes températures

3.2.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les mesures de IRFT ont été effectuées pour analyser les groupes fonctionnels de surface des points quantiques de carbone. Comme indiqué à la figure 3.5. le pic à 1020 cm^{-1} confirme la présence du groupe -NH, alors que le groupe -C-O-C est caractérisé par des pics compris entre 1100 et 1300 cm^{-1} . De plus, le groupe -C = C- provoque une vibration caractérisée par un pic à 1598 cm^{-1} . Aux nombres d'ondes supérieurs, un pic reflétant la présence de -C-H à 2925 cm^{-1} et de nouveau le groupe hydroxyle à 3112 cm^{-1} peut être détecté. Les groupes N-H à la surface des points quantiques de carbone produits sont observés à 3337 cm^{-1} et 1489 cm^{-1} respectivement. (Krysmann et al 2011) Ce test valide donc la présence de liaisons covalentes -CH, -C = C-, N-H, et -COC dans la structure des points quantiques de carbone produits. Certains groupes tels que N-H et P-O restent dans la structure de l'échantillon avant et après la synthèse des points quantiques de carbone, ce qui est très prometteur, comme l'azote et le phosphore peuvent agir comme dopant pour fonctionnaliser les PQC (Guo, Y. et al 2018).

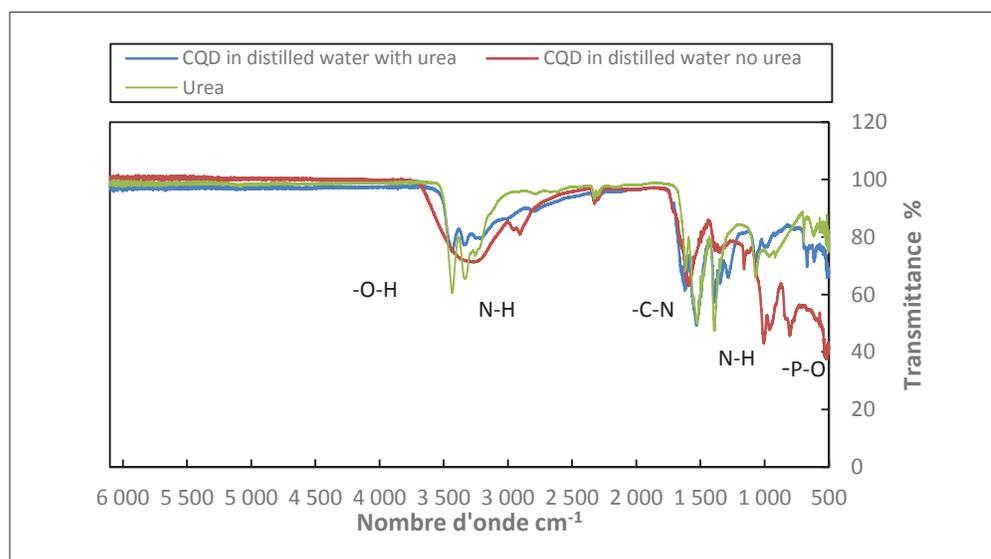


Figure 3.5: Spectres FTIR des PQC et de l'urée

3.2.4 Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a été réalisée pour évaluer la composition chimique des PQC. L'analyse confirme la présence de N, O et C, bien qu'il fût impossible d'identifier le pic de P, peut-être en raison de la faible quantité (en dessous de la limite de détection) de phosphore présent à la surface. En particulier, sur la figure 3.6, trois principaux pics peuvent être identifiés autour de 284, 400 et 531 eV, qui sont attribués à C1s, N1s et O1s, respectivement (Zhu Z. et al 2019). Le pic C1s peut être décomposé en 4 pics qui peuvent être attribués à C-C / C = C à 284,5 eV, C-O / C-N à 285,6 eV, C = O à 288,6 eV et COOH à 290,5 eV. Le spectre N1s montre deux pics principaux centrés à 400,5 et 402,5 eV, attribués à l'azote pyrrolique et à l'azote graphitique, respectivement. Les spectres O1s peuvent être décomposés en deux pics à 532,0 et 534,1 eV, qui sont attribués aux groupes C = O et C-O, respectivement (Zhu Z. et al 2019).

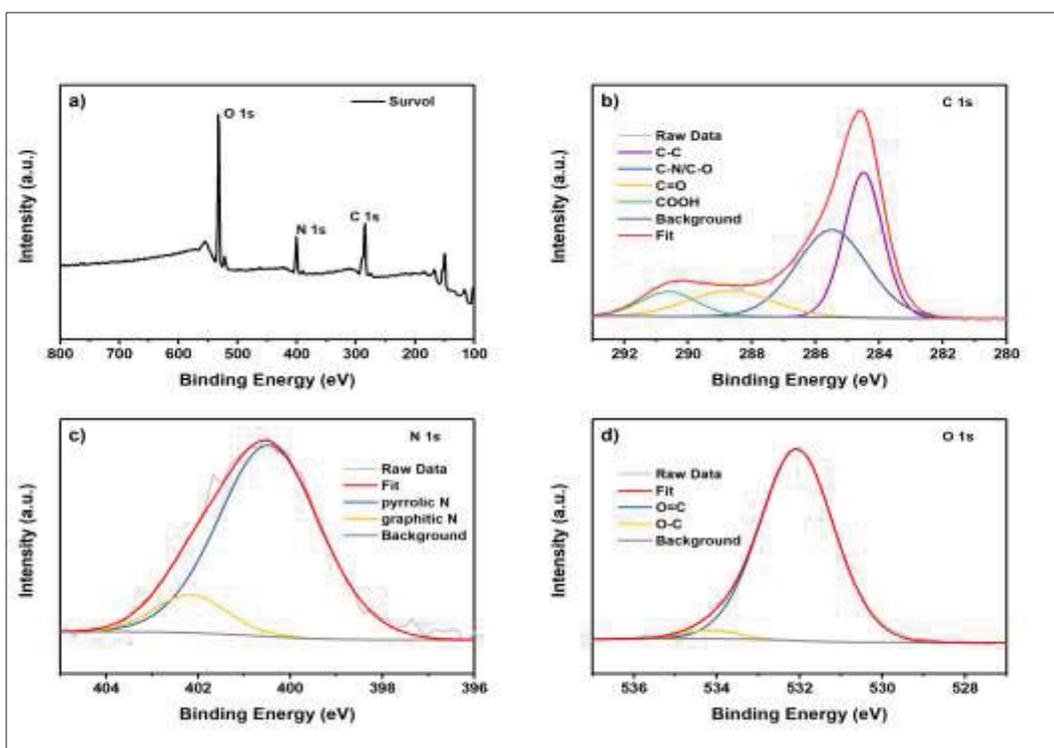


Figure 3.6: Spectres XPS des PQC

3.2.5 Microscopie a transmission électronique

L'évaluation morphologique des PQC obtenus a été réalisée par TEM. Pour préparer les échantillons pour la détection sous TEM, une goutte de la suspension de PQC concentrés à 1mg/ml a été déposée

sur la grille de carbone de l'appareil. L'image enregistrée (figure 3.7 a) a révélé des PQC sphériques monodispersés avec une distribution uniforme. La microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM) a montré les PQC avec une taille uniforme inférieure à 10 nm (figure 3.7b). L'image révèle clairement la présence de carbone cristallin.

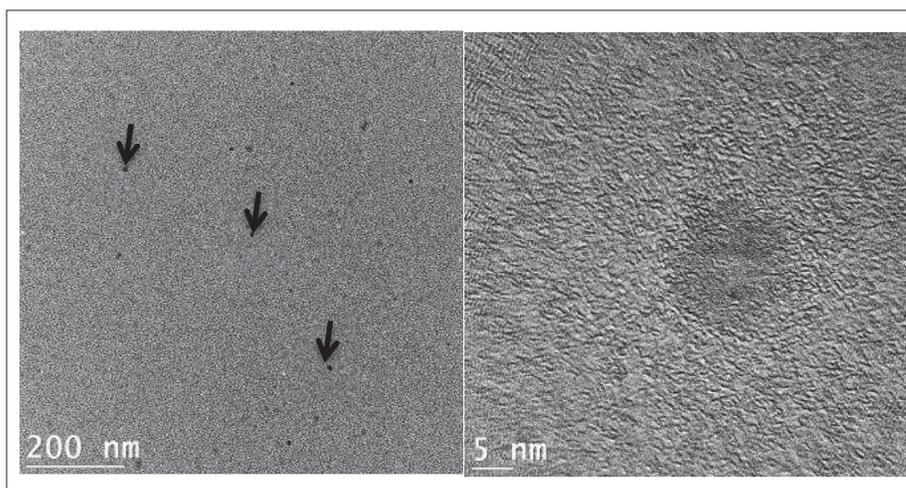


Figure 3.7: Images MET des PQC a) 200nm b) 5nm

3.3 Application à la détection des métaux par le principe d'extinction de fluorescence (fluorescence quenching)

Ce principe met en évidence la capacité pour certains éléments à diminuer l'intensité de fluorescence lorsque ceux-ci sont présents sous différentes concentrations dans une solution de PQC.

Dans le cas des ions Cu^{2+} , il a été démontré que l'addition dans une solution de points quantiques de carbone diminue l'intensité de la fluorescence. L'effet résultant crée une forte corrélation entre la concentration en ions Cu^{2+} en solution et la variation d'intensité de fluorescence. La relation précise dépend des paramètres structuraux des points quantiques de

carbone utilisés. Cependant, il est simple d'établir cette relation empiriquement pour une source de points quantiques de carbone donnée. Dans cette étude, la relation d'étalonnage pour l'extinction de la fluorescence des points quantiques de carbone basés par les ions cuivre est décrite par la figure 3.8. La figure 3.8 donne la relation précise observée dans cette étude et l'excellent accord des données avec le test. F_0 représente l'intensité de la fluorescence d'une solution de points quantiques de carbone en l'absence d'ions de cuivre et F est l'intensité de la fluorescence d'une solution de points quantiques de carbone dans laquelle une certaine concentration en ions de cuivre a été ajoutée. Cela donne une courbe d'étalonnage avec une linéarité décrite dans la plage de concentrations de 0,005 à 0,5 M Cu^{2+} , cette équation étant exprimée par: $F_0 - F / F_0 = 10,236 [\text{Cu}^{2+}] + 0,1304$ avec un coefficient de corrélation égal à 0,9956.

Ce test confirme le résultat attendu selon lequel l'insertion d'ions cuivre dans la solution de points quantiques de carbone induit une diminution de l'intensité de la fluorescence. La diminution visuelle de fluorescence bleue en fonction de la variation de concentration en ions métalliques insérés est perceptible (figure 3.9).

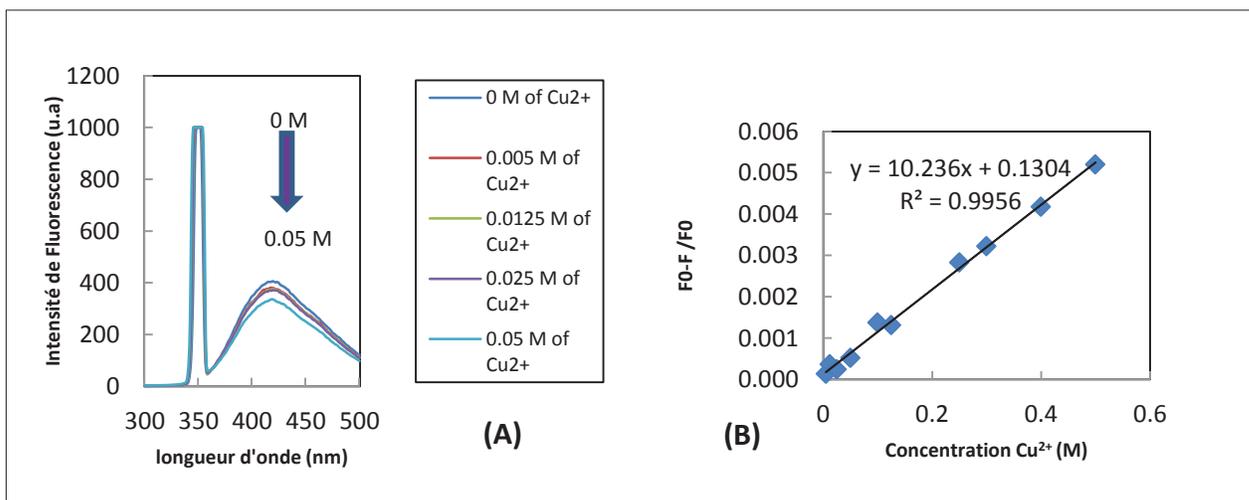


Figure 3.8: A) Spectre de fluorescence des PQC avec des concentrations croissantes de Cu^{2+} B) Intensité du pic de fluorescence des points de carbone avec des concentrations de Cu^{2+} (excitation 350 nm)



Figure 3.9: Diminution visuelle de l'intensité de la luminescence bleue des PQC

Ce phénomène ne se limite pas au cuivre et, pour diverses applications, il est intéressant de détecter d'autres ions métalliques tels que Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

En insérant progressivement des concentrations de Fe^{3+} similaires à celles précédemment adoptées pour la détection du cuivre, une variation de l'intensité de la fluorescence de la solution de points carbonés d'environ 2,1 u.a. peut être observée (figure 3.10) qui se trouve dans la plage de détection d'autres PQC spécialement préparés pour la détection des ions fer dans l'eau de l'environnement (Hong G et al. 2015). Les solutions contenant du fer démontrent un effet d'extinction important de la fluorescence des PQC. Cela peut être dû à la tendance accrue des ions Fe^{3+} à participer au transfert d'électrons avec les groupes hydroxyles phénoliques présents à la surface des PQC. Ce transfert d'électrons crée des interférences d'émission supplémentaires tout en diminuant la fluorescence (Hong G. et al 2015).

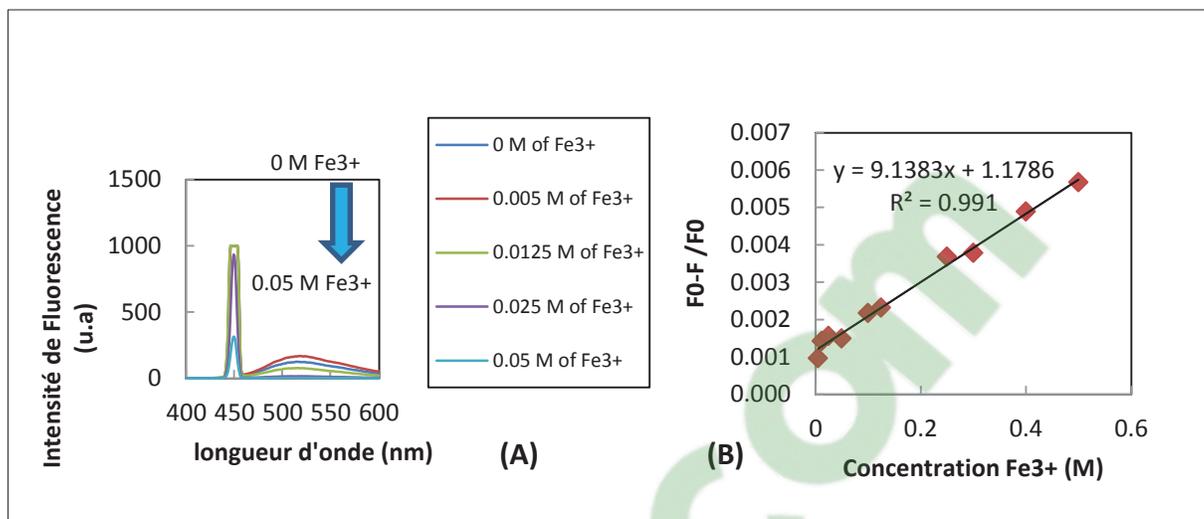


Figure 3.10: A) Spectres de fluorescence des PQC à concentration croissante en Fe³⁺ B) Intensité maximale de fluorescence des PQC avec des concentrations de Fe³⁺ (excitation 350 nm)

La même procédure a été appliquée à la détection des ions Zn²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺. Une légère variation d'intensité est notée pour les ions Ca²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺. Cependant, l'effet est plus prononcé dans le cas du Zn²⁺. Le tableau 3.11 montre l'effet de chaque espèce ionique pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm et une concentration en ions de 0,005 M. Il ressort de ce résultat que les PQC produits à partir de drêches de brasserie sont nettement plus sensibles à la détection des ions Cu²⁺ et Fe³⁺. Comparés à d'autres études sur la détection des métaux par des PQC, ceux fabriqués à partir de drêches de brasserie s'intègrent bien dans l'ensemble des nanomatériaux utilisés en tant que traceurs. La sensibilité du test pour les ions métalliques de l'ordre de 10⁻⁵ M. Il serait intéressant de pousser des mesures à des plus basses concentrations d'ions métalliques. Pour mesurer des limites de détection plus basses, une autre méthode que l'UV-Vis doit être utilisée, comme les mesures de détection basée sur l'ICP.

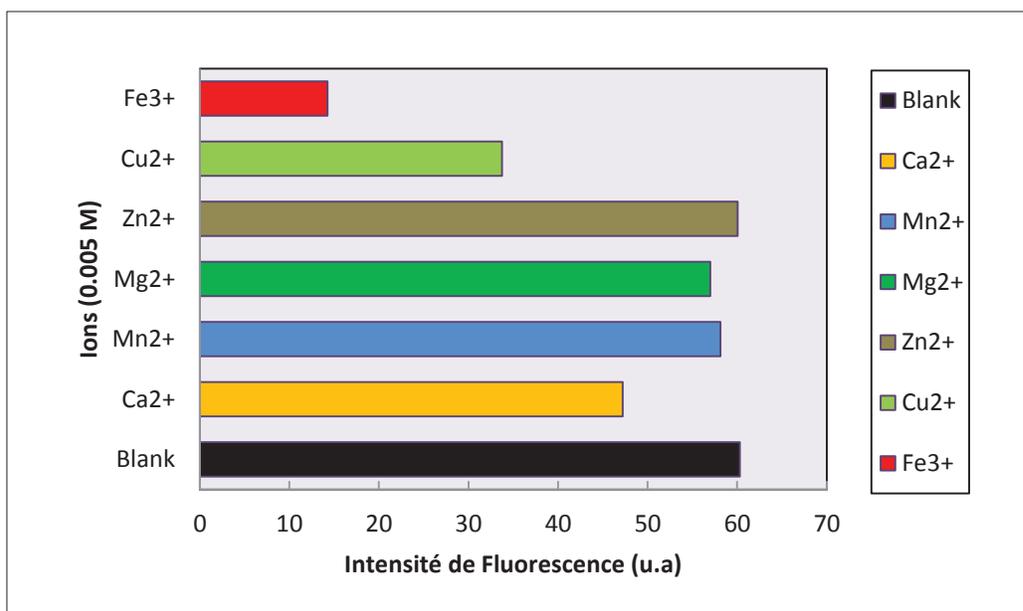


Figure 3.11: Effet de la concentration de quelques ions métalliques sur la fluorescence des PQC (excitation 350 nm)

CONCLUSION

Les nanomatériaux aux applications diverses font intervenir de plus en plus les points quantiques de carbone, comme ils ne sont pas toxiques. En tant que résidu industriel, les drêches de brasserie sont récupérées dans une dynamique de revalorisation. L'utilisation de ces déchets de brasserie en tant que précurseur de points quantiques de carbone met en évidence à la fois une approche écoresponsable de la gestion des déchets et également une source biosourcée innovatrice pour la synthèse de points quantiques de carbone. Il a été observé que les propriétés des PQC ne sont pas seulement fonction des réactifs en amont, mais également des paramètres de la réaction de synthèse (pH, temps de réaction et température). Comme la structure moléculaire des drêches de brasserie n'a pas fait l'objet de nombreuses études, des mesures de spectroscopie IRTF ont été réalisées pour montrer que ces déchets sont composés de chaînes d'acides carboxyliques et d'impuretés azotées et phosphorées pouvant jouer le rôle d'hétéroatomes dopants dans des points quantiques de carbone. Ces dopants naturels peuvent garantir une luminescence de bonne qualité sans aucun additif supplémentaire. Enfin, ces points quantiques de carbone appliqués à la détection de métaux en solution se sont révélés sensibles à la variation de la concentration en ions Cu^{2+} et Fe^{3+} .

Ce mémoire présente une contribution originale autant pour l'étude d'une nouvelle source de carbone pour la synthèse de PQC et que l'identification d'une nouvelle utilisation des drêches de brasserie. La méthode de synthèse par l'utilisation du four à microondes reste innovatrice par rapport aux méthodes hydrothermales et aux méthodes par solvant organique. Les PQC ont été mesurés par des méthodes avancées de caractérisation, notamment par la microscopie électronique à transmission et par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

RECOMMANDATIONS

Afin de poursuivre les recherches, il est important de réaliser certains tests en vue d'améliorer l'efficacité des PQC.

Méthode de synthèse

Évaluer le rendement de masse de PQC produits en fonction de la masse de drêche de brasserie consommée en amont. Il est possible d'envisager des stratégies pour augmenter le rendement quantique de fluorescence en vue d'améliorer les propriétés optiques des PQC.

Caractérisation des PQC

De même, il serait intéressant pour les études postérieures d'évaluer la stabilité de la fluorescence des PQC dans le temps et leur biocompatibilité. La position des groupes fonctionnels dans la structure des PQC devrait être déterminée

Développement d'applications

Les tests d'extinction de fluorescence à des concentrations de métaux plus faibles (μM). Ceci permettra d'évaluer la possibilité des PQC de détecter les métaux même à l'état de traces et ainsi valider l'efficacité des PQC. Aussi il serait pertinent d'explorer la possibilité de tracer des métaux lourds tels que le plomb ou l'arsenic, des paramètres comme le taux d'humidité et de comparer les résultats avec d'autres méthodes de détection. De plus, il faut mettre un accent sur la fonctionnalisation des PQC. L'insertion d'hétéroatomes au sein des PQC est susceptible de conférer différentes propriétés nécessaires en bioimagerie, à l'administration de médicaments et autres applications innovatrices pour le traitement des eaux et du sol.

RÉFÉRENCES

- Amienyo, D., & Azapagic, A. (2016). *Life cycle environmental impacts and costs of beer production and consumption in the UK*. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(4), 492-509.
- Ansi, V. A., & Renuka, N. K. (2018). *Table sugar derived Carbon dot – a naked eye sensor for toxic Pb 2+ ions*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 264, 67-75.
- Association des microbrasseries du Québec (2018). AMBQ 9^e édition
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2015). Détermination du carbone organique total dans les solides : dosage par titrage, MA. 405 – C 1.1. 2014-12-15 (révision 2)
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2015). Détermination de l'azote ammoniacal : méthode colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium MA. 300– N 2.0. 2014-12-15 (révision 2)
- Chapoutot, P., Rouillé, B., Sauvart, D., & Renaud, B. (2018). Les coproduits de l'industrie agro-alimentaire: des ressources alimentaires de qualité à ne pas négliger. *INRA Productions Animales*, 31(3), 201-220.
- Chi, W. J., Chang, Y. K., & Hong, S. K. (2012). Agar degradation by microorganisms and agar-degrading enzymes. *Applied microbiology and biotechnology*, 94(4), 917-930.
- Baldwin, J. R., & Macdonald, R. (2012). *Ressources naturelles, termes de l'échange et croissance du revenu réel au Canada, 1870 à 2010*. Statistique Canada, Division de l'analyse économique.
- Benetti, D., Jokar, E., Yu, C., Fathi, A., Zhao, H., Vomiero, A., Diao, E.W., Rosei, F., (2019). Hole-Extraction and Photostability Enhancement in Highly Efficient Inverted Perovskite Solar Cells through Carbon Dot-based Hybrid Material, *Nano Energy*, 62, 781-790.
- Bourlinos, A. B., Stassinopoulos, A., Angelos, D., Zboril, R., Karakassides, M., & Giannelis, E. P. (2008). Surface functionalized carbogenic quantum dots. *Small*, 4(4), 455-458.
- D'Angelis do, E. S. B. C., Correa, J. R., Medeiros, G. A., Barreto, G., Magalhaes, K. G., de Oliveira, A. L., Neto, B. A. (2015). Carbon dots (C-dots) from cow manure with impressive subcellular selectivity tuned by simple chemical modification. *Chemistry*, 21(13), 5055-5060. doi:10.1002/chem.201406330

- Das, P., Yeo, C. K., Ma, J., Duong Phan, K., Chen, P., Chan-Park, M. B., & Duan, H. (2018). Nacre Mimetic with Embedded Silver Nanowire for Resistive Heating. *ACS Applied Nano Materials*, 1(2), 940-952. doi:10.1021/acsanm.7b00348
- Demchenko, A. P., & Dekaliuk, M. O. (2016). The origin of emissive states of carbon nanoparticles derived from ensemble-averaged and single-molecular studies. *Nanoscale*, 8(29), 14057-14069.
- Dimos, K. (2016). Carbon quantum dots: surface passivation and functionalization. *Current Organic Chemistry*, 20(6), 682-695
- Ding, H., Ji, Y., Wei, J. S., Gao, Q. Y., Zhou, Z. Y., & Xiong, H. M. (2017). Facile synthesis of red-emitting carbon dots from pulp-free lemon juice for bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(26), 5272-5277.
- Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., ... & Chen, G. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, 50(12), 4738-4743.
- Ducamp Christine (2011). Chimie verte: approche nouvelle et responsable face aux problèmes issus des activités chimiques. Développement durable et autres questions d'actualité - Questions socialement vives dans l'enseignement et la formation, educagri,. fhal-01905726
- Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., & Daufin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, 14(5), 463-471.
- Fletcher, A. N. (1969). Quinine sulfate as a fluorescence quantum yield standard. *Photochemistry and Photobiology*, 9(5), 439-444.
- Gao, X., Lu, Y., Zhang, R., He, S., Ju, J., Liu, M., Chen, W. (2015). One-pot synthesis of carbon nanodots for fluorescence turn-on detection of Ag⁺ based on the Ag⁺-induced enhancement of fluorescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(10), 2302-2309.
- Georgakilas, V., Perman, J.A., Tucek, J., Zboril, R., (2015). Broad Family of Carbon Nanoallotropes : Classification, Chemistry and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* 115 (2015) 4744-4822.

- He, G., Xu, M., Shu, M., Li, X., Yang, Z., Zhang, L., Zhang, Y. (2016). Rapid solid-phase microwave synthesis of highly photoluminescent nitrogen-doped carbon dots for Fe (3+) detection and cellular bioimaging. *Nanotechnology*, 27(39), 395706.
- Hong, G., Diao, S., Antaris, A. L., & Dai, H. (2015). Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy. *Chemical reviews*, 115(19), 10816-10906.
- Hu, M., Gu, X., Hu, Y., Wang, T., Huang, J., & Wang, C. (2016). Low Chemically Cross-Linked PAM/C-Dot Hydrogel with Robustness and Superstretchability in Both As-Prepared and Swelling Equilibrium States. *Macromolecules*, 49(8), 3174-3183. doi:10.1021/acs.macromol.5b02352
- Hu, Y., Li, Y., Wang, D., Zhou, W., Dong, X., Zhou, S., . . . Yang, Z. (2017). Highly flexible polymer-carbon dot-ferric ion nanocomposite hydrogels displaying super stretchability, ultrahigh toughness, good self-recovery and shape memory performance. *European Polymer Journal*, 95, 482-490.
- Huang, G., Chen, X., Wang, C., Zheng, H., Huang, Z., Chen, D., & Xie, H. (2017). Photoluminescent carbon dots derived from sugarcane molasses: synthesis, properties, and applications. *RSC Adv.*, 7(75), 47840-47847.
- Huang, G., Chen, X., Wang, C., Zheng, H., Huang, Z., Chen, D., & Xie, H. (2017). Photoluminescent carbon dots derived from sugarcane molasses: synthesis, properties, and applications. *RSC Adv.*, 7(75), 47840-47847.
- Kijima, M. (2001). *U.S. Patent No. 6,207,008*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kong, B., Zhu, A.W., Ding, C.Q., Zhao, X.M., Li, B., Tian, Y., (2012). Carbon dot-based inorganic-organic nanosystem for two-photon imaging and biosensing of pH variation in living cells and tissues, *Adv. Mater.*, 24, 5844–5848.
- Kong, Weiguang & Wu, Huizhen & Ye, Zhenyu & Li, Ruifeng & Xu, Tianning & Zhang, Bingpo. (2014). Optical properties of pH-sensitive carbon-dots with different modifications. *Journal of Luminescence*. 148. 238–242.
- Krysmann, M. J., Kellarakis, A., Dallas, P., & Giannelis, E. P. (2011). Formation mechanism of carbogenic nanoparticles with dual photoluminescence emission. *The American Chemical Society*, 134(2), 747-750.
- Li, L., & Dong, T. (2018). Photoluminescence tuning in carbon dots: Surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping. *Materials Chemistry C*, 6(30).

- Liu, H., He, Z., Jiang, L. P., & Zhu, J. J. (2015). Microwave-assisted synthesis of wavelength-tunable photoluminescent carbon nanodots and their potential applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(8), 4913-4920.
- Liu, H., Li, Z., Sun, Y., Geng, X., Hu, Y., Meng, H., ... & Qu, L. (2018). Synthesis of luminescent carbon dots with ultrahigh quantum yield and inherent folate receptor-positive cancer cell targetability. *Scientific Reports*, 8(1), 1086.
- Margraf, J.T., Lodermeier, F., Strauss, V., Haines, P., Walter, J., Peukert, W., Costa, R.D., Clark, T., Guldi, D.M., (2016). Using Carbon Nanodots as Inexpensive and Environmentally Friendly Sensitizers in Mesoscopic Solar Cells, *Nanoscale Horizons*, 1(3), 220-226.
- Marinovic, A., Kiat, L. S., Dunn, S., Titirici, M. M., & Briscoe, J. (2017). Carbon-Nanodot Solar Cells from Renewable Precursors. *ChemSusChem*, 10(5), 1004-1013.
- Miao, P., Han, K., Tang, Y., Wang, B., Lin, T., & Cheng, W. (2015). Recent advances in carbon nanodots: synthesis, properties and biomedical applications. *Nanoscale*, 7(5),
- Mijatovic, D., Eijkel, J. C., & van den Berg, A. (2005). Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up--a review. *Lab Chip*, 5(5), 492-500. doi:10.1039/b416951d
- Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of cereal science*, 43(1), 1-14.
- Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomed Pharmacother*, 87, 209-222. doi:10.1016/j.biopha.2016.12.108
- Nie, H., Li, M., Li, Q., Liang, S., Tan, Y., Sheng, L., & Zhang, S. X. A. (2014). Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing. *Chemistry of Materials*, 26(10), 3104-3112.
- Papaioannou, N., Marinovic, A., Yoshizawa, N., Goode, A. E., Fay, M., Khlobystov, A., . . . Sapelkin, A. (2018). Structure and solvents effects on the optical properties of sugar-derived carbon nanodots. *Sci Rep*, 8(1), 6559. doi:10.1038/s41598-018-25012-8
- Pardo, J., Peng, Z., & Leblanc, R. (2018). Cancer targeting and drug delivery using carbon-based quantum dots and nanotubes. *Molecules*, 23(2), 378
- Park, S. Y., Lee, H. U., Park, E. S., Lee, S. C., Lee, J. W., Jeong, S. W., . . . Lee, J. (2014). Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-

scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(5), 3365-3370. doi:10.1021/am500159p

- Picard-Lafond, A., & Morin, J. F. (2017). Low-Temperature Synthesis of Carbon-Rich Nanoparticles with a Clickable Surface for Functionalization. *Langmuir*, 33(22), 5385-5392.
- Peng, K., Fu, L., Ouyang, J., & Yang, H. (2016). Emerging Parallel Dual 2D Composites: Natural Clay Mineral Hybridizing MoS₂ and Interfacial Structure. *Advanced Functional Materials*, 26(16), 2666-2675. doi:10.1002/adfm.201504942
- Prasanna, A., & Imae, T. (2013). One-pot synthesis of fluorescent carbon dots from orange waste peels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15673-15678.
- Qu, S., Zhou, D., Li, D., Ji, W., Jing, P., Han, D., . . . Shen, D. (2016). Toward Efficient Orange Emissive Carbon Nanodots through Conjugated sp² -Domain Controlling and Surface Charges Engineering. *Adv Mater*, 28(18), 3516-3521.
- Qu, K., Wang, J., Ren, J., & Qu, X. (2013). Carbon dots prepared by hydrothermal treatment of dopamine as an effective fluorescent sensing platform for the label-free detection of iron (III) ions and dopamine. *Chemistry—A European Journal*, 19(22), 7243-7249.
- Rodrigues, C. V., Correa, J. R., Aiube, C. M., Andrade, L. P., Galvão, P. M., Costa, P. A., Rodrigues, M. O. (2015). Down- and Up-Conversion Photoluminescence of Carbon-Dots from Brewing Industry Waste: Application in Live Cell-Imaging Experiments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*.
- Roy, P., Chen, P.-C., Periasamy, A. P., Chen, Y.-N., & Chang, H.-T. (2015). Photoluminescent carbon nanodots: synthesis, physicochemical properties and analytical applications. *Materials Today*, 18(8), 447-458.
- Shan, X., Chai, L., Ma, J., Qian, Z., Chen, J., & Feng, H. (2014). B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection. *Analyst*, 139(10), 2322-2325.
- Sun, Y. P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. S., Pathak, P., ... & Luo, P. G. (2006). Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 128(24), 7756-7757.
- Townsley, P. M. (1974). Uses for brewery waste products. *Tech Q Mast Brew Assoc Am*.

- Varisco, M., Zufferey, D., Ruggi, A., Zhang, Y., Erni, R., & Mamula, O. (2017). Synthesis of hydrophilic and hydrophobic carbon quantum dots from waste of wine fermentation. *Royal Society Open Science*, 4(12), 170900.
- Wang, C., Sun, D., Zhuo, K., Zhang, H., & Wang, J. (2014). Simple and green synthesis of nitrogen-, sulfur-, and phosphorus-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties and sensing application. *RSC Advances*, 4(96), 54060-54065.
- Wang, D., Zhu, L., McCleese, C., Burda, C., Chen, J.-F., & Dai, L. (2016). Fluorescent carbon dots from milk by microwave cooking. *RSC Advances*, 6(47), 41516-41521.
- Wang, Y., Hu, A., (2014). Carbon Quantum Dots : Synthesis, Properties and Applications, *J. Materials. Chemistry. C*, 2(34), 6921-6939.
- Williams, A. T. R., Winfield, S. A., & Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108(1290), 1067-1071
- Wu, X., Cobbina, S. J., Mao, G., Xu, H., Zhang, Z., & Yang, L. (2016). A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(9), 8244-8259.
- Yang, F. (2018). Preparation and Studies of Carbon Dots. All Dissertations, 2093.
- Yeh, T., Teng, C., Chen, S., Teng, H., (2014). Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum Dots as Photocatalysts for Overall Water-Splitting under Visible Light Illumination, *Adv. Mat.*, 26(20), 3297-3303.
- Yu, P., Wen, X., Toh, Y. R., & Tang, J. (2012). Temperature-dependent fluorescence in carbon dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48), 25552-25557.
- Yuan, Y. H., Liu, Z. X., Li, R. S., Zou, H. Y., Lin, M., Liu, H., & Huang, C. Z. (2016). Synthesis of nitrogen-doping carbon dots with different photoluminescence properties by controlling the surface states. *Nanoscale*, 8(12), 6770-6776.
- Zhang, J., Yuan, Y., Liang, G., Yu, S., (2015). Scale-Up Synthesis of Fragrant Nitrogen-Doped Carbon Dots from Bee Pollens for Bioimaging and Catalysis, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500002.
- Zhang, R., & Chen, W. (2014). Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a “turn-off” fluorescent probe for detection of Hg²⁺ ions. *Biosensors and Bioelectronics*, 55, 83-90.

- Zhang, Z., Sun, W., & Wu, P. (2015). Highly Photoluminescent Carbon Dots Derived from Egg White: Facile and Green Synthesis, Photoluminescence Properties, and Multiple Applications
- Zhao, H., Benetti, D., Tong, X., Zhang, H., Zhou, Y., Liu, G., Ma, D., Sun, S., Wang, Z.M., Wang, Y., Rossei, F., (2018). Efficient and Stable Tandem Luminescent Solar Concentrators Based on Carbon Dots and Perovskite Quantum Dots, *Nano Energy*, 50, 756-765.
- Zhou, Y., Benetti, D., Tong, X., Jin, L., Wang, Z. M., Ma, D., Rosei, F. (2018). Colloidal carbon dots based highly stable luminescent solar concentrators. *Nano Energy*, 44, 378-387. doi:10.1016/j.nanoen.2017.12.017
- Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Research*, 8(2), 355-381.