



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Présentée et soutenue publiquement par

Florian Donat

**Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes
métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des
Quantum Dots CuInS₂/ZnS**

Le 20 juillet 2017

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs :

- **Marie-Pierre Fontaine-Aupart** : Directeur de Recherche, CNRS, Orsay
- **Chantal Guillard** : Directeur de Recherche, CNRS, Villeurbanne

Examineurs

- **Lavinia Balan** : Chargée de Recherche, CNRS, Mulhouse
- **Fabien Gerardin** : Responsable d'étude, INRS, Vandoeuvre-lès-Nancy

Directeurs de Thèse

- **Raphaël Schneider** : Professeur, Université de Lorraine, Nancy
- **Didier Robert** : Maître de conférences, Université de Lorraine, Saint-Avold

Invité

- **Serge Corbel** : Chargé de recherche, CNRS, Nancy

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) UMR 7274 CNRS, Nancy

*À ma femme,
à mon fils,
à mes parents.*

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Mr Laurent Falk, directeur du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens particulièrement à témoigner ma profonde reconnaissance envers mes directeurs de thèse : Mr Raphaël Schneider, Mr Serge Corbel et Mr Didier Robert.

Je souhaite tout d'abord remercier Mr Raphaël Schneider, pour m'avoir accordé sa confiance en me proposant ce sujet de thèse. Ce sujet fut intéressant car il m'a permis d'acquérir de nouvelles connaissances à travers la recherche d'une solution à une réelle préoccupation sanitaire (pollution des effluents aqueux). Je le remercie pour l'accueil chaleureux au sein de son équipe et pour avoir dirigé cette thèse durant ces trois années. Je le remercie pour sa grande disponibilité, ses conseils avisés ainsi que ses idées qui ont permis la résolution de problèmes rencontrés durant cette thèse.

Je remercie également Mr Serge Corbel, pour avoir co-encadré ce travail de thèse. Ses connaissances en microréacteurs m'ont permis d'approfondir ma compréhension et mon intérêt pour ce domaine. Je lui témoigne en cette occasion ma gratitude pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son temps qui ont permis le bon déroulement de cette thèse.

Je remercie Mr Didier Robert, pour avoir également co-dirigé cette thèse. Je le remercie pour son encadrement ainsi que ses conseils qui ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse. Nos échanges ont apporté orientation et solution à certaines situations. Je le remercie d'avoir suivi avec intérêt l'avancement de ce travail.

Je les remercie pour leur aide lors de l'avancement de ce travail, pour la rédaction de ce manuscrit. Je les remercie pour le soutien et la gentillesse dont ils ont fait preuve à mon égard. Ce travail d'équipe ainsi que leur sagacité ont permis l'aboutissement de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme Marie-Pierre Fontaine-Aupart, Mme Chantal Guillard, Mme Lavinia Balan ainsi qu'à Mr Fabien Gerardin pour avoir accepté de juger ce travail de thèse. Je les remercie pour le temps qu'ils me consacrent en me faisant l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Un grand merci à Mr Steve Pontivianne pour sa disponibilité, son expérience et son aide précieuse lors des différentes analyses.

Je remercie tout particulièrement Caroline, ma femme, pour son soutien infaillible et ses encouragements depuis le lycée et surtout durant ces trois années de thèse, notamment par sa joie de vivre, son sens de l'humour, son empathie et sa bienveillance. Son affection, sa tendresse mais également son expérience, ses connaissances et sa sagacité ont été moteur dans l'aboutissement de ce travail de thèse. Un grand merci à elle sans qui rien n'aurait été possible. Je pense également à notre fils, Philippe, qui a fait de nous une famille. Depuis sa naissance, il me pousse à donner le meilleur de moi afin de le rendre le plus fier possible.

Je remercie également mes parents pour m'avoir toujours soutenu et d'avoir toujours cru en moi. Ils ont mis à ma disposition les moyens nécessaires à ma réussite. J'espère les avoir rendu fiers de moi. Je remercie également mon frère, Adrien, pour nos belles années de jeunesse, qui furent synonymes de joie et de complicité.

Je remercie également les membres de ma belle-famille. J'ai pu, grâce à eux, travailler dans les meilleures conditions : encouragement, soutien et sérénité.

Mes remerciements vont également à mes camarades du LRGP. Merci à Hatem Moussa, Oleksii Kolmykov et Aleksandra Schejn ; vos encouragements ainsi que l'ambiance agréable au sein du laboratoire m'ont permis de travailler dans d'agréables conditions. Je remercie également Bilel pour les pauses café et Atef pour les discussions footballistiques.

Un grand merci également à toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer et qui m'ont aidé.

Merci également à tous mes amis, pour leur soutien, leurs encouragements et leur capacité à me changer les idées

Table des matières

Remerciements	1
Table des matières	3
Liste des abréviations	9
Introduction générale	13
 Chapitre I : Bibliographie	 19
I.1 La photocatalyse	21
I.1.1 Généralités	21
I.1.2 Semi-conducteurs potentiels pour la photocatalyse	22
I.1.3 Limitations des procédés photocatalytiques	23
I.1.4 Solutions permettant d'améliorer l'activité photocatalytique	24
I.1.4.1 Dopage à l'aide de cations métalliques	24
I.1.4.2 Utilisation de matériaux graphitiques	25
I.1.4.3 Association avec des nanoparticules métalliques	26
I.1.4.4 Création d'hétérojonction	26
I.1.5 Photocatalyseur ZnO	27
I.2 Les Quantum Dots (QDs)	29
I.2.1 Généralités	29
I.2.1.1 Structure des Quantum Dots (QDs)	29
I.2.1.2 Confinement quantique	30
I.2.1.3 Structure des QDs	32
I.2.1.3.1 Structure cristalline	32
I.2.1.3.2 QDs cœur/coquille	33
I.2.2 Propriétés photophysiques	34
I.2.3 Synthèse des QDs	35
I.2.3.1 Synthèse organométallique	36
I.2.3.2 Synthèse hydrothermale	37
I.2.4 QDs cœur/coquille CuInS ₂ /ZnS (ZCIS)	37
I.3 Hétérojonctions : Semi-conducteurs à large bandgap associés aux QDs	39
I.3.1 Propriétés optiques	39
I.3.2 Propriétés photocatalytiques	41
I.4 Références	44

Chapitre II : ZnO particles sensitized with CuInZn_xS_{2+x} (ZCIS) quantum dots as highly efficient solar light-driven photocatalysts	55
Introduction	57
Graphical abstract	58
Abstract	58
II.1 Introduction	59
II.2 Experimental	60
II.2.1 Materials	60
II.2.2 ZCIS QDs synthesis	60
II.2.3 Preparation of the ZnO/ZCIS photocatalyst	61
II.2.4 Photocatalytic performance test	61
II.2.5 Detection of $\cdot\text{OH}$ radicals. DST assay	61
II.2.6 Detection of $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals. NBT assay	62
II.2.7 Detection of H_2O_2 . Crystal violet assay	62
II.2.8 Detection of $^1\text{O}_2$. SOSG assay	63
II.2.9 Instruments and characterization	63
II.3 Results and Discussion	64
II.3.1 ZnO/ZCIS photocatalyst synthesis and characterization	64
II.3.2 Photocatalytic experiments	70
II.3.2.1 Influence of the Orange II concentration and catalyst loading	70
II.3.2.2 Influence of the pH and of disturbing species	72
II.3.2.3 Recycling and stability	74
II.3.2.4 Mechanism	75
II.4 Conclusions	82
II.5 References	83
II.6 Supporting Information	90
 Chapitre III : Polluants persistants	 99
III.1 Dans les effluents aqueux	101
III.1.1 Différentes sources et types de pollution de l'eau	101
III.1.2 Moyens actuels de traitement	103
III.1.2.1 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	104
III.1.2.2 Procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	104
III.1.2.3 Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)	104
III.1.2.4 Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	105
III.1.2.5 Photolyse de l'ozone (O_3/UV)	105

III.1.2.6 Photocatalyse.....	105
III.1.3 Polluants persistants	106
III.2 Cas particulier des effluents hospitaliers et de l’Ifosfamide.....	108
III.2.1 Les effluents hospitaliers.....	108
III.2.2 L’Ifosfamide	111
III.3 Conclusion.....	113
III.4 Références	114
 Chapitre IV : Réacteurs photocatalytiques.....	119
IV.1 Réacteurs photocatalytiques.....	121
IV.1.1 Systèmes fermés.....	121
IV.1.1.1 Photocatalyseur en suspension	121
IV.1.1.2 Photocatalyseur immobilisé	122
IV.1.2 Réacteurs tubulaires à recirculation	123
IV.1.3 Microréacteurs.....	125
IV.2 Bilan de matière dans les réacteurs idéaux.....	128
IV.2.1 Réacteur fermé parfaitement agité	129
IV.2.2 Dans un réacteur ouvert à écoulement piston.....	130
IV.3 Photocatalyse en microréacteurs	132
IV.3.1 Photocatalyse hétérogène	132
IV.3.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood	133
IV.4 Références	135
 Chapitre V : Dégradation photocatalytique de l’Ifosfamide à l’aide du catalyseur ZnO/ZCIS	137
Introduction	139
V.1 Résumé des parties précédentes	139
V.2 Partie expérimentale	140
V.2.1 Produits chimiques et synthèse du photocatalyseur.....	140
V.2.2 Microréacteurs	140
V.2.3 Photocatalyse en réacteur batch.....	142
V.2.4 Photocatalyse en microréacteur	142
V.2.4.1 Dépôt du catalyseur	142
V.2.4.2 Mode opératoire.....	142
V.2.5 Caractérisation des échantillons	143
V.3 Photodégradation de l’Ifosfamide en batch	144
V.3.1 Photodégradation de l’Ifosfamide sous irradiation solaire en réacteur fermé agité.....	145

V.3.2 Etude du mécanisme : influence de piégeurs d'EROs.....	147
V.4 Photocatalyse en microréacteur	149
V.4.1 Caractérisation du dépôt avant photocatalyse	149
V.4.2 Stabilité du dépôt.....	151
V.4.3 Microréacteur monocanal droit	153
V.4.4 Microréacteur monocanal en serpentin.....	155
V.4.4.1 Optimisation du dépôt	155
V.4.4.2 Influence de la concentration en Ifosfamide dans un microréacteur	156
V.4.4.3 Influence de la longueur du canal sur la cinétique de photodégradation de l'Ifosfamide	158
V.4.4.3.1 Dégradation de l'Ifosfamide dans un microréacteur	158
V.4.4.3.2 Dégradation de l'Ifosfamide dans deux microréacteurs	159
V.4.4.3.3 Dégradation de l'Ifosfamide dans quatre microréacteurs.....	160
V.4.4.3.4 Influence du débit sur la photodégradation de l'Ifosfamide dans quatre microréacteurs	161
V.4.4.4 Produits issus de la dégradation de l'Ifosfamide	162
V.4.4.5 Influence des ions phosphates et hydrogénophosphates en solution sur la cinétique de dégradation de l'Ifosfamide.....	167
V.4.4.6 Stabilité du dépôt du catalyseur.....	168
V.5 Comparaison de la photocatalyse en batch et en microréacteur	170
V.6 Comparaison avec les autres méthodes de traitement	172
V.7 Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood	174
V.7.1 Modèle L-H dans un microréacteur.....	177
V.7.2 Modélisation dans quatre microréacteurs avec le modèle L-H.....	178
V.8 Simulation de la réaction de dégradation avec le logiciel Comsol	179
V.9 Conclusion.....	180
V.10 Références	181
Conclusion et perspectives	185
Liste des Figures	191
Liste des Tableaux	199
Abstract	203
Résumé	205

Liste des abréviations

$^1\text{O}_2$	Oxygène singulet
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CIS	CuInS ₂
DDT	Dodecanthiol
DRS	Diffuse Reflectance absorption Spectra
DST	Disodium terephthalate
e^-	Electron
E _g	Energie de gap
FWHM	Full Width at Half Medium
H ₂ O	Eau
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
h^+	Trou
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HRP	Enzyme Horseradish Peroxidase
HR-TEM	Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution
ICP	Spectrométrie à torche à plasma (Inductively Coupled Plasma)
LCV	Leuco Crystal Violet
L-H	Modèle de Langmuir Hinshelwood
NBT	Nitroblue tetrazolium
O ₂	Dioxygène
O ₃	Ozone
O ₂ $\cdot^-$	Radical superoxyde
ODE	1-octadécène

•OH	Le radical hydroxyle
OH ⁻	Ion hydroxyde
PL	Photoluminescence
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
POP	Polluant Organique Persistant
QDs	Quantum Dots
RB	Rose bengale
SEM ou MEB	Microscope Electronique à Balayage
SOSG	Singlet Oxygen Sensor Green
T	Structure Tétraгонаle
TEM ou MET	Microscope Electronique à Transmission
TiO ₂	Dioxyde de titane
TOC ou COT	Total Organic Carbon
UV	UltraViolets
W	Structure Wurtzite
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
XRD	X-Ray Diffraction
ZB	Structure Zinc Blende
ZCIS	CuInS ₂ /ZnS
ZnO	Oxyde de zinc
ZnO/ZCIS	Hétérojonction ZnO/ZCIS

Introduction générale

Ces dernières années, une nouvelle forme de pollution des eaux de surface a vu le jour. Cette pollution provient de l'importante consommation de médicaments due à l'augmentation du nombre de pathologies à traiter dont notamment les cancers. L'Ifosfamide, un anticancéreux transformé partiellement par l'organisme, est retrouvé en grande quantité dans les effluents hospitaliers. Les recherches montrent que la dégradation de ce composé par les procédés d'oxydation avancée (POA) tel que la photocatalyse sous irradiation ultraviolet (UV) est plutôt efficace. Cependant, l'utilisation d'oxydes métalliques en photocatalyse sous irradiation solaire réduit l'efficacité du procédé car ces matériaux ne sont activables qu'à l'aide de rayonnements UV en raison de leur forte énergie de gap (E_g). La recombinaison trop rapide des charges ainsi que l'activation restreinte aux rayonnements UV sont des facteurs limitants de la photocatalyse avec les oxydes métalliques. La création d'une hétérojonction, grâce à l'utilisation d'un autre semi-conducteur à faible bandgap, permet de pallier à ces problèmes et rend le procédé photocatalytique très efficace sous irradiation solaire.

Les semi-conducteurs à faible bandgap sont généralement des Quantum Dots (QDs). Les QDs sont utilisés dans des domaines variés, tels que les cellules photovoltaïques ou encore dans certains écrans. Les QDs CuInS_2 (CIS) constituent une alternative aux QDs à base de cadmium pour la création d'hétérojonction avec un oxyde métallique.

L'association entre l'oxyde de zinc (ZnO) et les QDs cœur/coquille $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (ZCIS) comme catalyseur, n'a, à notre connaissance, encore jamais été mentionnée dans la littérature. Ce catalyseur, par l'intermédiaire de la génération d'espèces réactives de l'oxygène (EROs), est un bon candidat pour la dégradation de l'Ifosfamide sous irradiation solaire. Cependant, la photocatalyse en batch pose le problème de la séparation liquide-catalyseur en fin de réaction.

Afin de pouvoir traiter de grands volumes pour une éventuelle industrialisation du procédé, la photocatalyse en microréacteur avec catalyseur déposé est à privilégier. En effet, le traitement de la solution de polluant en continu et l'absence d'étape de séparation du catalyseur sont de grands avantages. De plus, le grand rapport surface/volume des microréacteurs permet une amélioration du rendement photocatalytique.

Ce travail de thèse comporte deux grandes parties :

- La première partie concerne l'optimisation du catalyseur avec le colorant Orange II. Nous y étudions notamment l'optimisation des conditions de synthèse. L'étude photocatalytique du catalyseur ZnO/ZCIS ainsi que la génération d'espèces réactives de l'oxygène y sont également présentées.
- La seconde partie traite de la dégradation de l'Ifosfamide en réacteur batch et en microréacteurs. L'étude photocatalytique, l'optimisation du dépôt de catalyseur, ainsi que l'analyse des sous-produits issus de la dégradation y sont étudiées.

Le manuscrit est divisé en six chapitres :

- o Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique. Elle introduit la photocatalyse, les Quantum Dots ainsi que la formation d'hétérojonctions entre deux semi-conducteurs différents.
- o Le second chapitre concerne l'étude de l'association des QDs $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ avec ZnO et son utilisation en tant que photocatalyseur. La capacité de ce catalyseur hétérostructuré à générer des EROs y est également présentée. Ces résultats sont démontrés dans l'article publié dans *Bielstein Journal of Nanotechnology* : "*Florian Donat, Serge Corbel, Halima Alem, Steve Pontivianne, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Raphaël Schneider, ZnO particles sensitized with $\text{CuInZn}_x\text{S}_{2+x}$ (ZCIS) quantum dots as highly efficient solar light-driven photocatalyst*".
- o Le troisième chapitre fait un état des lieux des différents polluants persistants retrouvés en quantité importante dans les effluents aqueux. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la présence d'Ifosfamide dans les effluents hospitaliers.
- o Le quatrième chapitre est une étude bibliographique consacrée aux réacteurs photocatalytiques. Les microréacteurs y sont plus précisément étudiés. Nous y faisons un bref rappel des formules de vitesse en réacteur batch et en microréacteurs. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood y est également présenté.

- o Le cinquième chapitre concerne les résultats de la photodégradation de l'Ifosfamide en réacteur batch et à l'aide de microréacteurs. Le mécanisme d'action, la stabilité du photocatalyseur avant et après photocatalyse ainsi qu'une application du modèle de Langmuir Hinshelwood y sont décrits.
- o Enfin, la dernière partie de ce mémoire est composée de la conclusion générale et des perspectives à la fois sur l'optimisation du catalyseur et sur son utilisation en photocatalyse.

Chapitre I : Bibliographie

I.1 La photocatalyse

I.1.1 Généralités

La recherche actuelle tend à s'orienter vers l'utilisation de nouvelles énergies alternatives dites « vertes » afin de contrer l'amenuisement des ressources énergétiques. Parmi ces énergies dites « vertes », nous pouvons citer notamment les énergies géothermale, hydraulique mais également solaire. Un des divers moyens d'utiliser l'énergie solaire de manière efficace et « propre » est la photocatalyse.

La photocatalyse est l'activation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse afin de permettre la production d'espèces réactives de l'oxygène (EROs) responsables de la dégradation des polluants.

De manière plus détaillée, la photocatalyse repose sur le principe suivant : un semi-conducteur est activé par une irradiation lumineuse possédant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g). L'excitation due à cette irradiation va permettre à un électron (e^-) originaire de la bande de valence (BV) de se déplacer vers la bande de conduction (BC), générant un trou (h^+) dans la BV. Les électrons et les trous photogénérés vont entrer en réaction avec O_2 et H_2O pour former respectivement les radicaux superoxyde $O_2^{\cdot-}$ et hydroxyle $\cdot OH$ (Figure 1). Ces radicaux vont alors réagir avec le polluant pour le minéraliser. Ce procédé permet la dégradation de nombreuses molécules [1].

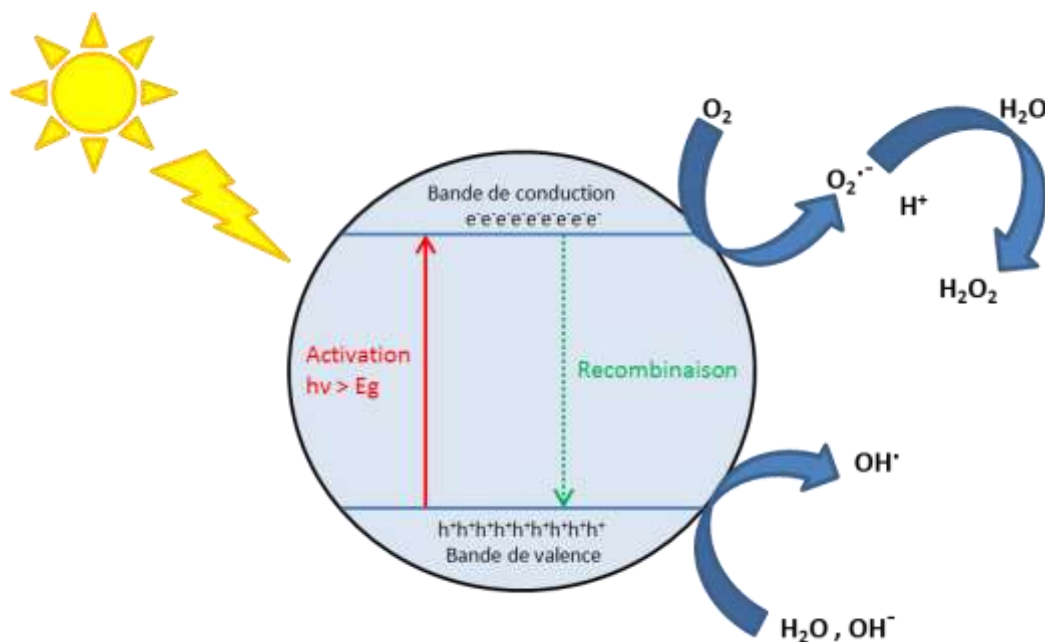


Figure 1 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.

I.1.2 Semi-conducteurs potentiels pour la photocatalyse

Les semi-conducteurs sont notamment définis par la largeur de leur bande interdite (bandgap) qui correspond à l'écart énergétique entre la BV et la BC du matériau. Dans le cas d'un matériau conducteur, les BC et BV ne sont pas séparées énergétiquement. Un semi-conducteur se caractérise par une énergie de gap située entre 0,5 et 5 eV, alors qu'un isolant possède un large bandgap supérieur à 5 eV (Figure 2).

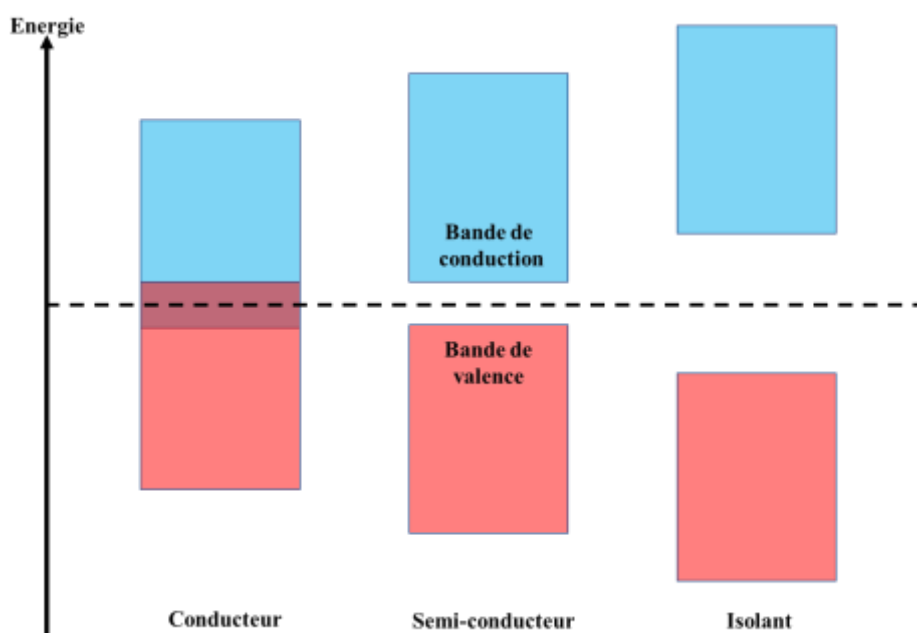


Figure 2 : Représentation schématique d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant.

Le semi-conducteur le plus étudié, pour une utilisation en photocatalyse, est le dioxyde de titane (TiO_2) [2], en raison de sa forte capacité d'adsorption de la lumière UV, de sa bonne stabilité, de sa faible toxicité et de son faible coût.

Cependant, de nombreux autres semi-conducteurs ont également été utilisés au cours de ces dernières années car ils possédaient une forte capacité de photodégradation des polluants sous irradiation ultraviolet (UV) ou solaire (UV + visible). On peut retrouver notamment ZnO [3,4], ZnS [5], ZrO_2 [6], WO_3 [7], Fe_2O_3 [8] ou encore CuO [9]. La plupart de ces oxydes métalliques possèdent toutefois des inconvénients qui limitent leur efficacité photocatalytique.

I.1.3 Limitations des procédés photocatalytiques

Différents facteurs peuvent influencer l'efficacité photocatalytique des oxydes métalliques. Tous les matériaux précédemment cités possèdent un large gap (Tableau 1). Afin de pouvoir activer ces semi-conducteurs, il faut que l'énergie apportée soit supérieure ou égale à E_g , et ceci n'est possible qu'avec des rayonnements de forte énergie provenant des UV. Les UV représentant moins de 10% du spectre solaire [10], cela réduit considérablement l'activité photocatalytique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques lors d'une irradiation solaire ou dans le visible. Très souvent, la recombinaison des charges photo-induites (électron et trou) est trop rapide, en effet elle est de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s) [11]. Ces charges sont nécessaires à la formation d'EROs qui interviennent dans les réactions photocatalytiques. Une recombinaison rapide réduit de manière significative l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur. Cependant, des solutions existent pour pallier à ces inconvénients [12].

Tableau 1 : Energie de gap de différents oxydes métalliques utilisés en photocatalyse.

Semi-conducteur	Energie de gap (E_g)
TiO₂	3.2 eV
ZnO	3.37 eV
ZrO₂	5.0 eV
WO₃	2.8 eV
CuO	1.2 – 2.1 eV
Fe₂O₃	3.1 eV

I.1.4 Solutions permettant d'améliorer l'activité photocatalytique

I.1.4.1 Dopage à l'aide de cations métalliques

Un des moyens de réduire la vitesse de recombinaison électron/trou est de doper l'oxyde métallique par un cation métallique comme par exemple le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le fer (Fe), le manganèse (Mn) ou encore le magnésium (Mg).

Dans le cas d'un dopage par des cations métalliques, un (ou des) niveau(x) énergétique(s) intermédiaire(s) lié(s) au cation métallique sont générés entre la BV et la BC du semi-conducteur [13]. Parmi les principaux matériaux dopants, nous retrouvons Cu [14], Co, Mn [15] ou encore Fe [16]. L'électron photo-excité du semi-conducteur peut se retrouver « piégé » dans les niveaux énergétiques intermédiaires, ce qui permet une séparation plus efficace des charges et ralentit leur recombinaison. L'électron « piégé » réagit avec O_2 pour former le radical superoxyde $O_2^{\cdot-}$ (Figure 3).

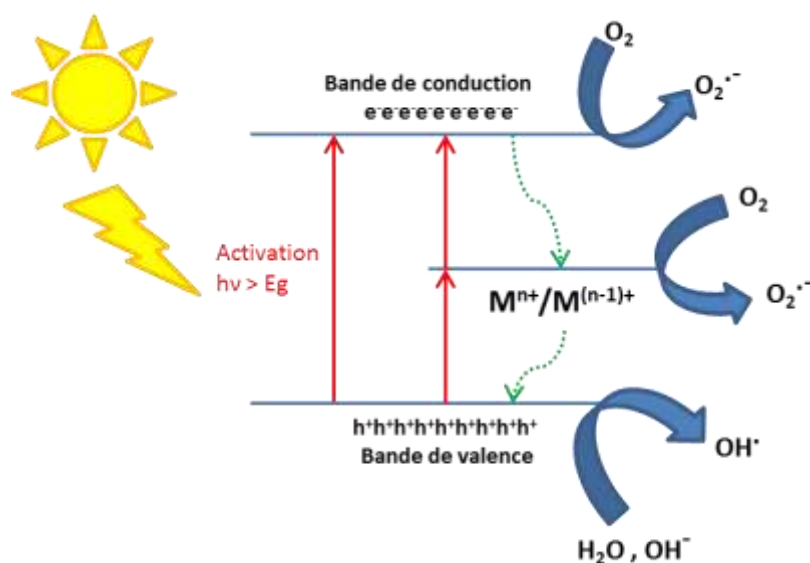


Figure 3 : Illustration schématique du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des cations métalliques (M^{n+}).

I.1.4.2 Utilisation de matériaux graphitiques

Un autre moyen de pallier aux inconvénients liés à certains semi-conducteurs est de les associer à des matériaux accepteurs d'électrons comme le graphène et ses dérivés [17]. A l'instar du dopage par des cations métalliques qui permet une délocalisation des charges dans un état piègeur d'électron, les matériaux graphitiques sont, quant à eux, d'excellents accepteurs d'électrons (Figure 4).

De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'association d'un semi-conducteur d'oxyde métallique et d'un matériau graphitique. Ces derniers sont de bons candidats pour une utilisation en photocatalyse car ils permettent non seulement une délocalisation des électrons mais également d'augmenter l'absorbance du matériau dans le domaine du visible. Différentes structures de matériaux carbonés ont été étudiées. Nous retrouvons notamment le fullerène C_{60} [18], les nanotubes de carbone (CNT) [19,20], les feuillets de graphène [21], le graphdiyne [22], les nanofibres de carbone [23], l'oxyde de graphène réduit (rGO) [24] ou encore le nitrure de carbone (C_3N_4) [25]. Tous ces matériaux présentent lors de la photocatalyse une efficacité accrue.



Figure 4 : Illustration schématique du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des matériaux graphitiques (de l'oxyde de graphène réduit) [24].

I.1.4.3 Association avec des nanoparticules métalliques

Une autre solution envisageable pour améliorer l'activité photocatalytique est d'associer des nanoparticules métalliques de métaux nobles comme l'argent (Ag), l'or (Au), le palladium (Pd) ou le platine (Pt) à un semi-conducteur. Le métal va piéger les électrons photogénérés et permet donc une bonne séparation des charges photo-induites.

La présence d'un métal à la surface de l'oxyde métallique (Au, Ag ou encore Pt) permet la création d'un niveau d'énergie inférieure à la BC du photocatalyseur appelé niveau de Fermi, d'énergie E_f (énergie de Fermi) [26-28]. L'électron va donc migrer de sa BC vers ce niveau de Fermi et cette délocalisation des charges photo-induites empêchera leur recombinaison [29,30]. Le trou dans la BV va réagir avec H_2O et/ou OH^- pour former le radical hydroxyle $\cdot OH$ alors que l'électron va réagir avec O_2 pour former le radical superoxyde $O_2^{\cdot -}$ (Figure 5).

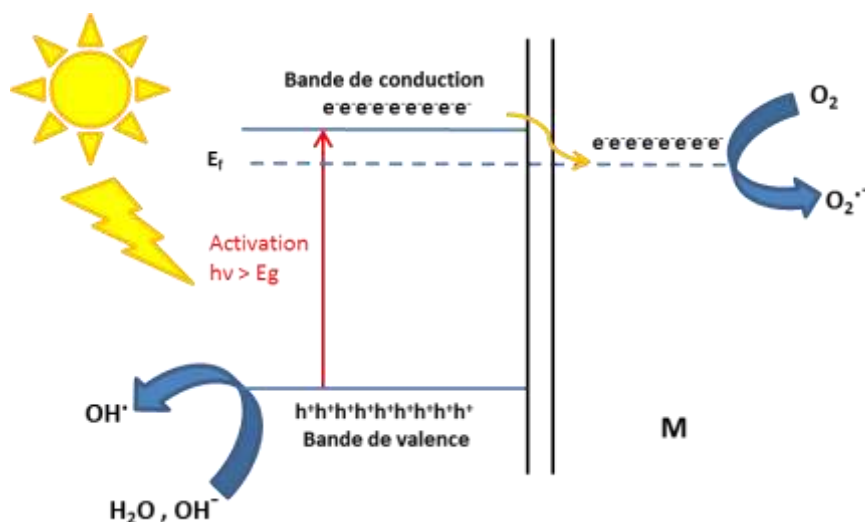


Figure 5 : Illustration du procédé photocatalytique lors de l'association d'un semi-conducteur avec des nanoparticules de métaux nobles (notées M).

I.1.4.4 Création d'hétérojonction

La création d'une hétérojonction permet également de pallier la limitation de l'activité photocatalytique des semi-conducteurs. Cette méthode comprend l'association d'un oxyde métallique avec un second semi-conducteur à gap plus étroit, souvent des QDs. En effet, l'association de ces nanocristaux à plus faible bandgap va non seulement permettre une extension du spectre d'activation des composites dans le domaine du visible mais également une délocalisation optimale des charges photo-induites. L'extension du spectre d'activation se traduit par une E_g plus faible : l'excitation du composite est donc possible avec un rayonnement

de plus faible énergie et donc de longueur d'onde plus grande correspondant au domaine du visible.

Parmi les QDs généralement utilisés pour la création d'hétérojonction, nous pouvons citer CdSe, CdTe [31], CdS [32,33], AgInS₈ [34], In₂S₃ [35], Bi₂S₃ [36] ou encore CuInS₂ [37]. En raison de leur faible gap, tous ces matériaux peuvent être excités par une irradiation visible. Après création de l'hétérojonction, les électrons du semi-conducteur à faible gap vont également être excités, avant d'être délocalisés vers le semi-conducteur à large gap (Figure 6). Notons que la BC du semi-conducteur à faible gap doit être située à un niveau énergétique supérieur à celui de la BC du semi-conducteur à large gap.

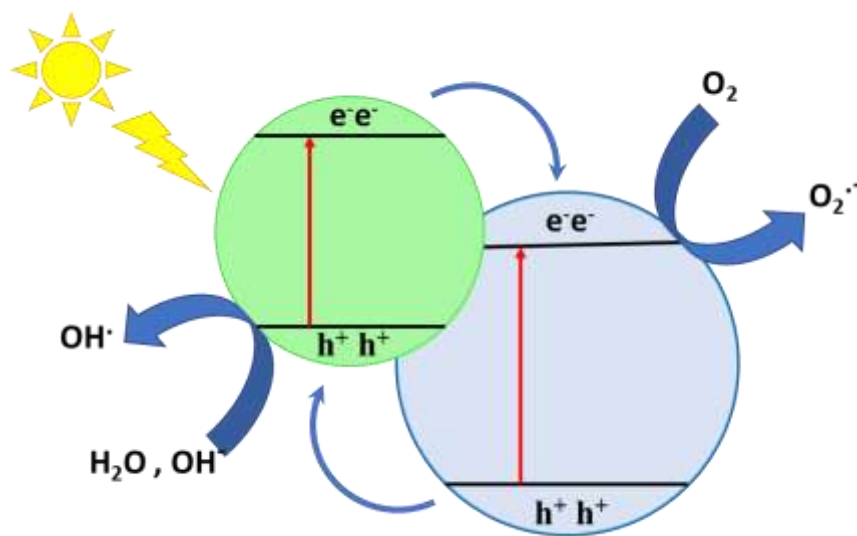


Figure 6 : Mécanisme photocatalytique dans le cas d'une hétérojonction.

I.1.5 Photocatalyseur ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) et ses dérivés possèdent de nombreux domaines d'application. Ces dernières années, ce matériau a été étudié en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût, de sa très bonne stabilité et de son énergie de gap de 3,37 eV.

ZnO a démontré une très bonne efficacité photocatalytique dans de nombreuses études, supérieure même à celle de TiO₂ pour la dégradation de certains polluants [38]. Cependant, ZnO possède certains inconvénients. En raison de son gap important, l'excitation des électrons de la BV vers la BC est uniquement possible par une irradiation UV. De plus, la recombinaison des charges photo-induites (électron-trou) est très rapide [39], ce qui ralentit la photocatalyse.

Les chercheurs ont donc essayé par différents moyens d'améliorer son efficacité photocatalytique.

Wang *et al.* [40] ont étudié l'effet des vacances en oxygène dans la structure cristalline de ZnO sur l'activité photocatalytique. Ces vacances en oxygène, générées lors de la synthèse de ZnO, permettent de diminuer le gap du semi-conducteur et ainsi de le rendre actif lors d'une irradiation visible. Alors que le ZnO sans vacance ne dégrade que 40% du 2,4-dichlorophenol, le composé avec vacances dégrade près de 85% de cette même molécule.

Dans un autre article, Wang *et al.* [41] ont également montré l'influence de la morphologie de ZnO sur l'activité photocatalytique. Ces auteurs ont notamment mis en évidence que la morphologie « flower-like » présentait une efficacité photocatalytique supérieure pour la dégradation du bleu de méthylène.

Wu [42] a montré qu'un dopage à l'azote permet d'étendre le spectre d'activité de ZnO dans le domaine du visible et permet donc une efficacité photocatalytique accrue pour la dégradation du formaldéhyde sous irradiation visible.

Zhang *et al.* [43] ont synthétisé des nanofibres de semi-conducteurs de type-p NiO/type-n ZnO via une méthode d'électrospinning suivie d'une calcination. Ce matériau permet une dégradation optimale de la Rhodamine B comparé à TiO₂, ZnO ou NiO en raison de la meilleure séparation des charges photo-induites.

Mu *et al.* [44] ont, quant à eux, synthétisé un composé ZnO/nanofibre de carbone. Ils ont démontré qu'avec un rapport ZnO/nanofibres de carbone de 8/1, la cinétique de dégradation de la Rhodamine B était nettement améliorée par rapport à ZnO sous irradiation UV. Ce phénomène trouve à nouveau son origine dans la capacité des nanofibres de carbone à accepter les électrons et donc de permettre une meilleure séparation des charges.

Zhang *et al.* [45] ont synthétisé un matériau nanométrique de ZnO-SnO₂ par une méthode de co-précipitation. Ils ont montré une amélioration de la séparation des charges photo-induites, ce qui permet une bonne dégradation du colorant orange de méthyle comparé à ZnO ou TiO₂.

Ces quelques exemples montrent que les chercheurs ont essayé depuis des années d'améliorer l'activité photocatalytique de ZnO par différents moyens comme le dopage ou la formation d'hétérojonctions.

I.2 Les Quantum Dots (QDs)

I.2.1 Généralités

I.2.1.1 Structure des Quantum Dots (QDs)

Découverts dans les années 1980 [46], les Quantum Dots sont de très petites particules cristallines de semi-conducteur dont la taille varie entre 1 et 10 nm. Le nombre d'atomes que contiennent ces semi-conducteurs peut varier de quelques centaines à plusieurs milliers.

Les QDs sont présents dans des domaines variés. De nombreuses études relatent leur utilisation pour des cellules photovoltaïques [47], pour la détection des cellules cancéreuses [48] et plus récemment pour des utilisations technologiques telles que les écrans de téléphone ou de téléviseur [49].

Les QDs sont généralement constitués d'un cœur inorganique entouré par un ligand organique (Figure 7). Ce dernier permet de stabiliser le cœur du semi-conducteur, mais favorise également leur dispersion dans différents solvants.

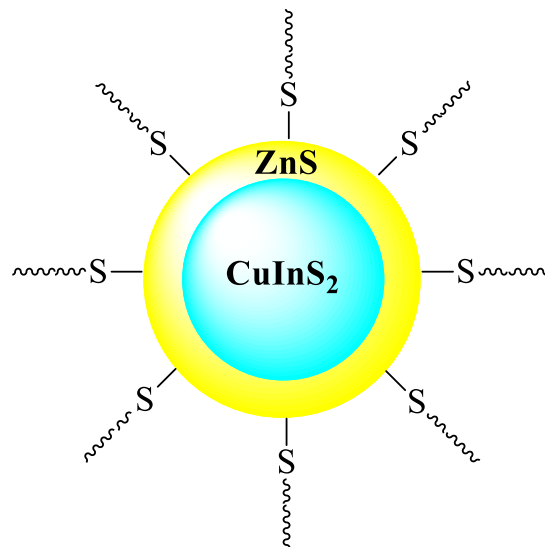


Figure 7 : Représentation schématique d'un QD coeur/coquille $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ stabilisé par le dodecanthiol (DDT).

Les QDs les plus utilisés à l'heure actuelle sont ceux du groupe II-VI du tableau périodique des éléments. On retrouve notamment CdSe [50], CdS [51], CdTe [52], ZnO [53] et ZnS [54]. Cependant il existe d'autres QDs comme par exemple ceux du groupe IV-VI (PbS [55], PbSe [56] ou SnSe [57]), ou ceux du groupe I-III-VI₂ (CuInS_2 , CuInSe_2 [58] ou encore AgInS_2 [59]).

I.2.1.2 Confinement quantique

L'une des principales propriétés des QDs provient de la corrélation entre la largeur de bandgap et la taille des particules. Ce phénomène est appelé « confinement quantique » [60].

A l'état solide, les matériaux semi-conducteurs possèdent une BV et une BC. Suite à l'excitation par des photons lumineux d'énergie supérieure ou égale au gap, un électron passe de la BV à la BC et forme, avec le trou formé, un exciton (nom de la paire électron/trou). En raison de la diminution de la taille des particules de semi-conducteur, le rayon de Bohr de l'exciton devient plus grand que la taille de la particule. Afin de pouvoir pénétrer dans les QDs, les porteurs de charges doivent accepter une énergie cinétique élevée. Ceci se traduit par une augmentation du gap et par un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes [61]. De par la taille nanométrique des QDs, la structure énergétique, initialement à bande, devient une structure à niveaux discrets (Figure 8).

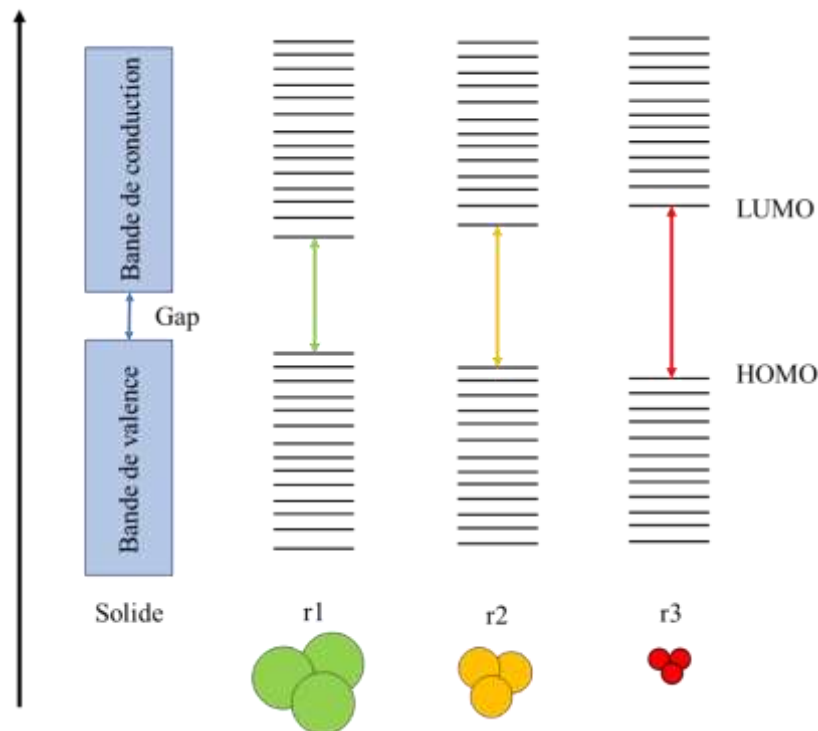


Figure 8 : Schéma de l'évolution de la structure électronique entre le solide massif et les QDs de tailles décroissantes.

Il existe une relation, mise au point par Brus [62], entre la largeur de bande interdite et la taille des particules (en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques) :

$$Eg = Eg^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786e^2}{\epsilon^r \epsilon^0} \frac{1}{r}$$

où

- Eg^{solide} est l'énergie de gap du cristal massif,
- le second terme en $1/r^2$ est le terme de confinement quantique calculé dans le cas d'un puit de potentiel sphérique à l'intérieur duquel un électron et un trou se retrouveraient confinés (masse de l'électron $m_e = 9,1.10^{-31}$ kg et $\hbar$ est la constante de Planck réduite $1,0546.10^{-34}$ J.s), m_e^* et m_h^* étant les masses effectives (sans dimension) respectives de l'électron et du trou. Quelques valeurs sont données dans le tableau 2 [63].
- le troisième terme est celui de l'attraction Coulombienne entre l'électron et le trou, ϵ_r est la permittivité diélectrique statique du matériau par rapport à celle du vide ϵ_0 ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

Tableau 2 : Valeurs de masse effective des électrons et des trous m_e^* et m_h^* pour différents QDs [63].

	m_e^*	m_h^*
CuInS₂	0,16	1,30
CuInSe₂	0,09	0,73
CuGaS₂	0,13	0,69
CuGaSe₂	0,14	1,20
AgInSe₂	0,12	0,39

Cette relation permet de déterminer la taille des particules à partir de l'énergie de gap. En effet, nous remarquons que $Eg - Eg^{solide}$ est inversement proportionnel à $1/r^2$. Plus le rayon de la particule est grand, plus la différence entre Eg et Eg^{solide} est faible.

I.2.1.3 Structure des QDs

I.2.1.3.1 Structure cristalline

Les cristaux sont des matériaux possédant un arrangement d'atomes ordonné et périodique suivant un motif répétitif dans un espace tridimensionnel. Chaque structure est caractérisée par différents paramètres, à savoir a , b et c . Ces termes représentent les paramètres de maille. Le tableau 3 décrit certains paramètres de maille en fonction de la structure cristalline.

En général, les QDs de type II-IV ou III-V cristallisent dans une structure Zinc Blende (ZB) ou hexagonale Wurtzite (W) [64]. La structure ZB est plus stable à basse température alors qu'à haute température, la structure W est la plus stable. Les semi-conducteurs de chalcopyrite de type I-III-VI₂ cristallisent, quant à eux, dans la forme tétragonale (T) [65] (Figure 9).

Tableau 3 : Structure cristalline et constantes de réseau pour quelques semi-conducteurs.

QDs	Structure	Paramètre de maille (Å)
CdTe	Zinc Blende	$a = b = c = 6,41$
CdS	Wurtzite	$a = 4,15$; $c = 6,74$
CuInS ₂	Tétragonale	$a = 5,52$; $c = 11,06$

Cependant, la structure des QDs dépend également du ligand ainsi que du procédé de synthèse. Les QDs peuvent subir un changement de phase en fonction de la température ou du ligand utilisé [66].

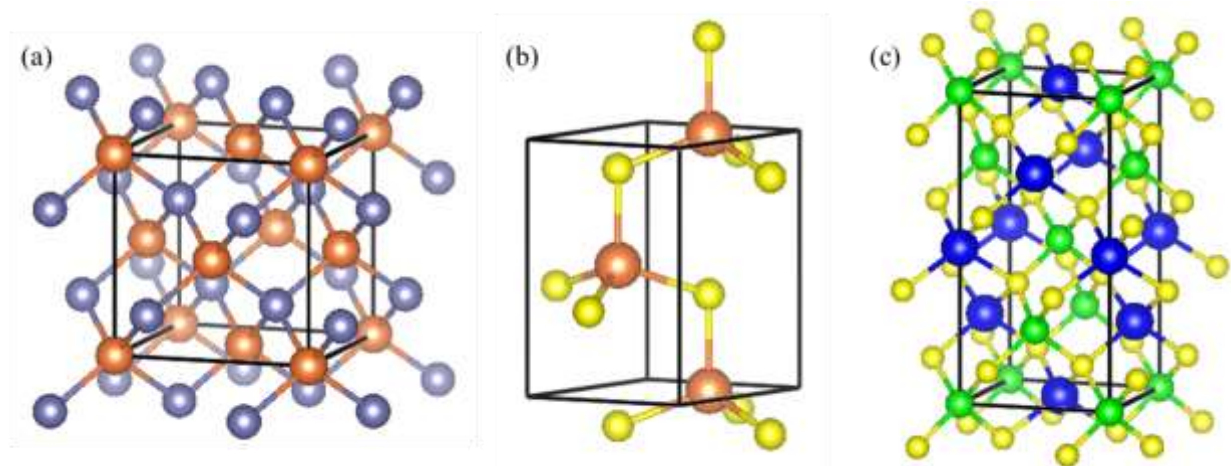


Figure 9 : Structures cristallines (a) Zinc Blende, (b) hexagonale Wurtzite et (c) Tétragonale chalcopyrite.

I.2.1.3.2 QDs cœur/coquille

Les nanocristaux de semi-conducteurs peuvent comporter des imperfections et des défauts à leur surface. Ces derniers sont des piègeurs d'électrons, qui entraînent une diminution des performances des QDs et le rendement quantique de photoluminescence peut donc se retrouver nettement altéré. La recombinaison électron-trou suite à une excitation devient principalement non radiative [67,68]. Ceci entraîne une nette baisse du rendement quantique.

Une solution permettant de gommer ces défauts et ces imperfections consiste à ajouter un second semi-conducteur (généralement à bandgap plus large) à la périphérie des QDs. Nous retrouvons trois configurations possibles selon l'alignement des bandes du cœur et de la coquille [69,70] (Figure 10).

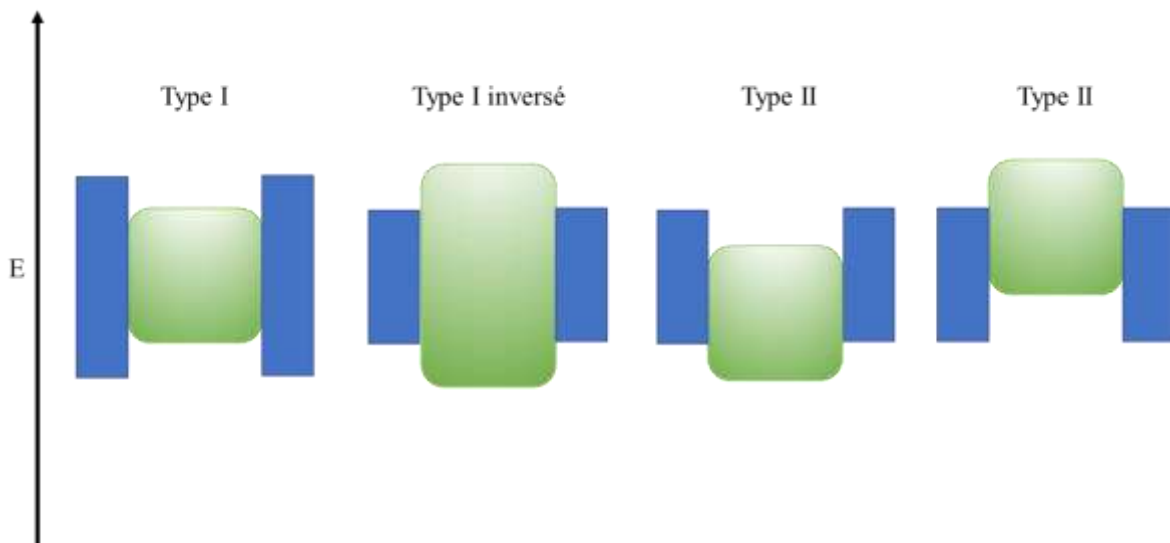


Figure 10 : Alignement des bandes des différentes structures cœur/coquille de type I, type I inversé et type II.

Pour le type I, le semi-conducteur formant la coquille possède un gap plus grand que celui formant le cœur. Par rapport au cœur, la coquille possède une BV d'énergie plus faible et une BC d'énergie plus élevée. Les électrons se retrouvent donc confinés dans le cœur de la particule [71].

Pour le type I inversé, le semi-conducteur formant la coquille a un gap plus faible que celui du cœur. La BV de la coquille possède une énergie supérieure à celle du cœur et une BC d'énergie plus faible. Les électrons et les trous peuvent se délocaliser vers la coquille [72].

Pour le type II, il existe deux configurations possibles, soit les bandes de conduction et de valence de la coquille sont plus hautes que celle du cœur, soit l'inverse. Ces structures sont très étudiées actuellement car elles permettent une délocalisation complète des porteurs de charges photo-induits, ce qui permet une augmentation de la durée de vie de l'exciton [73].

Cependant un facteur très important entre en jeu lors de la synthèse de nanocristaux cœur/coquille, il s'agit du désaccord de maille (ou contrainte de maille). Si la contrainte de maille est trop importante [74], la coquille pourra compresser le cœur ou à l'inverse, le cœur pourra disloquer la coquille et entraînera donc une diminution du rendement quantique de photoluminescence. Afin d'éviter ce phénomène, des systèmes cœur/coquille/coquille ont été développés.

La coquille intermédiaire est choisie en fonction de son désaccord de maille avec le cœur et la coquille externe [75].

I.2.2 Propriétés photophysiques

Lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap est absorbé par les QDs, il y a formation d'un exciton. Par une recombinaison radiative électron-trou, l'électron va retourner dans la bande de valence (son état fondamental) et ainsi émettre un photon d'énergie proportionnelle à la largeur du bandgap du matériau, générant ainsi de la fluorescence (Figure 11). Lors de l'enregistrement d'un spectre de photoluminescence (PL), une raie fine et symétrique est observable. Cette dernière dépend du diamètre des particules.

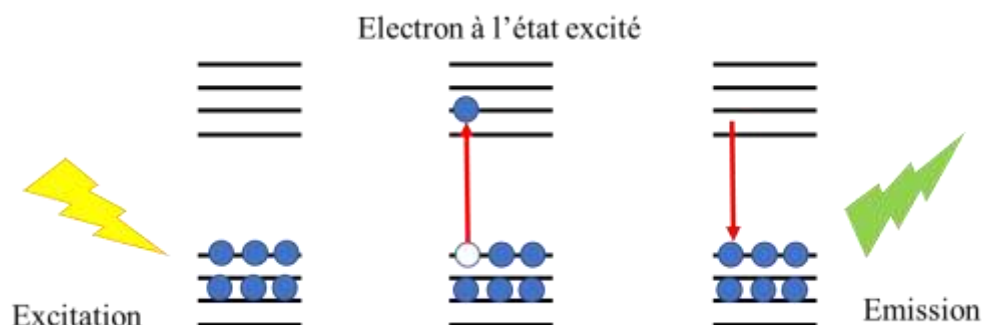


Figure 11 : Phénomène de fluorescence.

Les QDs sont donc caractérisés par des spectres d'absorbance larges, des coefficients d'absorption élevés et par des spectres d'émission symétriques et fins. De plus, la largeur à mi-hauteur (FWHM : full-width at half-maximum) des spectres de fluorescence des QDs nous donne une indication sur la polydispersité de l'échantillon [76]. Un échantillon monodisperse possèdera une largeur à mi-hauteur (de l'ordre de 20-30 nm) alors qu'un échantillon polydisperse aura une largeur à mi-hauteur plus importante (de l'ordre de 50-60 nm).

I.2.3 Synthèse des QDs

Il existe différentes voies de synthèse des Quantum Dots, la voie « top-down » [77] qui consiste en la réduction de plus grandes particules et la voie « bottom-up » [78] qui implique la formation de liaisons (atome par atome) pour former la particule de semi-conducteur. La synthèse organométallique et la synthèse hydrothermale sont actuellement les voies de synthèse les plus utilisées pour la synthèse des QDs.

La synthèse des QDs se décompose en différentes phases : nucléation suivie de la croissance (qui permet aux clusters présents après nucléation d'atteindre la taille souhaitée).

I.2.3.1 Synthèse organométallique

La synthèse organométallique consiste en la décomposition thermique des sels précurseurs des particules. Généralement, ces synthèses s'effectuent à haute température (supérieure à 200 °C) et en présence de solvants coordinants ou non coordinants. De nombreux exemples de synthèse organométallique pour les différents groupes II-VI, IV-VI ou encore I-III-VI sont présents dans la littérature.

Des solvants coordinants, tels que l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ou la trioctylphosphine (TOP), vont jouer un rôle de solvant dans la réaction et intervenir lors de la nucléation des particules et leur croissance. Ils ont une forte interaction avec les précurseurs ainsi qu'avec les particules formées.

L'utilisation de ces solvant toxiques et coûteux [79] a été remplacée par des solvants non coordinants qui ne présentent pas ces désavantages. Ces solvants sont généralement des alcanes ou alcènes à longue chaîne tel que le 1-octadécène (ODE). Ces derniers n'ont pas un rôle de ligand. La croissance et la taille des particules sont contrôlées par leur concentration dans le milieu.

L'utilisation de solvant ODE a permis à Yang *et al.* [80] de synthétiser des particules CdSe en utilisant comme précurseurs le nitrate de cadmium et le sélénium. La réaction est effectuée à 240°C dans de l'ODE. Les auteurs ont obtenu des particules monodisperses avec un écart type de moins de 5% et possédant un rendement quantique de photoluminescence de 30 à 40%. Leurs QDs possèdent la structure Zinc Blende. D'autres équipes comme celle de Nam *et al.* [81] ont synthétisé des particules cœur/coquille CuInS₂/ZnS dans le solvant ODE et en utilisant comme précurseurs l'iodure de cuivre (CuI), l'acétate d'indium (In(Ac)₃) et le dodécane-thiol (DDT) comme source de soufre. Une synthèse en autoclave à 180°C pendant 5 h 20 minutes leur a permis d'obtenir des particules ayant un rendement quantique de photoluminescence de 3,6 %. Avec l'ajout d'une coquille ZnS, le rendement quantique est très nettement amélioré (65 %).

En résumé, la synthèse organométallique a connu de nettes améliorations avec l'utilisation de solvants comme l'ODE, moins cher et moins toxique que le TOPO. De plus, cette voie de synthèse permet la préparation de particules monodisperses possédant un rendement quantique élevé. Néanmoins, afin que ces particules deviennent hydrodispersibles, un échange de ligand est nécessaire.

I.2.3.2 Synthèse hydrothermale

La voie de synthèse hydrothermale possède l'avantage d'utiliser l'eau comme solvant. De plus, le développement des recherches a permis l'obtention de nanocristaux de semi-conducteurs hydrodispersibles et biocompatibles, ce qui n'est pas le cas avec la synthèse organométallique. L'utilisation d'éléments non toxiques pour la synthèse (Cuivre, Zinc, ...) associés à un solvant propre comme l'eau rend les nanocristaux biocompatibles. Cette voie de synthèse a été développée par Weller *et al.* en 1996 [82] avec la synthèse de particules de CdTe utilisant comme stabilisateur le 1-thioglycérol. Le développement de la synthèse hydrothermale s'est élargi à différentes nanoparticules comme CdS [83], ZnS [84], CdSe [85] et CuInSe₂ [86]. Les ligands généralement utilisés pour cette synthèse sont des thiols. Grâce à la forte affinité de la fonction SH pour les métaux, une liaison covalente va se créer entre le ligand et le métal à la surface de la particule. Les ligands les plus souvent utilisés sont l'acide 3-mercaptopropionique (MPA) ou encore le L-glutathion (GSH).

Une synthèse hydrothermale de QDs CuInS₂ a été mise au point par Liu *et al.* [87]. Elle consiste en la dissolution des sels précurseurs, le chlorure de cuivre (CuCl₂), le chlorure d'indium (InCl₃) et le ligand MPA dans de l'eau distillée ; s'en suit un ajustement du pH à 11,3. Cette synthèse leur a permis d'obtenir des particules ayant des diamètres compris entre 2 à 4 nm, un rendement quantique de photoluminescence de 3,3% et une structure tétragonale de chalcopyrite.

I.2.4 QDs cœur/coquille CuInS₂/ZnS (ZCIS)

Les Quantum Dots CuInS₂/ZnS (ZCIS) sont des nanoparticules de semi-conducteurs ternaires du groupe des chalcopyrites de type I-III-VI₂. Ces particules étant sans Cadmium (Cd), elles sont peu toxiques et peuvent donc être utilisées pour des applications biologiques [88]. Ce sont des nanoparticules cœur/coquille de type I. En effet, ZnS possède une largeur de bande interdite supérieure à celle de CuInS₂. Les énergies de gap sont de 1,5 eV [89] contre 3,6 eV [90] respectivement pour CuInS₂ et ZnS. La structure cœur/coquille des QDs ZCIS est possible car le désaccord de maille est d'environ 3 % [91].

La synthèse des nanoparticules utilisées lors des travaux décrits dans ce manuscrit s'effectue par voie organométallique [92]. Les sels précurseurs CuI et In(Ac)₃ sont dissous dans de l'ODE. Une injection de DDT à ce mélange procure à la fois la source de soufre nécessaire à la formation du cœur CuInS₂ ainsi que le ligand stabilisant les nanoparticules. Une solution de

Zn^{2+} formée à partir du sel $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ est injectée au milieu après croissance des cœurs pour former la coquille de ZnS . La température utilisée pour la synthèse lors de ce travail est de 210°C et le rapport cuivre/indium est fixé à 0,7. Plusieurs lavages sont nécessaires afin de purifier les QDs. Il est possible de modifier la longueur d'onde d'émission des particules en modifiant le rapport Cu/In [93]. Un ajout de cuivre se traduirait par un déplacement de la longueur d'onde vers la région du rouge voir du proche infrarouge. Les spectres d'absorbance sont caractérisés par un épaulement vers 500 nm [94] (Figure 12).

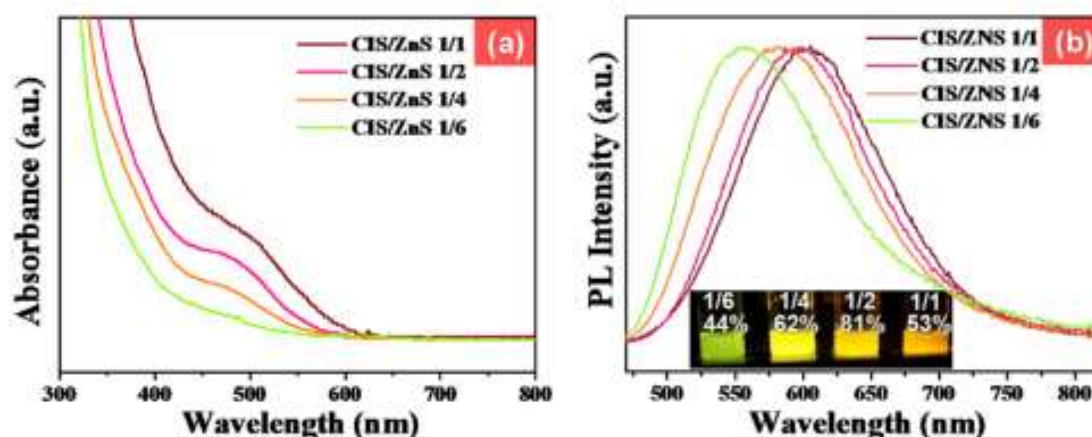


Figure 12 : Spectres (a) d'absorbance et (b) d'émission de fluorescence des QDs coeur/coquille $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ en faisant varier le rapport Cu/In [93].

Après cette synthèse, la structure cristalline obtenue est généralement celle du groupe des chalcopyrites, à savoir tétragonale, groupe d'espace $I4_2d$ [95] (Figure 13). Cependant, la phase cristalline peut être modifiée en fonction de la température de synthèse [66].

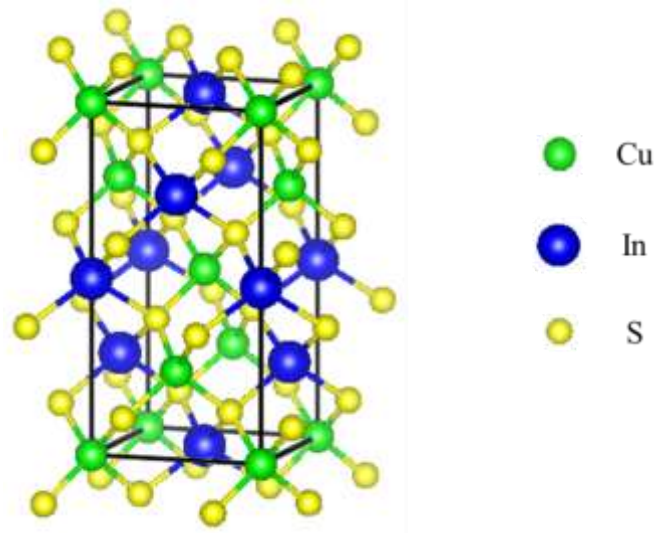


Figure 13 : Structure chalcopyrite tétragonale de CuInS_2 .

Le rendement quantique des QDs ZCIS est assez élevé (de l'ordre de 50%) et ces particules sont monodisperses. Ces QDs peuvent être hydrodispersés grâce à un échange de ligands en remplaçant le DDT à la surface par un ligand comme le MPA ou le GSH.

I.3 Hétérojonctions : Semi-conducteurs à large bandgap associés aux QDs

Comme expliqué précédemment (partie I.1.4.4), la création d'hétérojonction joue un rôle clé sur les propriétés optiques, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs à large bandgap. De par leurs larges bandes interdites, ces matériaux n'absorbent que des rayonnements de forte énergie correspondant aux UV. Pour étendre leurs spectres au domaine du visible, il faut leur associer un autre semi-conducteur à bandgap plus faible.

I.3.1 Propriétés optiques

Au fil des années, les recherches se sont portées sur la modulation des propriétés optiques des semi-conducteurs d'oxyde métallique. Celle-ci peut être obtenue grâce à la création d'une hétérojonction entre cet oxyde et des Quantum Dots. Ces hétérojonctions ont permis d'étendre le champ d'application des oxydes métalliques. Parmi les semi-conducteurs les plus utilisés, nous retrouvons ZnO ou TiO_2 . Englman *et al.* [96] ont mis au point une hétérojonction entre

différents oxydes métalliques (TiO_2 , ZrO_2 , et Al_2O_3) et les QDs Sb_2S_3 . En raison de leur fort bandgap, ces oxydes métalliques absorbent des rayonnements lumineux principalement dans le domaine des UV. Les nanoparticules Sb_2S_3 possèdent un bandgap compris entre 1,7 et 1,8 eV, ce qui les rend excitables par des longueurs d'onde dans le domaine du visible. L'hétérojonction entre les deux matériaux permet notamment leur utilisation dans des cellules photovoltaïques (Figure 14).

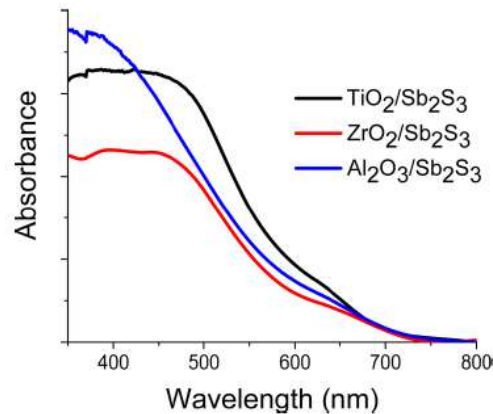


Figure 14 : Spectres d'absorbance de Sb_2S_3 absorbé à la surface d'oxydes métalliques [96].

Eley *et al.* [31] ont, quant à eux, créé des hétérojonctions entre ZnO et différents QDs, à savoir CdS , CdSe et CdTe . Pour réaliser ces hétérojonctions, ils ont introduit environ 10% de QDs en masse lors de la synthèse de ZnO , suivi d'une calcination à 300 °C pendant 3 heures. Ceci leur a permis d'obtenir des particules qui absorbent des rayonnements lumineux dans le domaine du visible (Figure 15).

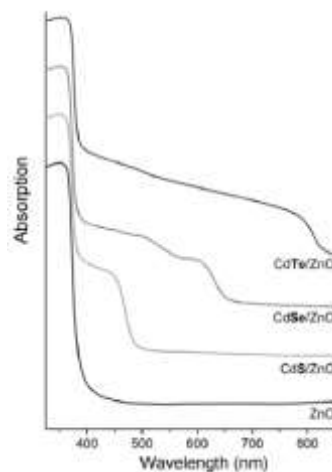


Figure 15 : Spectres d'absorbance de ZnO et des différents composites [31].

De leur côté, Kang *et al.* [97] ont réalisé une hétérojonction entre Nb_2O_5 et $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Pour créer ce composite, ils ont évaporé, à proximité de Nb_2O_5 , une source de CdS/CdSe à 700°C pendant 10 à 20 minutes. Ceci permet le dépôt d'une couche de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ à la surface de Nb_2O_5 . Ils ont ainsi modifié l'énergie de gap du composite (Figure 16).

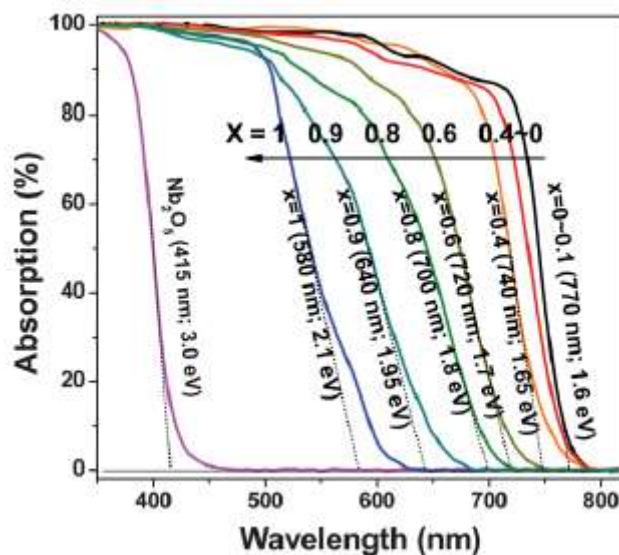


Figure 16 : Spectres d'absorbance de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ avec différentes valeurs de x [97].

Le gap du composite varie de 1,6 eV pour $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CdSe}$ à 2,1 eV pour $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CdS}$ sachant que l'oxyde métallique de départ possède un gap de 3,0 eV.

L'hétérojonction permet l'utilisation optimale de ces composites dans les cellules photovoltaïques. De nombreux travaux ont également été consacrés aux procédés photocatalytiques.

I.3.2 Propriétés photocatalytiques

L'efficacité photocatalytique d'un matériau dépend directement de ses propriétés optiques. En effet, un composite capable d'absorber des rayonnements lumineux de longueur d'onde de faible énergie, pourra être plus facilement activable.

Li *et al.* [98] ont mis au point un composite contenant des QDs CdS et l'oxyde métallique ZrO_2 par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Les matériaux ont été évalués en photocatalyse et les résultats suivants sont obtenus pour la dégradation de l'orange de méthyle (Figure 17).

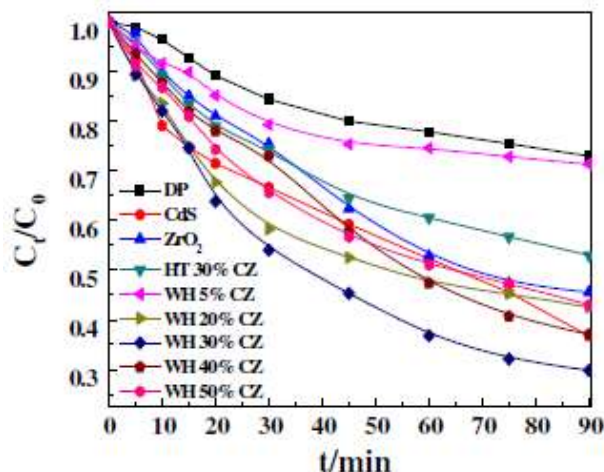


Figure 17 : Dégradation de l'orange de méthyle par différents photocatalyseurs [98].

Sous irradiation UV, le composite issu d'une synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes et contenant 30% de CdS possède les meilleures propriétés photocatalytiques.

Fakhri *et al.* [99] ont synthétisé un photocatalyseur composé de ZnO et de QDs CuInS₂. Ils ont montré que ce matériau possède un bandgap de 2,7 eV, valeur inférieure à celle de ZnO (3,2 eV). La dégradation par photocatalyse du Cristal Violet sous irradiation visible ($\lambda > 400$ nm) a été étudiée et les résultats sont représentés sur la figure 18.

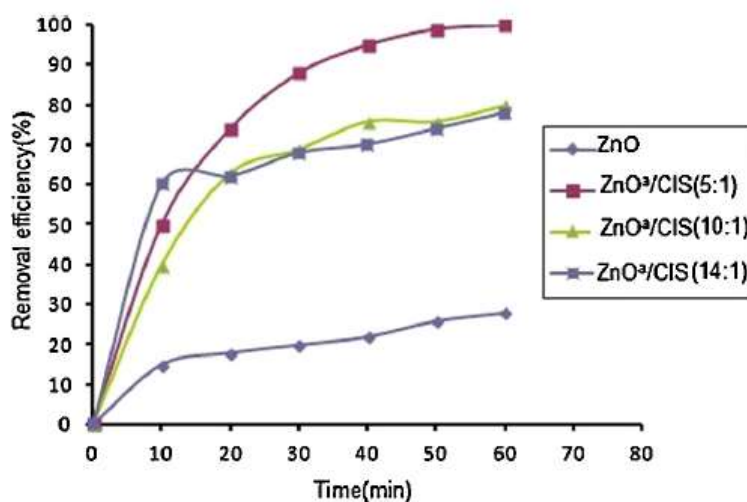


Figure 18 : Dégradation du Cristal Violet sous irradiation visible avec le catalyseur ZnO/CIS [99].

Les auteurs ont montré que le composite préparé avec un rapport massique ZnO/CIS de 5/1 donnait les meilleurs résultats en photocatalyse.

Lin *et al.* [100] ont, quant à eux, synthétisé des nanocristaux cœur/coquille CuInS₂/ZnS (ZCIS) et les ont associé à TiO₂. Ils ont utilisé ce composite pour la dégradation de la Rhodamine 6G sous irradiation solaire et ont obtenu les meilleurs résultats avec le matériau préparé avec un rapport massique TiO₂/ZCIS de 4/1 (Figure 19 (a)). Ce catalyseur est également recyclable (la perte d'efficacité après 5 cycles est de 20%), ce qui montre une relative bonne stabilité (Figure 19 (b)).

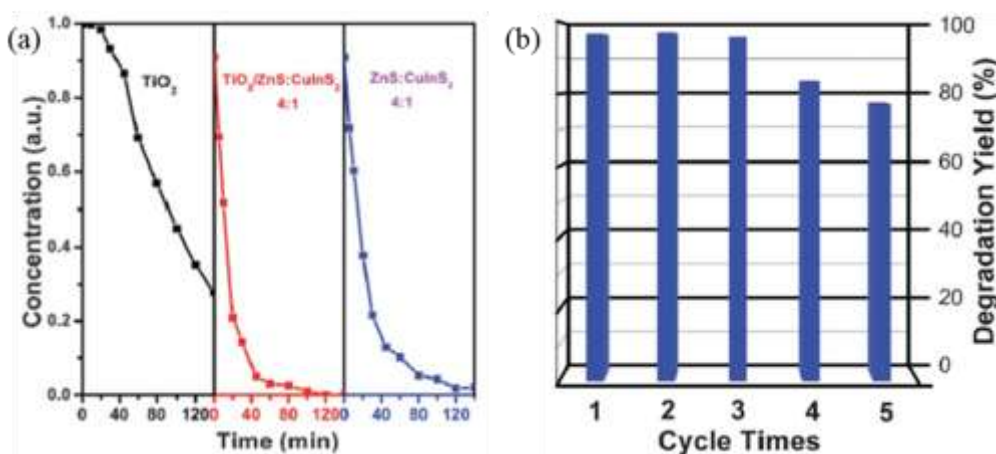


Figure 19 : Dégradation de la Rhodamine 6G (a) avec différents photocatalyseurs, (b) recyclage du photocatalyseur TiO₂/ZCIS 4/1 [100].

I.4 Références

- [1] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 417-425.
- [2] W. Z. Tang, H. An, UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions, *Chemosphere* 1995, 31 (9), 4157-4170.
- [3] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. C. Tsang, Shape and size effect of ZnO nanocrystal on photocatalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (35), 12540-12541.
- [4] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mat.* 2004, 112 (3), 269-278.
- [5] J.-S. Hu, L.-L. Ren, Y.-G. Guo, H.-P. Liang, A.-M. Cao, L.-J. Wan, C.-L. Bai, Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1269-1273.
- [6] H. Zheng, K. Liu, H. Cao, X. Zhang, L-Lysine-assisted synthesis of ZrO₂ nanocrystals and their application in photocatalysis, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113 (42), 18259-18263.
- [7] Z. Chen, W. Wang, K. Zhu, Controllable synthesis of WO₃ nanowires by electrospinning and their photocatalytic properties under visible irradiation, *Act. Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 2015, 28 (1), 1-6.
- [8] K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43 (24), 7683-7696.
- [9] S. H. Kim, A. Umar, R. Kumar, A. A. Ibrahim, G. Kumar, Facile synthesis and photocatalytic activity of cocoon-shaped CuO nanostructures, *Mater. Lett.* 2015, 156, 138-141.
- [10] S.-C. Liao, H.-F. Lin, S.-W. Hung, C.-T. Hu, Dc thermal plasma synthesis and properties of zinc oxide nanorods, *J. Vac. Sci. Technol., B* 2016, 24 (3), 1322-1326.
- [11] R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. Emori, M. Ogawa, Sh. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, S. Kitagawa, H. Daimon, H. Sakama, I. Matsuda, Electron-hole recombination on ZnO(0001) single-crystal surface studied by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 2014, 105, 151602.

- [12] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, J. C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review, *Water Res.* 2016, 88, 428-448.
- [13] S. Girish Kuma, K. S. R. Koteswara Rao, Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO), *Appl. Surf. Sci.* 2017, 391, 124-148.
- [14] R. Mohan, K. Krishnamoorthy, S.-J. Kim, Enhanced photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods, *Solid State Commun.*, 2012, 152, 375-380.
- [15] R. Saleh, N. Febiana Djaja, Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light, *Spectrochim. Acta Part A*, 2014, 130, 581-590.
- [16] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian, Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere*, 2013, 91, 1604-1611.
- [17] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, P25-graphene composite as a high performance photocatalyst, *ACS Nano*, 2010, 4, 380-386.
- [18] J. Yu, T. Ma, G. Liu, B. Cheng, Enhanced photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania powders by C₆₀ modification, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 6635-6644.
- [19] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: What advantage does graphene have over forebear carbon nanotube?, *ACS Nano*, 2011, 5, 7426-7435.
- [20] M.-Q. Yang, N. Zhang, Y.-J. Xy, Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: A comparative study, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1156-1164.
- [21] A. Akbar Ashkarran, B. Mohammadi, ZnO nanoparticles decorated on graphene sheets through liquid arc discharge approach with enhanced photocatalytic performance under visible-light, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 342, 112-119.

- [22] S. Thangavel, K. Krishnamoorthy, V. Krishnaswamy, N. Raju, S. Jae Kim, G. Venugopal, Graphdydine-ZnO nanohybrids as an advanced photocatalytic material, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 22057-22065.
- [23] S. Kim, S. K. Lim, Preparation of TiO₂-embedded carbon nanofibers and their photocatalytic activity in the oxidation of gaseous acetaldehyde, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, 84, 16-20.
- [24] H. Moussa, E. Girot, K. Mozet, H. Alem, G. Medjahdi, R. Schneider, ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2016, 185, 11-21.
- [25] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, H.-M. Cheng, Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 4763-4770.
- [26] D. Lin, H. WU, R. Zhang, W. Pan, Enhanced photocatalysis of electrospun Ag-ZnO heterostructured nanofibers, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 3479-3484.
- [27] W. Lu, S. Gao, J. Wang, One-pot synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 16792-16800.
- [28] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, One-step synthesis, characterization and mechanistic study of nanosheets-constructed fluffy ZnO and Ag/ZnO spheres used for rhodamine B photodegradation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, 100, 491-501.
- [29] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhanced of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au, Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Res.*, 2004, 38, 3001-3008.
- [30] A. Ofiarska, A. Pieczynska, A. F. Borzyszkowska, P. Stepnowski, A. M. Siedlecka, Pt-TiO₂-assisted photocatalytic degradation of cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight, *Chem. Eng. J.*, 2016, 285, 417-427.
- [31] C. Eley, T. Li, F. Liao, S. Michael Fairclough, J. M. Smith, G. Smith, S. Chi Edman Tsang, Nanojunction-mediated photocatalytic enhancement in heterostructured CdS/ZnO, CdSe/ZnO, and CdTe/ZnO nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 1-6.

- [32] F. Xu, Y. Yuan, H. Han, D. Wu, Z. Gao, K. Jiang, Synthesis of ZnO/CdS hierarchical heterostructure with enhanced photocatalytic efficiency under nature sunlight, *CrysEngComm*, 2012, 14, 3615-3622.
- [33] X. Wang, G. liu, Z.-G. Chen, F. Li, L. Wang, G. Qing Lu, H.-M. Cheng, Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures, *Chem. Commun.*, 2009, 23, 3452-3454.
- [34] K. Lin, B. Chai, T. Peng, J. Mao, L. Zan, Preparation of AgIn₅S₈/TiO₂ heterojunction nanocomposite and its enhanced photocatalytic H₂ production property under visible light, *ACS Catal.*, 2013, 3, 170-177.
- [35] S. Khanchandani, S. Kundu, A. Patra, A. K. Ganguli, Band gap tuning of ZnO/In₂S₃ Core/Shell nanorod arrays for enhanced visible-light-driven photocatalysis, *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 5558-5567.
- [36] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for the photocatalytic degradation of organic pollutant, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, 163, 569-580.
- [37] F. Shen, W. Que, Y. He, Y. Yuan, X. Yin, G. Wang, Enhanced photocatalytic activity of ZnO microspheres via hybridization with CuInSe₂ and CuInS₂ nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4087-4092.
- [38] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, 77, 65-82.
- [39] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96.
- [40] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4024-4030.
- [41] X. Wang, Q. Zhang, G. Wan, G. Dai, C. Zhou, B. Zou, Controllable ZnO architectures by ethanolamine-assisted hydrothermale reaction for enhanced photocatalytic activity, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 2769-2775.

- [42] C. Wu, Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 319, 237-243.
- [43] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, Y. Liu, Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 2915-2923.
- [44] J. Mu, C. Shao, Z. Guo, Z. Zhang, M. Zhang, P. Zhang, B. Chen, Y. Liu, High photocatalytic activity of ZnO-Carbon nanofiber heteroarchitectures, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, 590-596.
- [45] M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu, Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO₂ coupled oxide, *Appl. Catal. A: General*, 2004, 260, 215-222.
- [46] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *JETP Lett.*, 1981, 34, 345-349.
- [47] P. K. Santra, P. V. Nair, K. G. Thomas, P. V. Kamat, CuInS₂-sensitized quantum dot solar cell. Electrophoretic deposition, excited-state dynamics, and photovoltaic performance, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 722-729.
- [48] M. Geszke, M. Murias, L. Balan, G. Medjahdi, J. Korczynski, M. Moritz, J. Lulek, R. Schneider, Folic acid-conjugated core/shell ZnS:Mn/ZnS quantum dots as targeted probes for two photon fluorescence imaging of cancer cells, *Acta Biomater.*, 2011, 7, 1327-1338.
- [49] B. Xie, R. Hu, X. Luo, Quantum dots-converted light-emitting diodes packaging for lighting and display: status and perspectives, *J. Electronic Packaging*, 2016, 138, 020803.
- [50] S. F. Wuister, A. van Houselt, Temperature anti-quenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 3029-3033.
- [51] S.-C. Lin, Y.-L. Lee, C.-H. Chang, Y.-J. Shen, Y.-M. Yang, Quantum-dot-sensitized solar cells: assembly of CdS-quantum-dots coupling techniques of self-assembled monolayer and chemical bath deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 143517.

- [52] J. Lovric, H. S. Bazzi, Y. Cuie, G. R. A. Fortin, F. M. Winnik, D. Maysinger, Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots, *J. Mol. Med.* 2005, 83, 377-385.
- [53] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals, *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 165317.
- [54] H. Li, W. Y. Shih, W.-H. Shih, Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis, *Nanotechnology*, 2007, 18, 205604.
- [55] M. A. Hines, G. D. Scholes, Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 1844-1849.
- [56] W.-K. Koh, A. C. Bartnik, F. W. Wise, C. B. Murray, Synthesis of monodisperse PbSe nanorods: a case for oriented attachment, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 3909-3913.
- [57] W. J. Baugardner, J. J. Choi, Y.-F. Lim, T. Hanrath, SnSe nanocrystals: synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9519-9521.
- [58] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara, B. A. Korgel, Synthesis of CuInS₂, CuInSe₂ and Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) nanocrystal “inks” for printable photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16770-16777.
- [59] B. Mao, C.-H. Chuang, J. Wang, C. Burda, Synthesis and photophysical properties of ternary I-III-VI AgInS₂ nanocrystals: intrinsic versus surface states, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 8945-8954.
- [60] M. G. Bawendi, M. L. Steigwald, L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters (“quantum dots”), *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41, 477-496.
- [61] N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, Luminescence and photophysics of CdS semiconductor clusters: The nature of the emitting electronic state, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 3393-3399.
- [62] L. E. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2555-2560.

- [63] T. Omata, K. Mose, S. Otsuka-Yao-Matsuo, Size dependant optical band gap of ternary I-III-VI₂ semiconductor nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 2009, 105, 073106.
- [64] B. Mahler, N. Lequeux, B. Dubertret, Ligand-controlled polytypism of thick-shell CdSe/CdS nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 953-959.
- [65] A. H. Reshak, S. Auluck, Electronic structure, linear, nonlinear optical susceptibilities and birefringence of CuInX₂ (X = S, Se, Te) chalcopyrite-structure compounds, *PMC Physics B*, 2008, 1, 12.
- [66] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, Phase relation in the system Cu₂S-In₂S₃, *J. Crystal Growth*, 1980, 50, 429-436.
- [67] Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, N. Tamai, Effect of surface defects on aufer recombination colloidal CdS quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, 1051-1055.
- [68] D. Dai, X. Guo, J. Fan, Identification of luminescent surface defect in SiC quantum dots, *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, 053115.
- [69] P. Reiss, M. Protière, L. Lin Core/shell semiconductor nanocrystals, *Small*, 2009, 5, 154-168.
- [70] Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, M. Safdar, J. He, Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocataysis properties: a review, *Nanoscale*, 2013, 5, 8326-8339.
- [71] H. Zhu, N. Song, T. Lian, Controlling charge separation and recombinaison rates in CdSe/ZnS type I core-shell quantum dots by shell thicknesses, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15038-15045.
- [72] Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua, X. Zhong, Highly efficient inverted type I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cell, *ACS Nano*, 2012, 6, 3982-3991.
- [73] S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, M. Bawendi, Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures, *J. Am. Chem.Soc.*, 2003, 125, 11466-11467.
- [74] Z. Deng, O. Schultz, S. Lin, B. Ding, X. Lui, X. Wei, R. Ros, H. Yan, Y. Liu, Aqueous synthesis of zinc blende CdTe/CdS magic-core/thick-shell tetrahedral-shaped nanocrystals with emission tunable to near-infrared, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 5592-5593.

- [75] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 18826-18831.
- [76] M. H. J. Oh, D. J. Gentleman, G. D. Scholes, Water soluble quantum dot nanoclusters: energy migration in artificial materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 5079-5085.
- [77] J. Yang, T. Ling, W.-T. Wu, H. Liu, M.-R. Gao, C. Ling, L. Li, X.-W. Du, A top-down strategy towards monodisperse colloidal lead sulphide quantum dots, *Nat. Commun.*, 2013, 4.
- [78] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature*, 2005, 437, 121-124.
- [79] Z. A. Peng, X. Peng, Formation of high-quality CdTe, CdSe and CdS nanocrystals using CdO as precursor, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 183-184.
- [80] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, Y. C. Cao, Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursors injection, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 6712-6715.
- [81] D.-E. Nam, W.-S. Song, H. Yang, Facile, air-insensitive solvothermal synthesis of emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots with high quantum yield, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 18220-18226.
- [82] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1996, 100, 1772-1778.
- [83] H. Li, W. Y. Shih, W.-H. Shih, Synthesis and characterization of aqueous carboxyl-capped CdS quantum dots for bioapplications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 2013-2019.
- [84] Y. Liu, Z. Li, W. Zhong, L. Zhang, W. Chen, Q. Li, Synthesis and photoluminescence properties of ZnS nanobowl arrays via colloidal monolayer template, *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, 9, 389-396.
- [85] Y.-S. Xia, C.-Q. Zhu, Aqueous synthesis of luminescent magic sized CdSe nanoclusters, *Mater. Lett.*, 2008, 62, 2103-2105.

- [86] J. Ramkumar, S. Ananthakumar, S. Moorthy Babu, Hydrothermal synthesis and characterization of CuInSe₂ nanoparticles using ethylenediamine as capping agent, *Solar Energy*, 2014, 106, 177-183.
- [87] S. Liu, H. Zhang, Y. Qiao, X. Su, One-pot synthesis of ternary CuInS₂ quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution, *RSC Adv.*, 2012, 2, 819-825.
- [88] T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal, B. Dubetret, Cadmium-free CuInS₂/ZnS quantum dots for sentinel lymph node imaging with reduced toxicity, *ACS Nano*, 2010, 4, 2531-2538.
- [89] J.-Y. Chang, L.-F. Su, C.-H. Li, C.-C. Chang, J.-M. Lin, Efficient « green » quantum dot-sensitized solar cells based on Cu₂S-CuInS₂-ZnSe architecture, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4848-4850.
- [90] S. Chen, X. G. Gong, Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds, *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 165211.
- [91] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, N. Q. Liem, P. Reiss, Highly luminescent CuInS₂/ZnS core/shell nanocrystals: cadmium-free quantum dots for in vivo imaging, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2422-2429.
- [92] A. Aboulaich, M. Michalska, R. Schneider, A. Potdevin, J. Deschamps, R. Deloncle, G. Chadeyron, R. Mahiou, Ce-doped YAG nanophosphor and red emitting CuInS₂/ZnS core/shell quantum dots for warm white light-emitting diode with high color rendering index, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 252-258.
- [93] P.-H. Chuang, C. C. Lin, R.-S. Liu, Emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots: structure, optical properties, and application in white light-emitting diodes with high color rendering index, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 15379-15387.
- [94] M. Michalska, A. Aboulaich, G. Medjahdi, R. Mahiou, S. Jurga, R. Schneider, Amine ligands control of the optical properties and the shape of thermally grown core/shell CuInS₂/ZnS, *J. Alloys Compd.*, 2015, 645, 184-192.

- [95] O. V. Parasyuk, S. V. Voronyuk, L. D. Gulay G. Ye. Davidyuk, V. O. Halka, Phase diagram of the CuInS₂-ZnS system and some physical properties of solid solutions phases, *J. Alloys Compd.*, 2003, 348, 57-64.
- [96] T. Englman, E. Terkieltaub, L. Etgar, High open circuit voltage in Sb₂S₃/metal oxide-based solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 12904-12909.
- [97] J. H. Kang, Y. Myung, J. W. Choi, D. M. Jang, C. W. Lee, J. Park, E. H. Cha, Nb₂O₅ nanowire photoanode sensitized by a composition-tuned CdS_xSe_{1-x} shell, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8413-8419.
- [98] L. Li, L. Wang, W. Zhang, X. Zhang, X. Chen, X. Dong, Urchin-like CdS/ZrO₂ nanocomposite prepared by microwave-assisted hydrothermal combined with ion-exchange and its multimode photocatalytic activity, *J. Nanopart. Res.*, 2014, 16, 2753-2766.
- [99] H. Fakhri, A. Mahjoub, A. H. Cheshme Khavar, Synthesis and characterization of ZnO/CuInS₂ nanocomposite and investigation of their photocatalytic properties under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 318, 65-73.
- [100] Y. Lin, F. Zhang, D. Pan, H. Li, Y. Lu, Sunlight-driven photodegradation of organic pollutants catalyzed by TiO₂/(ZnS)_x(CuInS₂)_{1-x} nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8759-8763.

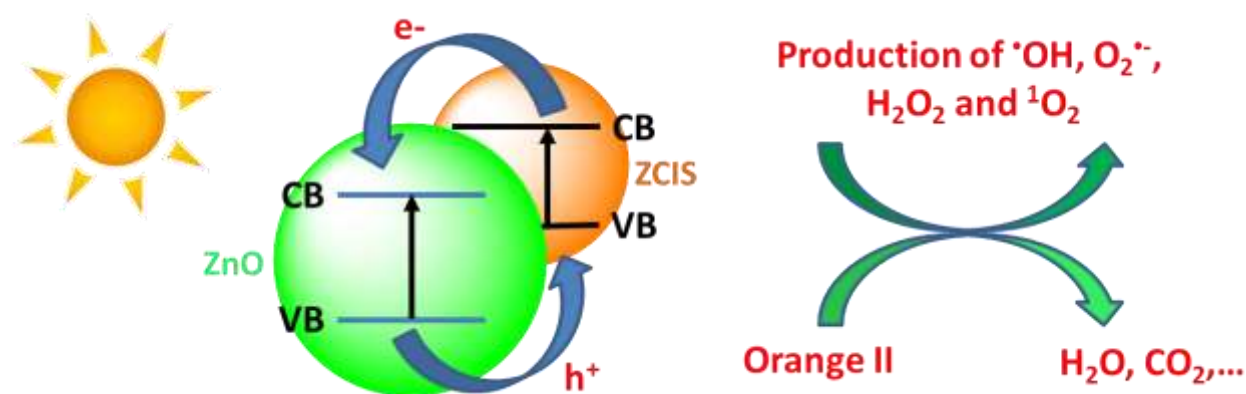
Chapitre II : ZnO particles sensitized with $\text{CuInZn}_x\text{S}_{2+x}$ (ZCIS) quantum dots as highly efficient solar light- driven photocatalysts

Introduction

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à l'amélioration des propriétés photocatalytiques de ZnO. La création d'une hétérojonction avec des semi-conducteurs à bandgap plus faible tels que les QDs est un des moyens permettant d'atteindre cet objectif. A ce jour, l'association entre des QDs cœur/coquille CuInS₂/ZnS (ZCIS) et ZnO n'a pas été étudiée dans la littérature.

Ce travail a pour objectif la préparation et l'évaluation des propriétés photocatalytiques du composite ZnO/ZCIS pour la dégradation du colorant Orange II et d'étudier leurs mécanismes d'action sous rayonnement lumineux. Nous avons tout d'abord déterminé les conditions optimales de préparation du composite ZnO/ZCIS afin d'obtenir la meilleure efficacité photocatalytique (pourcentage massique de QDs par rapport à ZnO, durée et température du traitement thermique, ...). La production d'EROs ($\cdot\text{OH}$, H_2O_2 , $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $^1\text{O}_2$) par le catalyseur ZnO/ZCIS a été quantifiée sous irradiation lumineuse (lampe Hg-Xe) et comparée à ZnO seul. Enfin, l'influence de perturbateurs dans la solution aqueuse ainsi que la recyclabilité du catalyseur ont été étudiés.

Graphical abstract



Abstract

Alloyed CuInZn_xS_{2+x} (ZCIS) quantum dots (QDs) were successfully associated to ZnO particles by a thermal treatment at 400°C for 15 min. The ZnO/ZCIS composite was characterized by TEM, SEM, XRD, XPS and UV-visible absorption spectroscopy. ZCIS QDs, with an average diameter of ca. 4.5 nm, were found to be homogeneously distributed at the surface of ZnO particles. ZCIS-sensitized ZnO particles exhibit a high photocatalytic activity under simulated solar light irradiation for the degradation of the Orange II dye (> 95% of degradation after 180 min irradiation with an intensity of 5 mW/cm²). The heterojunction built between ZnO and ZCIS QDs not only allows to extend the range of light adsorbed by the photocatalyst but also to decrease electron/hole recombinations. Interestingly, the ZnO/ZCIS composite was found to produce increased amounts of H₂O₂ and singlet oxygen ¹O₂ compared to ZnO, suggesting that these reactive oxygen species play a key role in the photodegradation mechanism. The activity of the ZnO/ZCIS composite is retaining over 90% of its original value after ten successive photocatalytic runs, indicating its high stability and its potential for practical photocatalytic applications.

Keywords : ZCIS quantum dots; ZnO; heterojunction; photocatalysis; reactive oxygen species; singlet oxygen

II.1 Introduction

Over the last twenty years, photocatalysis has attracted wide attention due to the deterioration of the environment and energy issues. Photocatalysis is a green technology allowing the degradation of numerous contaminants both in water and air [1-5] and can also be used to produce energy vectors like hydrogen from water [6-8]. Due to their strong catalytic activity, fair photo- and chemical stabilities, and weak toxicity, TiO₂ or ZnO semiconductors are the most commonly used photocatalysts. However, their large bandgap (ca. 3.2-3.3 eV) restricts their light activation to the UV range, which accounts for only ca. 4% of the solar spectrum, for the generation of the charge carriers responsible of the surface redox reactions.

To improve the efficient use of solar light, visible light-responsive photocatalysts should be developed and this can be achieved by combining TiO₂ or ZnO with narrow bandgap semiconductors like quantum dots (QDs), generally cadmium or lead chalcogenides [9]. Due to the close interfacial contact between the semiconductors, the electronic structures of ZnO or TiO₂ are strongly coupled to those of the QDs [10-12]. Heterostructured photocatalysts like ZnO/CdS or TiO₂/CdS or TiO₂/PbS exhibit extended light absorption and improved photoreactivity due to the promoted separation of photo-induced charge carriers [13-19]. However, QDs like CdS or PbS contain highly toxic elements that severely restricts their use. In recent years, I-III-VI₂ semiconductors like CuInS₂ (CIS) have emerged as environmentally friendly alternatives to Cd- or Pb-based QDs [20]. CIS QDs can be alloyed with ZnS to generate CuInZn_xS_{2+x} (ZCIS) nanocrystals with high absorption coefficients and bandgaps covering almost the whole visible spectrum [21-23], which is of high interest for solar-driven photocatalysis. CIS or ZCIS QDs have recently been associated to TiO₂ [24-31] and ZnO [32-41] particles to develop materials for various photonic applications like photoelectrodes, solar cells or photocatalysts. Despite the photosensitizing properties of ZCIS QDs and their increased stability compared to CIS cores, ZCIS QDs have never been associated to ZnO to develop photocatalysts. Moreover, ZnO/CIS composites prepared for the photocatalytic degradation of pollutants required relatively high amounts of CIS nanocrystals to be complete (20 wt% CIS QDs relative to ZnO) [34,37]. When the ZCIS/ZnO weight ratio was decreased to ca. 7%, the photodegradation never exceeded 80% even using a light source generating UV-A and UV-B radiations.

In this paper, we report first the successful preparation of a ZnO/ZCIS heterostructured photocatalyst using commercial ZnO particles and only 2.5 wt% of ZCIS QDs. Next, the high photocatalytic activity of this material for the degradation of the Orange II dye under simulated

solar light irradiation was demonstrated. The ZnO/ZCIS catalyst possesses a high stability, can be reused at least ten times without significant loss of activity and is only weakly sensitive to disturbing substances like salts present in the aqueous solution. A mechanism for the degradations mediated by the ZnO/ZCIS catalyst is proposed. Interestingly, hydrogen peroxide H₂O₂ and singlet molecular oxygen ¹O₂ were found to play a key role in the oxidation of Orange II.

II.2 Experimental

II.2.1 Materials

Indium acetate (In(OAc)₃, 99.99%, Sigma), zinc acetate (Zn(OAc)₂, 99.99%, Sigma), copper iodide (CuI, 99.999%, Sigma), dodecanethiol (DDT, > 98%, Sigma), oleylamine (OA, 70%, Sigma), 1-octadecene (ODE, 90%, Sigma), zinc oxide (ZnO, 99%, Alfa Aesar), disodium terephthalate (DST, 99+%, Alfa), nitrotetrazolium blue chloride (NBT, > 98%, Sigma), leuco crystal violet (LCV, 99%, Sigma), enzyme horseradish peroxidase (HRP, type II, Sigma), singlet oxygen sensor green (SOSG, Molecular Probes), Rose Bengal (RB, 95%, Sigma) and chloroform (> 99%, Carlo Erba) were used without further purification.

II.2.2 ZCIS QDs synthesis

ZCIS QDs were synthesized using the Zn(OAc)₂-OA complex for the introduction of the ZnS shell at the periphery of CIS core QDs according to the synthetic procedure we recently developed [23], with slight modifications. Briefly, CuI (0.14 mmol), In(OAc)₃ (0.2 mmol) and ODE (16 mL) were loaded in a 100 mL three-neck flask under argon flow. The reaction mixture was further degassed by heating at 75 °C under vacuum for 20 min and then backfilled with argon. DDT (8.3 mmol) was subsequently injected and the temperature of the reaction solution was slowly raised to 210 °C. The reaction time was set to 20 min. In a separate flask, Zn(OAc)₂ (1.8 mmol) was dissolved in an OA/ODE mixture (4.1 mmol/10 mmol, respectively) at 100°C under nitrogen. The solution was maintained at 80°C after dissolution of the reagents.

After 20 min of CIS core growth, a first portion of Zn²⁺-OA/ODE mixture (0.5 mL) was injected into the crude core solution maintained at 210°C under argon flow. This step was repeated every 15 min (total injected volume: 4.5 mL). Finally, the reaction was cooled down to room temperature and 5 mL of toluene were added. ZCIS QDs were precipitated with ethanol and the mixture centrifuged. The supernatant was removed and the solid was redispersed in toluene,

and reprecipitated by adding of ethanol. The centrifugation and precipitation procedure was repeated eight times for the purification of ZCIS QDs.

II.2.3 Preparation of the ZnO/ZCIS photocatalyst

For the synthesis of the ZnO/ZCIS catalyst used in this work, 2.5 mg of dried ZCIS QDs were dispersed in 10 mL CHCl₃. 100 mg of commercial ZnO particles preliminary calcined at 450°C during 3 h were then added and the mixture magnetically stirred at room temperature until complete evaporation of CHCl₃. The powder obtained was then heated at 400°C for 15 min to build the heterojunction between ZnO and ZCIS QDs.

II.2.4 Photocatalytic performance test

A Pyrex glass flask of 100 mL was used as batch reactor. All experiments were performed at ambient temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). In a typical photocatalytic experiment, 30 mg of the ZnO/ZCIS catalyst were added to 50 mL of an aqueous Orange II solution (10 mg/L) in the flask open to the air. The mixture was magnetically stirred for 30 min in the dark to reach a thorough adsorption/desorption equilibrium and then exposed with continuous stirring to simulated solar light irradiation using Sylvania Luxline plus T5/FHO 24W neon tubes. Using a radiometer, the light intensity was estimated to be 5 mW/cm². At regular intervals, 2 mL sample aliquots were withdrawn from the reaction flask and centrifuged (15000 rpm for 2 min) to remove the photocatalyst. The progress of the photodegradation was monitored by measuring the UV-visible absorption of Orange II at $\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ nm}$.

II.2.5 Detection of $\cdot\text{OH}$ radicals. DST assay

The production of $\cdot\text{OH}$ radicals by ZnO and ZnO/ZCIS photocatalyst was measured by using disodium terephthalate (DST). DST turns into fluorescent 2-hydroxyterephthalate, 2-OH-DST ($\lambda_{\text{em}} = 428 \text{ nm}$) upon reaction with $\cdot\text{OH}$ radical. The ZnO or ZnO/ZCIS photocatalyst (5 mg) was dispersed in 100 mL of water. 1 mL of this dispersion was mixed with 1 mL of a 0.1 M aqueous DST solution before irradiation with a Hg-Xe lamp (light intensity = 200 mW/cm²) for various times (0, 1, 5, 10, 15 and 30 min). Then, 1 mL of 1 M NaOH solution was added and the mixture was incubated for 50 min at room temperature in the dark. The photoluminescence spectra were recorded in order to estimate the formation of 2-OH-DST ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$).

Quantification of $\cdot\text{OH}$ production was conducted according to the method we recently described [42].

II.2.6 Detection of $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals. NBT assay

The production of superoxide $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals was measured using the nitroblue tetrazolium (NBT). The reduction of yellowish NBT into purple formazan derivatives results in an increase of the absorbance between 450 and 700 nm. The ZnO or ZnO/ZCIS photocatalyst (5 mg) was dispersed in a 1:1 water/DMSO mixture (100 mL). This mixture was saturated with oxygen. NBT (8 mg) was added to the photocatalyst dispersion under light protection. Then the solution was irradiated with a Hg-Xe (light intensity = 50 mW/cm²) for various times (0, 5, 15, 30, 45 and 60 min). The formazan derivatives formed were quantified by recording the absorbance spectra of formazan according to our previous report [42].

II.2.7 Detection of H_2O_2 . Crystal violet assay

The production of H_2O_2 by ZnO and ZnO/ZCIS photocatalysts was measured by using leuco crystal violet (LCV), which forms a violet cation (LCV^+) absorbing at 596 nm in the presence of horseradish peroxidase (HRP) and H_2O_2 . For the preparation of HRP solution, 10 mg of HRP were dissolved in 10 mL of water. For the LCV solution, 5 mg of LCV were dissolved in 10 mL of 0.5% HCl solution. The acetate buffer was prepared by mixing equal volumes of sodium acetate (2M) and acetic acid followed by pH adjustment at 4.5 using glacial acetic acid.

A dispersion of photocatalyst (5 mg) in 100 mL of water was irradiated during 45 min with a Hg-Xe source (light intensity = 50 mW/cm²). 200 μL of the irradiated solution were added to 9.8 mL of distilled water. Next, 1 mL of the LCV solution and 0.5 mL of the HRP solution and 5 mL of acetate buffer were added. The mixture was stirred in the dark at room temperature for 60 min. The concentration of H_2O_2 was determined by measuring the absorption of LCV^+ at 596 nm followed by comparison to a calibration curve made with standard solutions of H_2O_2 [42].

II.2.8 Detection of ¹O₂. SOSG assay

The production of ¹O₂ was measured by using the Singlet Oxygen Sensor Green (SOSG) probe. 100 µg of SOSG were dispersed in 6.6 mL of methanol in order to prepare a stock solution of SOSG (25 µM). ZnO or ZnO/ZCIS photocatalysts (5 mg) were dispersed in 100 mL of water and the solution was saturated with oxygen during 1 h. 2.5 mL of the dispersion and 100 µL of SOSG solution were introduced in a cuve for irradiation under Hg-Xe (light intensity = 50 mW/cm²) during various times (0, 1, 3, 6, 9, 12 and 15 min). The production of ¹O₂ was evaluated by measuring the photoluminescence of SOSG-endoperoxide (SOSG-EP) (λ_{ex} = 480 nm and λ_{em} = 525 nm) [42].

II.2.9 Instruments and characterization

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed with a JEOL ARM 200F – Cold FEG TEM/STEM (point resolution 0.19 nm in TEM mode and 0.078 nm in STEM mode) fitted with a GIF Quatum ER. High-Resolution TEM (HR-TEM) imaging were performed with a JEOL ARM 200F – Cold FEG (point resolution 0.19 nm) fitted with a GIF Quatum ER. For each sample, one drop of a dispersed solution was deposited on holey carbon grids and imaged. Scanning electron microscopy (SEM) pictures were prepared using JEOL Scanning Electron Microscope JSM-6490 LV. The X-ray diffraction (XRD) data were collected from an X'Pert MPD diffractometer (Panalytical AXS) with a goniometer radius 240 mm, fixed divergence slit module (1/2° divergence slit, 0.04 rd Sollers slits) and an X'Celerator as a detector. The powder samples were placed on a silicon zero-background sample holder and the XRD patterns were recorded at room temperature using Cu K α radiation (λ = 0.15418 nm). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed on a Gamdata Scienta (Uppsala, Sweden) SES 200-2 spectrometer under ultra-high vacuum ($P < 10^{-9}$ mbar). The spectrometer resolution at the Fermi level is about 0.4 eV. The depth analyzed extends up to about 8 nm. The monochromatized AlK α source (1486.6 eV) was operated at a power of 420 W (30 mA and 14 kV) and the spectra were acquired at a take-off angle of 90° (angle between the sample surface and photoemission direction). During acquisition, the pass energy was set to 500 eV for wide scans and to 100 eV for high-resolution spectra. CASAXPS software (Casa Software Ltd, Teignmouth, UK, www.casaxps.com) was used for all peak fitting procedures and the areas of each component were modified according to classical Scofield sensitivity factors. The initial and final total organic carbon (TOC) content was determined using a

Shimadzu TOC-V_{CSH} analyzer to evaluate the photomineralization degree. The zeta potential (ζ) of ZnO/ZCIS particles was determined using a Malvern Zetasizer Nano ZS equipment.

All the optical measurements were conducted at room temperature ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) under ambient conditions. Absorption spectra of liquid samples were recorded on a Thermo Scientific Evolution 220 UV-visible spectrophotometer. Photoluminescence (PL) spectra were recorded on a Horiba Fluoromax-4 Jobin Yvon spectrofluorimeter. Diffuse reflectance spectra (DRS) were recorded on a Shimadzu 2600 UV-visible spectrophotometer. BaSO₄ powder was used as a standard for baseline measurements and spectra were recorded in a range of 250-1400 nm.

II.3 Results and Discussion

II.3.1 ZnO/ZCIS photocatalyst synthesis and characterization

CIS core QDs were prepared by a high temperature decomposition method in the noncoordinating solvent 1-octadecene using In(OAc)₃, CuI and dodecanethiol (DDT) as starting materials. DDT serves both as the sulfur source and as the stabilizing ligand for the nanocrystals. A Cu/In ratio of 0.7 was used for the synthesis because Cu-deficient CIS QDs exhibit higher PL quantum yields than those prepared with a stoichiometric Cu/In ratio [43]. To improve the PL efficiency, a ZnS shell was coated on CIS core QDs using the Zn(OAc)₂-OA complex [23]. The obtained ZCIS QDs absorb light until ca. 700 nm and their PL maximum is located at ca. 620 nm (Figure S1). The PL quantum yield of these red-emitting dots is of 50% in toluene and their bandgap, estimated through the Tauc's plot, is of 2.1 eV (Figure S2). Using XPS, the Cu/In/Zn/S atomic ratio of the purified ZCIS QDs was determined to be 1.0/1.43/8.54/20.0, indicating that the Cu/In ratio is very close to that used for the synthesis (0.7) and that S is in marked excess compared to the stoichiometry of the dots due to the presence of DDT at their periphery (Figure S3). A TEM image of ZCIS QDs shows that they are well dispersed and that their average diameter is of 2.3 ± 0.5 nm (Figure 1a-b). Commercial ZnO particles used in this study are heterogeneous in size and morphology and the sample contains spherical and ellipsoidal particles as well as rods (Figure 1c). To build the heterojunction between ZCIS QDs and ZnO, the particles were first dispersed in chloroform and stirred at room temperature without any protection until complete evaporation of the solvent. Next, the ZnO/ZCIS powder was heated at high temperature to decompose the DDT ligand covering ZCIS QDs and create an heterojunction between ZnO and ZCIS QDs that will facilitate the electron transport process.

In preliminary experiments, we varied the amount of ZCIS QDs associated to ZnO (0.5, 1, 2.5, 5, 10 and 20 wt%), the calcination time (15 min, 1, 2 or 12 h) and the temperature (100, 200, 300 and 400°C). ZnO particles do not absorb in the visible range ($\lambda > 400$ nm). Once ZCIS QDs associated to ZnO, a noticeable increase of absorption in the visible region, centered at ca 675 nm and dependent on the loading in ZCIS QDs is observed (Figure S4). An increased photoresponse of ZnO/ZCIS composites in the visible region compared to ZnO can thus be expected.

With the aim of investigating the photocatalytic performances both under solar and visible light illumination (light intensity = 5 mW/cm²) of all the ZnO/ZCIS composites prepared, we selected Orange II as a model contaminant because this dye is not a photosensitizer contrary to Methylene Blue or Rhodamine that promote the photocatalytic degradation. Prior to any light irradiation, the reaction mixture was stirred in the dark for 30 min to reach the adsorption/desorption equilibrium. Blank experiments in the absence of irradiation but in the presence of the ZnO/ZCIS catalysts demonstrated that no significant change in the Orange II concentration was observed. Under both irradiation conditions, optimal photodegradation results were obtained by using 2.5 wt% of ZCIS QDs relative to ZnO and when the heterojunction between these materials was created by a thermal treatment at 400°C for 15 min. The optimized ZnO/ZCIS (2.5 wt%) photocatalyst will be used in all further studies. Before the complete evaluation of the photocatalytic activity, the ZnO/ZCIS material was characterized by XRD, TEM, SEM and XPS.

TEM images show that ZCIS nanocrystals were dispersed at the surface of ZnO particles and that their average diameter slightly increases (ca. 4.5 nm) after the thermal treatment at 400°C (Figure 1d). No aggregation of ZCIS particles was observed from the TEM image after this annealing process. The HR-TEM image and the interplanar spacings measured confirm the co-existence of ZnO in the hexagonal phase and ZCIS particles with a tetragonal structure, suggesting that the heterojunction between the two semiconductors has been constructed (Figure 1e). XRD patterns of ZCIS QDs, ZnO and ZnO/ZCIS particles are shown in Figure 1f. For ZCIS QDs, the main peaks appear at 2θ values of 28.21, 47.09 and 55.28° and can be indexed to the (112), (204)/(220) and (116)/(312) planes of the tetragonal chalcopyrite-like structure of CIS (Roquesite, JCPDS No 47-1372). For ZnO, the peaks at 2θ values of 31.79, 34.46, 36.29, 47.56, 56.62, 62.87, 66.41, 67.95 and 69.09° correspond to the (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) and (201) crystal planes of wurtzite-type ZnO (JCPDS No 36-1451). Reflections of ZnO remain unchanged after association with ZCIS QDs, indicating that

its crystalline structure was not affected. The XRD peaks of the dots could not be detected in the ZnO/ZCIS composite due to the low content of QDs in the composite (2.5 wt%).

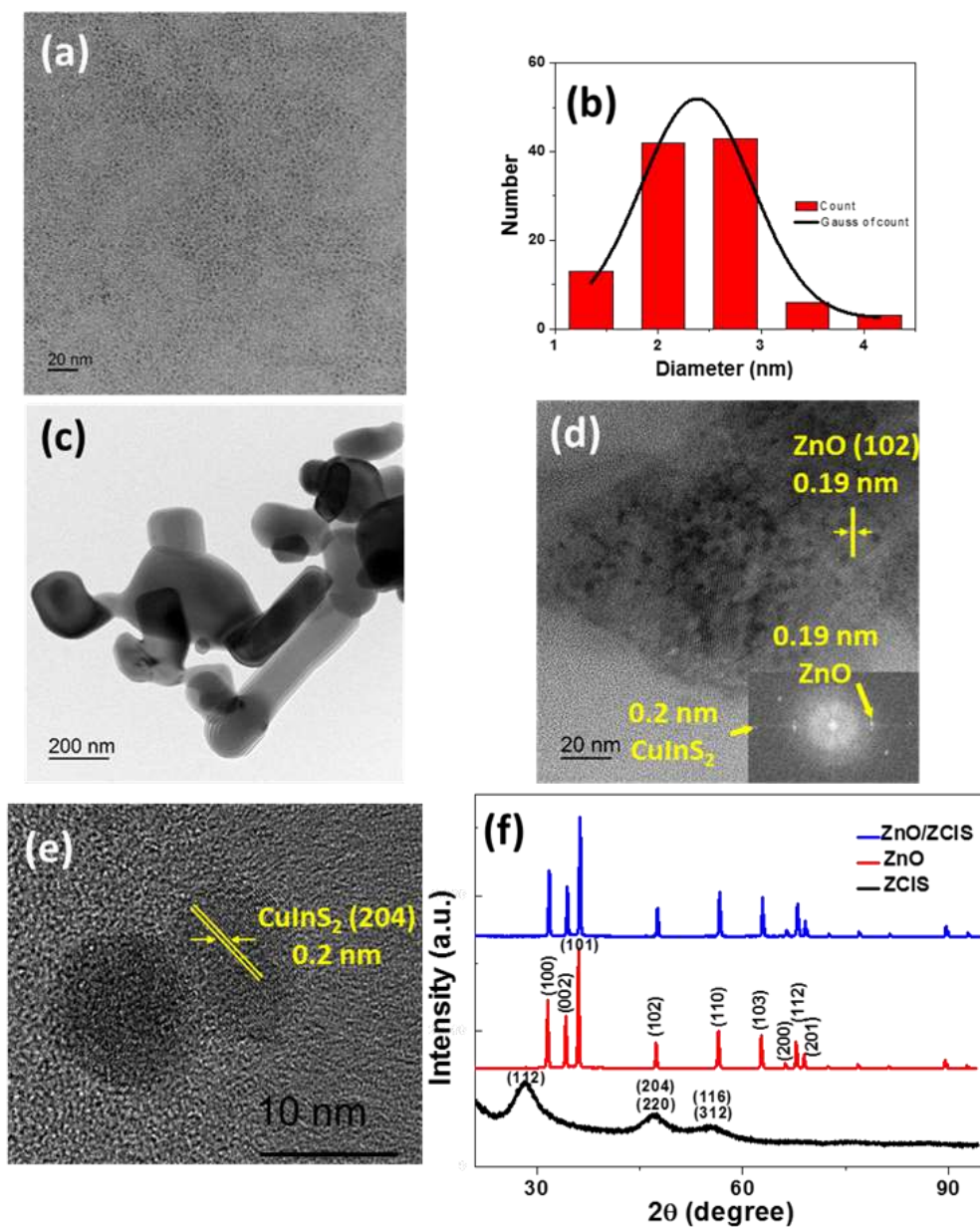


Figure 1 : (a) TEM image of ZCIS QDs and (b) the corresponding size distribution. TEM and HR-TEM images of (c) ZnO particles and (d-e) the ZnO/ZCIS composite. (f) XRD patterns of ZCIS QDs, ZnO particles and of the ZnO/ZCIS composite.

A typical SEM image of the ZnO/ZCIS composite is shown in Figure 2a. ZnO particles with a size of ca. 0.2 μm can be observed, which is in accordance with TEM experiments. The association of ZCIS QDs with ZnO and the relative uniformity of the dots distribution at the surface of ZnO particles was demonstrated using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Figure S5). Cu, In and S were present besides Zn and O and the elemental mapping indicates that these elements were homogeneously distributed at the surface of ZnO particles (Figure 2b-f).

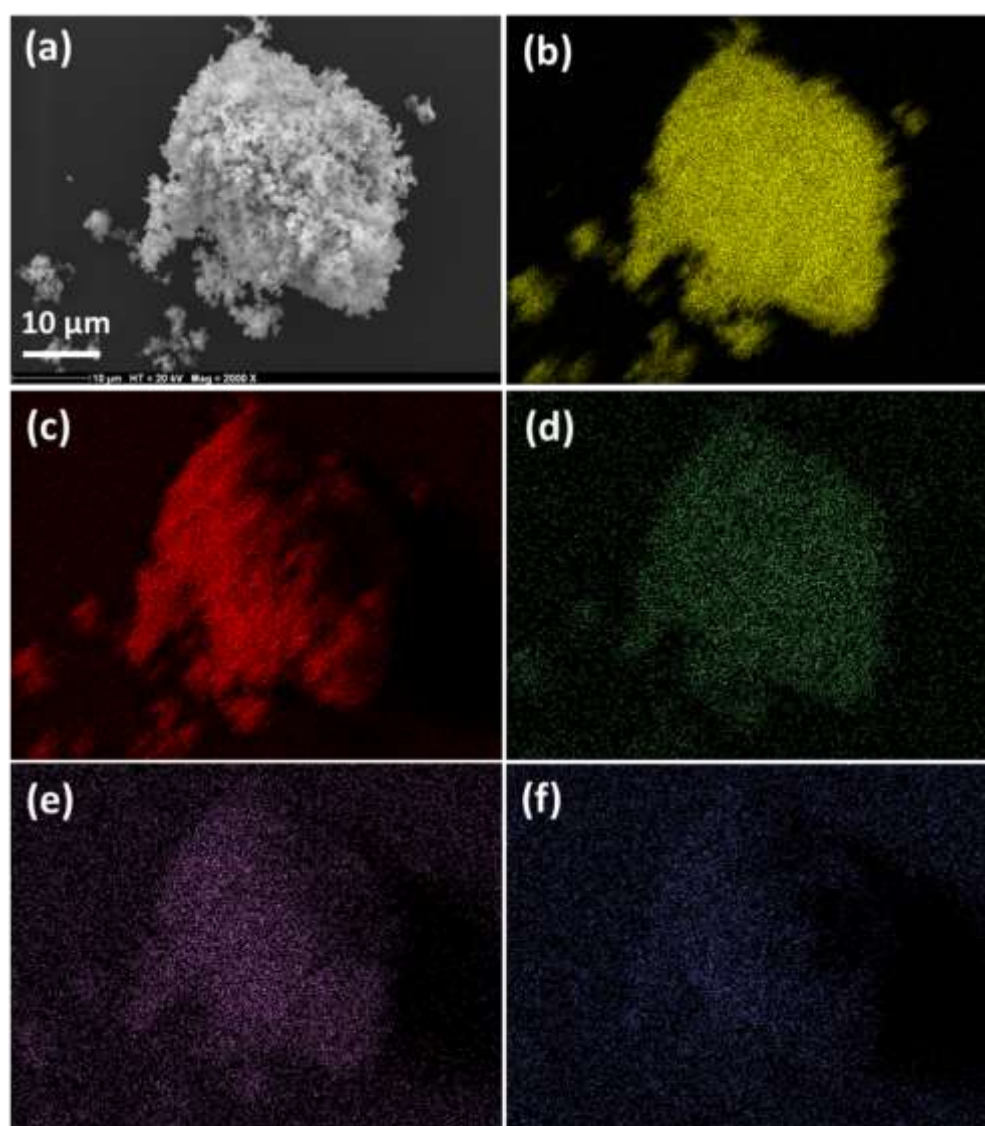


Figure 2 : (a) SEM image of the ZnO/ZCIS composite. Elemental mapping of the ZnO/ZCIS composite heated at 400°C for 15 min showing the presence of (b) Zn, (c) O, (d) Cu, (e) In and (f) S elements.

XPS was further used to determine the binding energies of Zn 2p and O 1s in ZnO and ZnO/ZCIS particles and demonstrate the association of these materials (Figure 3). Compared to the binding energies of Zn 2p_{3/2} and O 1s in ZnO (1021.25 and 530.25 eV, respectively), a shift to higher energies was observed in the ZnO/ZCIS heterostructure (1021.77 and 530.67 eV for Zn 2p_{3/2} and O 1s, respectively) indicating the formation of new chemical bonds and the creation of an heterojunction between ZnO and ZCIS QDs.

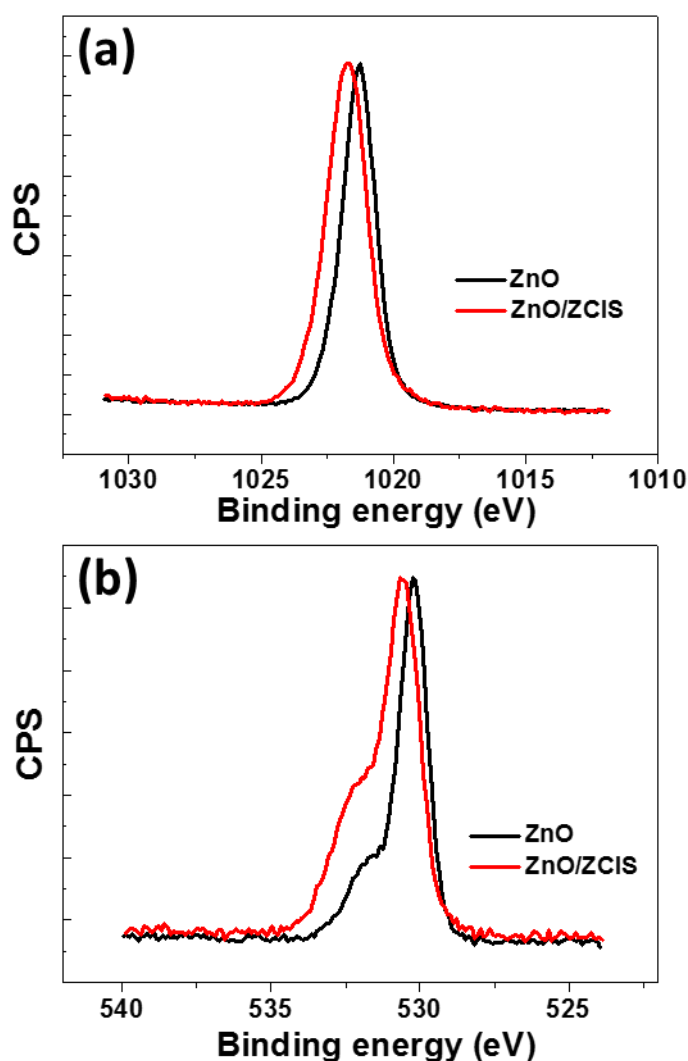


Figure 3 : High resolution XPS spectra of (a) Zn 2p_{3/2} and (b) O 1s in ZnO and in the ZnO/ZCIS composite.

Based on the previously described optical results ($E_g(\text{ZnO}) = 3.25 \text{ eV}$ and $E_g(\text{ZCIS}) = 2.1 \text{ eV}$), the band edge positions of the valence band (VB) and conduction band (CB) of ZnO particles and ZCIS QDs were estimated using the Mulliken electronegativity theory [44,45] :

$$E_{VB} = \chi - E^c + 1/2 E_g \quad (1)$$

$$E_{CV} = E_{VB} - E_g \quad (2)$$

where χ is the absolute electronegativity of the semiconductor (expressed as the geometric mean of the absolute electronegativity of the constituent atoms) and E^c is the energy of free electrons on the hydrogen scale (4.5 eV). The χ values of ZnO and CuInZn_xS_{2+x} were determined to be 5.79 and 4.96 eV, respectively. Using equations (1) and (2), the E_{VB} values of ZnO and ZCIS QDs were estimated to be 2.91 and 1.51 eV, respectively. The relative positions of the CBs of ZCIS QDs and ZnO indicate that these materials exhibit a well-coupled band structure which should be favorable for the separation of photogenerated charge carriers and thus for photocatalytic experiments (Figure 4).

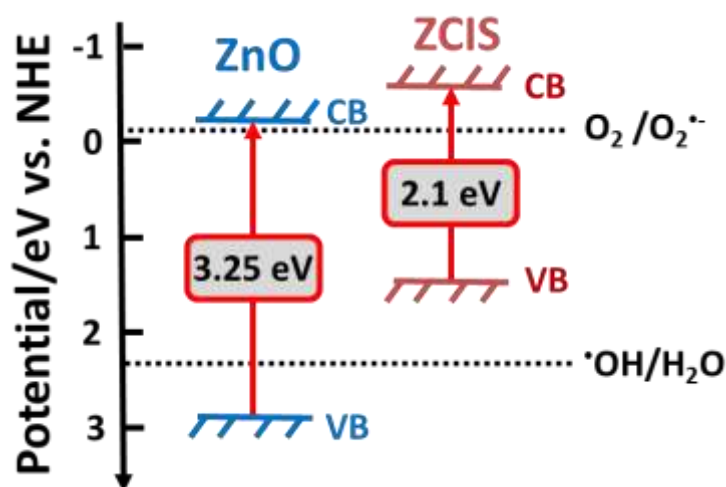


Figure 4 : Band structures of ZnO and ZCIS QDs and redox potentials of O₂/O₂^{•-} and [•]OH/H₂O couples.

II.3.2 Photocatalytic experiments

II.3.2.1 Influence of the Orange II concentration and catalyst loading

We first evaluated the effect of the initial Orange II concentration (5, 10 or 20 mg/L) on the photocatalytic degradation (Figure 5a). As can be seen, the percentage of photodegradation increases when the initial concentration of the dye decreases. Considering the initial (C_0) and at time t (C) concentrations of Orange II, the $\ln(C_0/C)$ plots show a linear relationship with the irradiation time, indicating that the photodegradation occurs via a pseudo-first-order kinetic reaction $\ln(C_0/C) = -kt$, where k is the photodegradation rate constant (min^{-1}) (Figure S6). The k values were estimated to be 0.035, 0.018 and 0.008 min^{-1} for Orange II concentrations of 5, 10 and 20 mg/L, respectively. The decrease of the reaction rate when increasing the concentration of dye is related both to decrease of the probability of contact between the dye and the reactive oxygen species (ROS) generated at the surface of the ZnO/ZCIS catalyst and to the increased amount of incident photon absorbed by the dye (filter effect) and thus to the decreased amount of light available for the production of ROS.

The influence of the catalyst loading (15, 30 or 60 mg in 50 mL of solution) on the photocatalytic degradation of Orange II (used at 10 mg/L concentration) was also studied and the degradation profiles are shown in Figure 5b. After 30 or 60 min of solar light irradiation, the percentage of degradation increases linearly with the amount of catalyst due to the increased number of catalytically active sites (k values are 0.017, 0.018 and 0.022 min^{-1} for catalysts amounts of 15, 30 and 60 mg in 50 mL of the dye) (Figure S7). After 120 min of irradiation, the percentage of photodegradation leveled off due to the weak amount of Orange II remaining in solution. Based on these results, a photocatalyst concentration of 0.6 g/L was used throughout the present study.

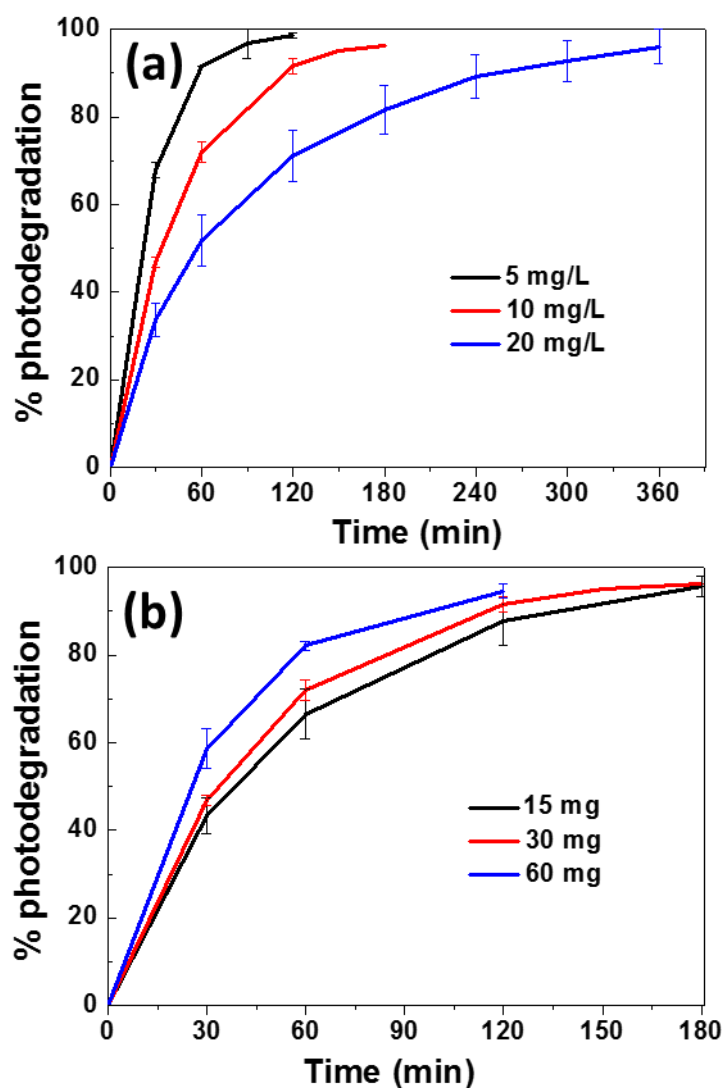


Figure 5 : (a) Influence of the Orange concentration and (b) of the ZnO/ZCIS catalyst loading on the photodegradation efficiency.

Using dye and catalyst concentrations of 10 mg/L and 0.6 g/L, respectively, the full decolorization of the aqueous solution was observed and the total organic carbon (TOC) decreased from 5.14 to 2.45 mg/L. This result shows that Orange II has not only been degraded but also efficiently mineralized using the ZnO/ZCIS photocatalyst. Noteworthy is also that when the photocatalytic reaction was extended up to 10 h, the TOC value decreased to 0.

II.3.2.2 Influence of the pH and of disturbing species

The pH value is an important parameter when performing photocatalytic experiments because the amount of ROS generated upon illumination of the photocatalyst depends on pH [46]. We first investigated the influence of pH in the 3-11 range on the photocatalytic efficiency of the ZnO/ZCIS composite and by adjusting the pH with 0.01 M NaOH or HCl solutions. As shown in Figure 6a, in the 3 to 9 pH range, no marked influence of pH was observed and the full bleaching of Orange II was achieved within 180 min (note that the adsorption of Orange II is slightly enhanced at pH 3, $C/C_0 = 0.83$ compared to pH 5, 7 and 9). The k values determined are 0.022, 0.024, 0.018 and 0.018 min⁻¹ at pH 3, 5, 7 and 9, respectively.

We next conducted photocatalytic experiments in 10 mM solutions of carbonate or phosphate salts that are commonly used to adjust the pH and enhance the dye fixation in textile fabrics (the pH values were varying from 4.8 for NaH₂PO₄ to 11.5 for Na₃PO₄) (Figure 6b). Na₂CO₃ and NaHCO₃ reduced the photodegradation rates probably because these salts may adsorb at the surface of the ZnO/ZCIS catalyst and hinder the adsorption of the Orange II dye or consume [•]OH radicals. The generated carbonate radicals exhibit a lower oxidation capacity than [•]OH radicals ([•]OH + HCO₃⁻ → CO₃^{•-} + H₂O and [•]OH + CO₃²⁻ → CO₃^{•-} + [•]OH) [47,48]. Unlike carbonates, Na₃PO₄ enhances the photodegradation efficiency probably due to the high pH value (11.5) of the solution. This result also indicates that Na₃PO₄ does not adsorb at the surface of the ZnO/ZCIS catalyst (electrostatic repulsion between PO₄³⁻ ions and the photocatalyst at a pH value higher than the point of zero charge (pzc) of the ZnO/ZCIS catalyst, pzc = 8.35) and because the adsorption of Orange II in the dark is markedly enhanced. The photodegradation rate was markedly reduced in the presence of Na₂HPO₄ (pH 8.25) and even stopped using NaH₂PO₄ (pH 4.8) indicating that these salts markedly adsorb on the ZnO/ZCIS catalyst and block the active surface sites and/or consume ROS photoproduced.

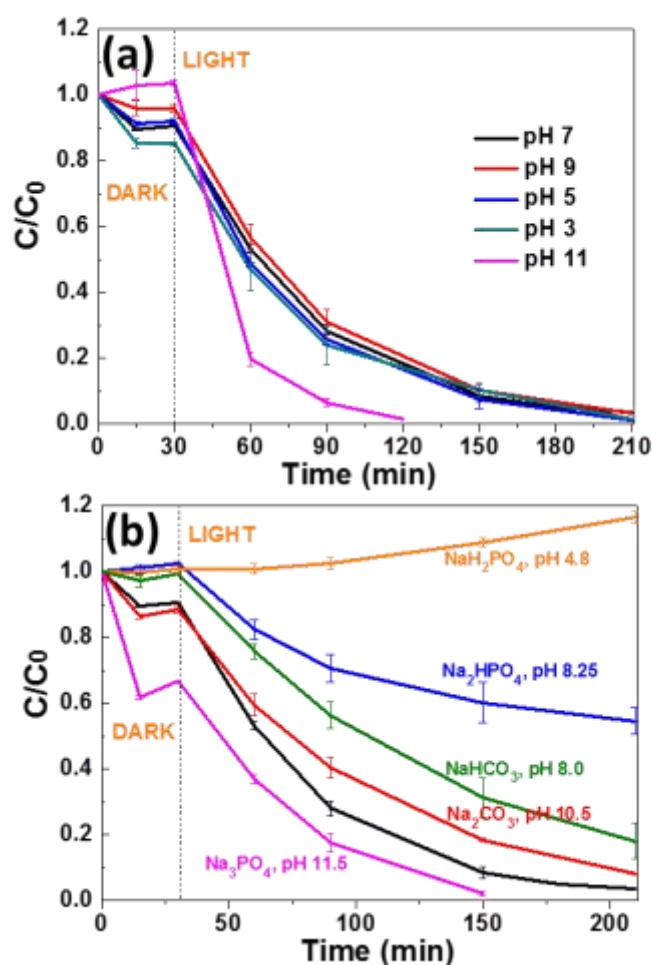


Figure 6 : (a) Influence of pH and (b) of phosphates and carbonates on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite (the black curve corresponds to the reference photocatalytic test conducted in water at pH 7).

The influence of other salts commonly found in wastewater like Na_2SO_4 , NaNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 or NaCl was also investigated (all these salts were used at a 10 mM concentration). Neither the adsorption of Orange II at the surface of the ZnO/ZCIS catalyst nor its photodegradation were significantly affected by the presence of these salts (Figure S8). Noteworthy is also that chloride ions exhibit no hole scavenging activity ($\text{Cl}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet$) and that the electron/hole separation generated by the ZnO/ZCIS heterojunction was fully maintained.

The effect of transition metal salts (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and Mn^{2+}) used at a 100 μM concentration and in their chloride forms was also studied at pH 7.0 (Figure 7). Co^{2+} , Fe^{3+} and especially Fe^{2+} markedly affect the dark adsorption of Orange II while Mn^{2+} and Zn^{2+} had almost no influence. We suppose that Co^{2+} , Fe^{3+} and Fe^{2+} strongly adsorb at the surface of the ZnO/ZCIS catalyst and thus enhance the adsorption of the Orange II anionic dye via a bridging

effect. Only Co^{2+} and Mn^{2+} significantly reduce the photocatalytic rate ($k = 0.008 \text{ min}^{-1}$ both in the presence of Mn^{2+} and Co^{2+}). With all other transition metal chlorides, k values were higher than that determined for the degradation of Orange II in the absence of salts ($k = 0.022$, 0.021 and 0.024 min^{-1} for reactions conducted in the presence of FeCl_3 , FeCl_2 and ZnCl_2 , respectively). Noteworthy is also that metal cations in their lowest oxidation state (like Fe^{2+}) do not trap holes ($\text{Fe}^{2+} + h^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) and that metal cations in their highest oxidation state do not scavenge electrons ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) contrary to results observed with many TiO_2 -based photocatalysts [49]. We suppose that this result originates from the heterojunction built between ZnO and ZCIS materials, which improves charge transfer processes between the two materials (for example, fast transfer of electrons from ZCIS QDs to ZnO followed by the reaction of these electrons with O_2 to generate superoxide anions).

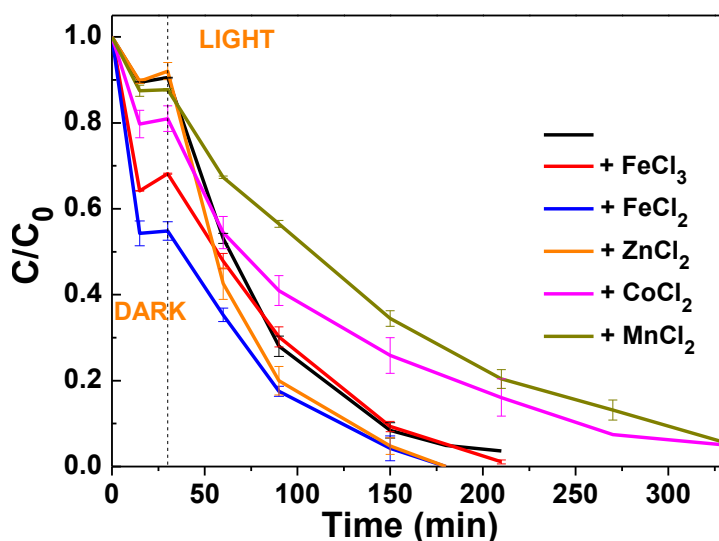


Figure 7 : Influence of some transition metal chlorides used at $100 \mu\text{M}$ concentration on the photocatalytic efficiency of the ZnO/ZCIS catalyst (the black curve corresponds to the reference photocatalytic test).

II.3.2.3 Recycling and stability

The recycling of the ZnO/ZCIS photocatalyst was evaluated. For this purpose, once the photodegradation of Orange II completed, the photocatalyst was recovered by centrifugation and reused without any treatment in the next cycle of photocatalysis. As shown in Figure 8, after ten recycles of Orange II photodegradation, the ZnO/ZCIS catalyst only exhibits a weak decrease in activity (89% of photodegradation after the 10th cycle) thus indicating that it is not photocorroded during the repeated catalytic experiments and that by-products do not block the

active sites at its surface. SEM and XRD were further used to examine the stability of the photocatalyst (Figure S9). No obvious changes in crystallinity and morphology were detected, indicating its good stability.

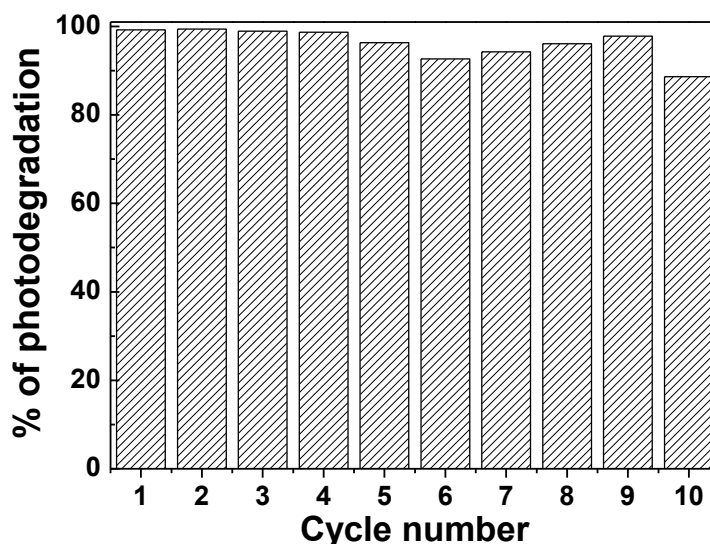


Figure 8 : Recyclability of the ZnO/ZCIS photocatalyst.

II.3.2.4 Mechanism

The photocatalytic ROS production by ZnO and ZnO/ZCIS materials was evaluated using selective spectroscopic probes. In a first set of experiments, disodium terephthalate (DST), nitroblue tetrazolium (NBT) and crystal violet (CV)/horseradish peroxidase (HRP) were used to detect and quantify the production of $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals and H_2O_2 , respectively [42]. In control experiments, no ROS production was detected when ZnO and ZnO/ZCIS particles were mixed with these probes under dark conditions for 1 h. Under Hg/Xe lamp irradiation, all probes respond positively indicating that ZnO and ZnO/ZCIS particles are able to produce $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals and H_2O_2 . After 1 h of irradiation, ZnO and ZnO/ZCIS materials were found to produce similar amounts of $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ radicals ($[\cdot\text{OH}] = 550 \mu\text{M}$ and $[\text{O}_2^{\cdot-}] = 80 \mu\text{M}$) (Figure 9a and b), indicating that these species are not responsible for the enhanced photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite compared to ZnO. A markedly increased production of H_2O_2 by ca. 4-fold is observed for the ZnO/ZCIS composite (Figure 9c). After 45 min irradiation, ZnO and ZnO/ZCIS photocatalysts generate ca. 0.05 and 0.20 mg/L H_2O_2 , respectively. This result also shows that H_2O_2 accumulated during photocatalytic reactions

conducted with the ZnO/ZCIS particles and is not decomposed into $\cdot\text{OH}$ radicals under simulated solar light irradiation.

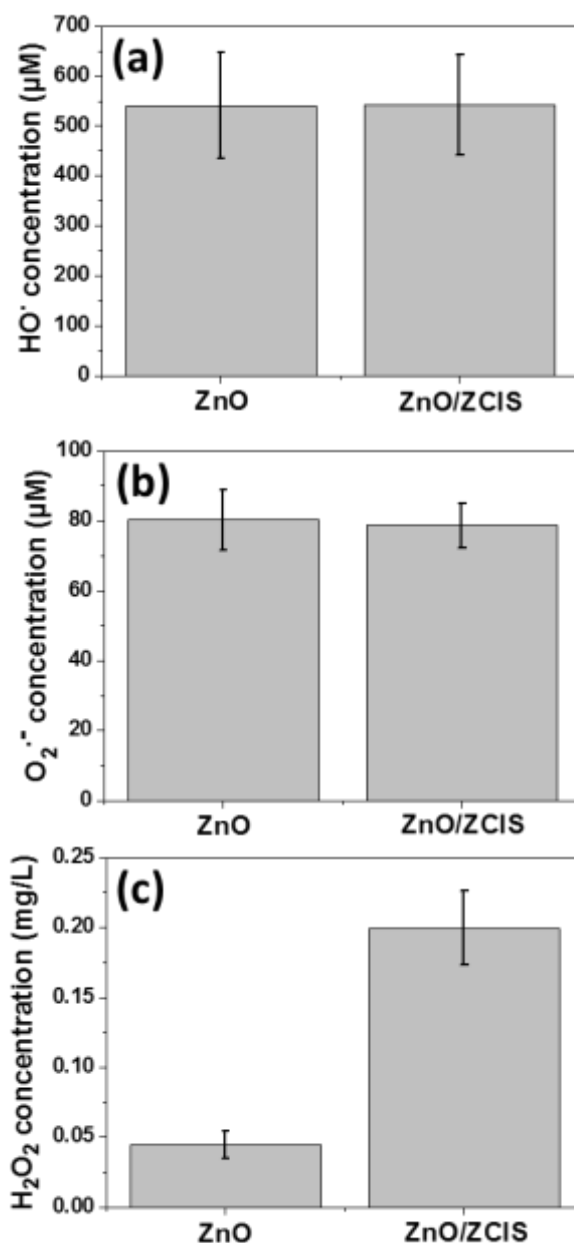


Figure 9 : Concentrations of (a) hydroxyl and (b) superoxide radicals and (c) hydrogen peroxide produced by ZnO and ZnO/ZCIS particles under the irradiation of a Hg/Xe lamp. Concentrations of hydroxyl and superoxide radicals and hydrogen peroxide were determined after 30 min, 1 h and 45 min irradiation, respectively.

Singlet molecular oxygen $^1\text{O}_2$ generation has scarcely been reported for photocatalysts and may originate from the oxidation of O_2^- into $^1\text{O}_2$ and triplet oxygen $^3\text{O}_2$ or from the energy transfer of the photo-excited catalyst to $^3\text{O}_2$ [50-53]. $^1\text{O}_2$ has been demonstrated to play a key role in some TiO_2 -catalyzed photodegradations [54,55]. We evaluated the production of $^1\text{O}_2$ by ZnO and ZnO/ZCIS materials using the specific “singlet oxygen sensor green (SOSG)” fluorescent probe [42,56,57]. The fluorescence of SOSG-endoperoxide (SOSG-EP) formed through addition of $^1\text{O}_2$ on the anthracene unit of SOSG was monitored at ca. 525 nm (Figure 10a). An increased production of $^1\text{O}_2$ for the ZnO/ZCIS catalyst compared to ZnO was observed, especially during the first ten minutes of irradiation. The kinetic of SOSG-EP formation was used for the determination of $^1\text{O}_2$ quantum yield ($\Phi^1\text{O}_2$) of ZnO/ZCIS particles. Rose Bengal (RB) was used as a reference photosensitizer ($\Phi^1\text{O}_2$ (RB) = 75% in water) [58]. The plots $\ln(\text{PL}_{525})$ of SOSG-EP vs time for RB and for the ZnO/ZCIS composite show a good linear fit during the first 3.5 min of irradiation (Figure 10b). The $\Phi^1\text{O}_2$ of the ZnO/ZCIS catalyst was estimated using the equation: $\Phi^1\text{O}_2$ (ZnO/ZCIS) = $\Phi^1\text{O}_2$ (RB) $\times$ ($k_{\text{ZnO/ZCIS}}/k_{\text{RB}}$), where k_{RB} and $k_{\text{ZnO/ZCIS}}$ were determined from the slopes of the PL increase of SOSG-EP over time, expressed as $d(\ln(\text{PL}_0/\text{PL}_t))/d(t)$, of RB and ZnO/ZCIS particles, respectively, and was found to be 24.8%.

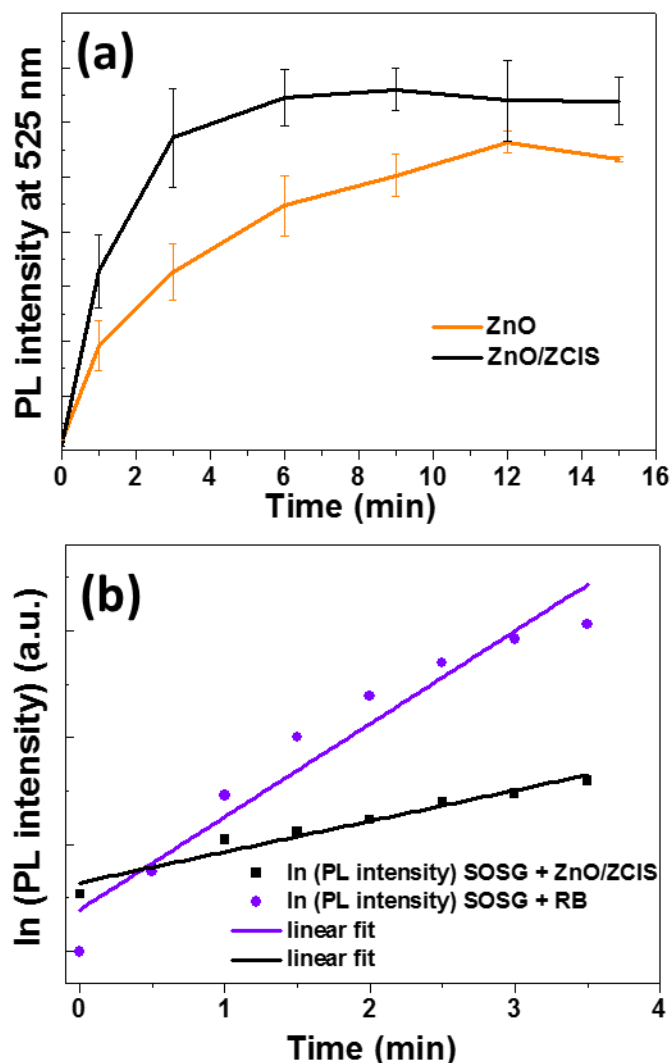


Figure 10 : (a) Time evolution of SOSG-EP PL intensity upon irradiation with a Hg-Xe lamp (intensity = 50 mW/cm²) of the ZnO/ZCIS composite and of ZnO. (b) Linear fittings of the plots of ln(PL intensity) of SOSG-EP.

To confirm the key role of some of these ROS in the photodegradation mechanism mediated by the ZnO/ZCIS catalyst, we first investigated the effect of dissolved O₂ by purging the Orange II solution with N₂ before photocatalysis (the photocatalysis was conducted under ambient conditions). In the N₂-saturated solution before photocatalysis, the photodegradation rate was decreased compared to air-equilibrated solutions, which shows that O₂ is significant for the Orange II oxidation mediated by the ZnO/ZCIS photocatalyst (Figure S10). We also conducted photocatalytic experiments in the presence of *t*-BuOH, ammonium oxalate, potassium dichromate and benzoquinone used as [•]OH, hole, electron, and O₂^{•-} scavengers, respectively.

As can be seen from Figure 11a, the addition of *t*-BuOH (10 mL/L) and benzoquinone (10 mg/L) had the more deleterious effects on the photodegradation rate compared to the experiment conducted without scavenger, thus indicating that $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2\cdot^-$ play an important role in the oxidation process of the dye. The inhibiting effects of ammonium oxalate (1 g/L) and potassium dichromate (100 mg/L) were less pronounced, suggesting that the direct oxidation of Orange II by the holes only played a minor role in the degradation mechanism and that photogenerated electrons were efficiently captured by dissolved O_2 molecules. The key role played by $^1\text{O}_2$ in the photodegradation was demonstrated by adding in the reaction medium NaN_3 (1 g/L), a physical quencher of $^1\text{O}_2$ [59], or histidine (1 g/L), both able to react with $^1\text{O}_2$ at high rates (Figure 11b) [60,61]. Results obtained show that the degradation rate was markedly reduced when photocatalytic experiments were conducted in the presence of NaN_3 and completely inhibited when using histidine.

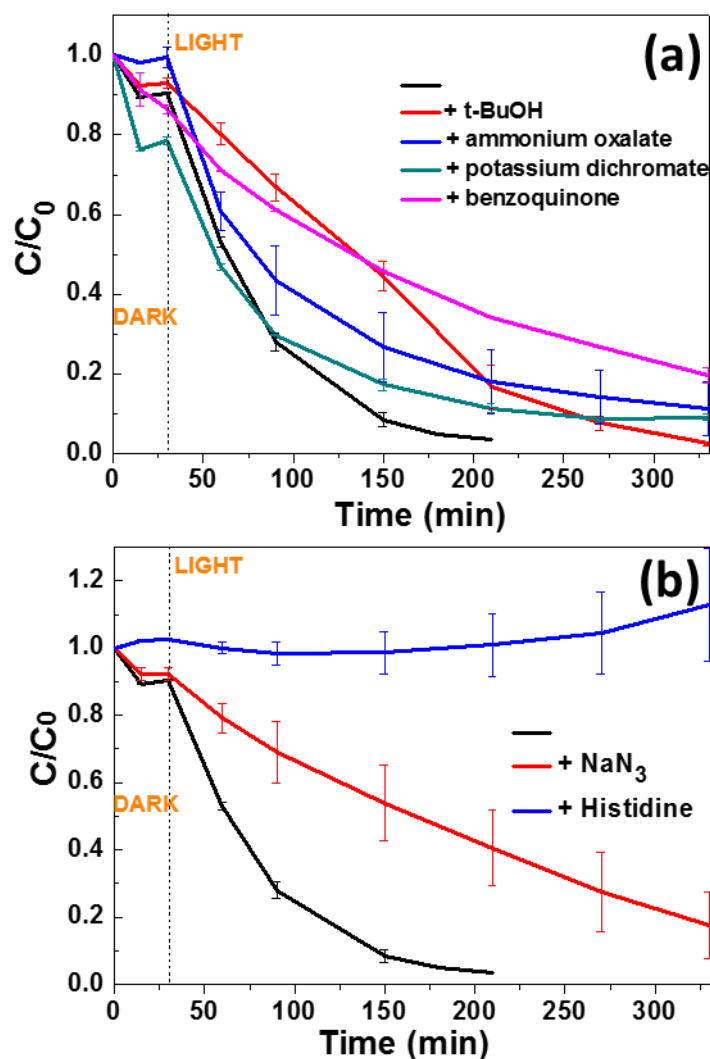


Figure 11 : (a) Influence of $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, electron and hole scavengers and (b) Influence of $^1\text{O}_2$ scavengers on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite. The black line corresponds to the experiment conducted without scavenger.

These experiments confirm that the ZnO/ZCIS composite has an enhanced ability to produce H_2O_2 and $^1\text{O}_2$ compared to ZnO and that $^1\text{O}_2$ plays a key role in the photodegradations mediated by the ZnO/ZCIS composite. Upon simulated solar light irradiation of the ZnO/ZCIS catalyst, electrons are promoted from the VB to the CB of both ZCIS and ZnO materials, although ZCIS QDs are more easily excited by the light source used in this study. Because the CB of ZnO is more positive than that of ZCIS QDs (-0.335 eV and -0.59 eV vs NHE for ZnO and ZCIS, respectively, see Figure 4), the excited electrons in ZCIS QDs are probably quickly transferred to the CB of ZnO due to the electrostatic field at the junction. Meanwhile, the holes in the VB of ZnO are transferred to the VB of ZCIS QDs (Figure 12). These transfers result in an efficient

electron/hole separation and thus in a prolonged lifetime of the charge carriers due to the extended path. The separated electrons and holes can then initiate reduction and oxidation reactions with oxygen and water adsorbed on the catalyst surface leading to an enhanced photocatalytic activity. The positions of the VB and CB of ZnO and ZCIS semiconductors determine the type of ROS produced during the photocatalysis. The redox potentials of $O_2^{\bullet-}/O_2$ and $H_2O/^{\bullet}OH$ couples are -0.16 eV and 2.32 eV vs NHE at pH 7, respectively. To generate $O_2^{\bullet-}$, photogenerated electrons must have a potential less than -0.16 eV while photogenerated holes must have a potential greater than 2.32 eV to produce $^{\bullet}OH$ (Figure 4). These conditions are fulfilled in the ZnO/ZCIS photocatalyst. ZnO and ZCIS materials can both produce $O_2^{\bullet-}$ radicals but only ZnO is able to generate $^{\bullet}OH$. Because the free radical half-time of $O_2^{\bullet-}$ is much higher (up to one microsecond) than that of $^{\bullet}OH$ radicals (one nanosecond) [62,63] and that the ZnO/ZCIS catalyst has a higher ability to generate $O_2^{\bullet-}$ by reduction of O_2 adsorbed at its surface than $^{\bullet}OH$ radicals, we privilege the mechanism depicted in Figure 12 to explain the enhanced photocatalytic activity of ZnO/ZCIS compared to ZnO. Processes like disproportionation of $O_2^{\bullet-}$ ($2 O_2^{\bullet-} + 2 H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$) and protonation of $O_2^{\bullet-}$ into hydroperoxyl $HO_2^{\bullet}$ followed by reduction ($O_2^{\bullet-} + 2 H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$) may account for the high production of H_2O_2 . Because high amounts of $O_2^{\bullet-}$ radicals are formed by the ZnO/ZCIS catalyst, we suppose that 1O_2 is preferentially generated by the oxidation of $O_2^{\bullet-}$ by holes rather than by an energy transfer of the photo-excited catalyst to 3O_2 .

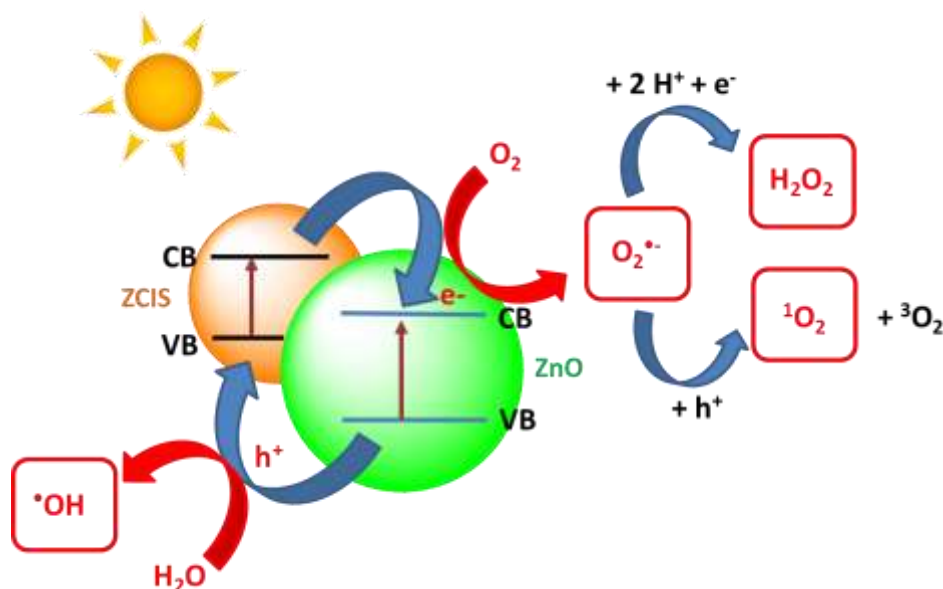


Figure 12 : Schematic illustration of the charge transfer process and of the ROS production in the ZnO/ZCIS photocatalyst.

II.4 Conclusions

In summary, we have successfully prepared ZnO/ZCIS composites via a facile thermal treatment at 400°C for 15 min. Compared to ZnO particles, the ZnO/ZCIS composite prepared with a 40/1 ZnO/ZCIS weight ratio displays enhanced photocatalytic capability for the Orange II dye degradation under simulated solar light irradiation. Photocatalytic mechanism investigations demonstrate that singlet oxygen and hydrogen peroxide play a key role in the degradation of the dye. The improved solar light photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite is achieved by the increased lifetime of charge carrier transfer and by the increased light absorption in the visible region due to the heterojunction built between ZCIS QDs and ZnO. Finally, due to its ease of preparation, low cost, high stability and weak sensitivity to disturbing species like salts, the ZnO/ZCIS photocatalyst exhibits a high potential for practical applications beyond the degradation of organic pollutants like production of new energy sources.

Acknowledgements

This work is supported by the Agence Nationale pour la Recherche (ANR CD2I 2013, project PRUMOS). The authors thank Dr Khalid Ferji (LCPM, Université de Lorraine) for zeta potential measurements.

II.5 References

- [1] M. R. Hofmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69-96.
- [2] X. B. Chen, S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.*, 2007, 7, 2891-2959.
- [3] H. Moussa, E. Girot, K. Mozet, H. Alem, G. Medjahdi, R. Schneider, ZnO rods/reduced graphene oxide composites prepared via a solvothermal reaction for efficient sunlight-driven photocatalysis, *Appl. Cat. B: Environ.*, 2016, 185, 11-21.
- [4] F. Achouri, S. Corbel, L. Balan, K. Mozet, E. Girot, G. Medjahdi, M. Ben Said, A. Ghrabi, R. Schneider, Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis, *Mater. Design*, 2016, 101, 309-316.
- [5] B. Chouchene, T. Ben Chaabane, L. Balan, E. Girot, K. Mozet, G. Medjahdi, R. Schneider, High performance Ce-doped ZnO nanorods for sunlight-driven photocatalysis, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2016, 7, 1338-1349.
- [6] T. S. Teats, D. G. Nocera, Photocatalytic hydrogen production, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9268-9274.
- [7] J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, J. R. Gong, Noble metal-free reduced graphene oxide-Zn_xCd_{1-x}S nanocomposite with enhanced solar photocatalytic H₂-production performance, *Nano Lett.*, 2012, 12, 4584-4589.
- [8] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 7520-7535.
- [9] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5234-5244.
- [10] H. Yang, W. Fan, A. Vaneski, A. S. Sussha, W. Y. Teoh, A. L. Rogach, Heterojunction engineering of CdTe and CdSe quantum dots on TiO₂ nanotube arrays: Intricate effects of size-dependency and interfacial contact on photoconversion efficiencies, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 22, 2821-2829.

- [11] H. Labiadh, T. Ben Chaabane, L. Balan, N. Becheik, S. Corbel, G. Medjahdi, R. Schneider, Preparation of Cu-doped ZnS QDs/TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity, *Appl. Cat. B: Environ.*, 2014, 144, 29-35.
- [12] F. Achouri, S. Corbel, A. Aboulaich, L. Balan, A. Ghrabi, M. Ben Said, R. Schneider, Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures, *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, 75, 1081-1087.
- [13] I. Robel, M. Kuno, P. V. Kamat, Size-dependent electron injection excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 4136-4137.
- [14] W.-T. Sun, Y. Yu, H.-Y. Pan, X.-F. Gao, Q. Chen, L.-M. Peng, CdS quantum dots sensitized TiO₂ nanotube-array photoelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1124-1125.
- [15] J. G. Yu, G. P. Dai, B. B. Huang, Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 16394-16401.
- [16] G.-S. Li, D.-Q. Zhang, J. C. Yu, A new visible-light photocatalyst: CdS quantum dots embedded mesoporous TiO₂, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43, 7079-7085.
- [17] X. Wang, G. Liu, L. Wang, Z.-G. Chen, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, ZnO–CdS@Cd heterostructure for effective photocatalytic hydrogen generation, *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2, 42-46.
- [18] H. Yu, Y. Zhao, C. Zhou, L. Shang, Y. Peng, Y. Cao, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang, Carbon quantum dots/TiO₂ composites for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 3344-3351.
- [19] C. Ratanatawanate, Y. Tao, K. J. Balkus Jr, Photocatalytic activity of PbS quantum dot/TiO₂ nanotube composites, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 10755-10760.
- [20] J. Kolny-Olesiak, H. Weller, Synthesis and application of colloidal CuInS₂ semiconductor nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 12221-12237.
- [21] W. Zhang, X. Zhong, Facile synthesis of ZnS–CuInS₂-alloyed nanocrystals for a color-tunable fluorochrome and photocatalyst, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 4065-4072.

- [22] M. Michalska, A. Aboulaich, G. Medjahdi, R. Mahiou, S. Jurga, R. Schneider, Amine ligands control of the optical properties and the shape of thermally grown core/shell CuInS₂/ZnS quantum dots, *J. Alloys Compds*, 2015, 645, 184-192.
- [23] M. Michalska, A. Florczak, H. Dams-Kozłowska, J. Gapinski, S. Jurga, R. Schneider, Peptide-functionalized ZCIS QDs as fluorescent nanoprobe for targeted HER2-positive breast cancer cells imaging, *Acta Biomater.*, 2016, 35; 293-304.
- [24] S.-Z. Kang, Y.-K. Yang, W. Bu, J. Mu, TiO₂ nanoparticles incorporated with CuInS₂ clusters: preparation and photocatalytic activity for degradation of 4-nitrophenol, *J. Solid State Chem.*, 2009, 182, 2972-2976.
- [25] F. Shen, W. Que, Y. Liao, X. Yin, Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles sensitized by CuInS₂ quantum dots, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 9131-9137.
- [26] R. Liu, Y. Liu, C. Liu, S. Luo, Y. Teng, L. Yang, R. Yang, Q. Cai, Enhanced photoelectrocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by CuInS₂ nanoparticles deposition onto TiO₂ nanotube arrays, *J. Alloys Compds*, 2011, 509, 2434-2440.
- [27] Y. Lin, F. Zhang, D. Pan, H. Li, Y. Lu, Sunlight-driven photodegradation of organic pollutants catalyzed by TiO₂/(ZnS)_x(CuInS₂)_{1-x} nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 8759-8763.
- [28] J. Sun, J. Zhao, Y. Masumoto, Shell-thickness-dependent photoinduced electron transfer from CuInS₂/ZnS quantum dots to TiO₂ films, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102, 053119.
- [29] X. Liu, Y. Tang, S. Luo, Y. Wang, X. Zhang, Y. Chen, C. Liu, Reduced graphene oxide and CuInS₂ co-decorated TiO₂ nanotube arrays for efficient removal of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2013, 262, 22-27.
- [30] T. Li, X. Li, Q. Zhao, Y. Shi, W. Teng, Fabrication of n-type CuInS₂ modified TiO₂ nanotube arrays heterostructure photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic properties, *Appl. Cat. B : Environ.*, 2014, 156-157, 362-370.
- [31] C. Li, Z. Xi, W. Fang, M. Xing, J. Zhang, Enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of CuInS₂ loaded TiO₂ under solar light irradiation, *J. Solid State Chem.*, 2015, 226, 94-100.

- [32] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer, Study of CuInS₂/ZnS/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS buffer layers from acidic solutions, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92, 302-306.
- [33] K.-T. Kuo, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, C.-C. Lin, Core-shell CuInS₂/ZnS quantum dots assembled on short ZnO nanowires with enhanced photo-conversion efficiency, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 6780-6788.
- [34] F. Shen, W. Que, Y. He, Y. Yuan, X. Yin, G. Wang, Enhanced photocatalytic activity of ZnO microspheres via hybridization with CuInSe₂ and CuInS₂ nanocrystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4, 4087-4092.
- [35] Y. Li, Z. Liu, Y. Wang, Z. Liu, J. Han, J. Ya, ZnO/CuInS₂ core/shell heterojunction nanoarray for photoelectrochemical water splitting, *International J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 15029-15037.
- [36] D. Scheunemann, S. Wilken, J. Parisi, H. Borchert, Towards depleted heterojunction solar cells with CuInS₂ and ZnO nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103, 133902.
- [37] H. Fakhri, A. R. Mahjoub, A. H. Chesme Khavar, Synthesis and characterization of ZnO/CuInS₂ nanocomposite and investigation of their photocatalytic properties under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 318, 65-73.
- [38] Y.-X. Yu, W.-X. Ouyang, Z.-T. Liao, B.-B. Du, W. -D. Zhang, Construction of ZnO/ZnS/CdS/CuInS₂ Core-Shell Nanowire Arrays via Ion Exchange: p-n Junction Photoanode with Enhanced Photoelectrochemical Activity under Visible Light, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 8467-8474.
- [39] Y. Tang, J.-H. Yun, L. Wang, R. Amal, Y. H. Ng, Complete surface coverage of ZnO nanorod arrays by pulsed electrodeposited CuInS₂ for visible light energy conversion, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 7127-7130.
- [40] D. Scheunemann, S. Wilken, J. Parisi, H. Borchert, Investigation of the spatially dependent charge collection probability in CuInS₂/ZnO colloidal nanocrystal solar cells, *ACS Photonics*, 2015, 2, 864-875.
- [41] D. Scheunemann, S. Wilken, J. Parisi, H. Borchert, Charge carrier loss mechanisms in CuInS₂/ZnO nanocrystal solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 16258-16265.

- [42] H. Moussa, C. Merlin, C. Dezanet, L. Balan, G. Medjahdi, M. Ben-Attia, R. Schneider, Trace amounts of Cu²⁺ ions influence ROS production and cytotoxicity of ZnO quantum dots, *J. Hazard. Mater.*, 2016, 304, 532-542.
- [43] P. H. Chuang, C. C. Lin, R.-S. Liu, Emission-tunable CuInS₂/ZnS quantum dots: structure, optical properties, and application in white light-emitting diodes with high color rendering index, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 15379-15387
- [44] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, 2000, 85, 543-556.
- [45] M. C. Long, W. M. Cai, J. Cai, B. X. Zhou, X. Y. Chai, Y. H. Wu, Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 20211-20216.
- [46] X. Zhu, S. R. Castleberry, M. A. Nanny, E. C. Butler, Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 3784-3791.
- [47] A.-G. Rincon, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection. *Appl. Cat. B: Environ.*, 2004, 51, 283-302.
- [48] H. Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 108, 37-44.
- [49] M. I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Cat. B: Environ.*, 1999, 23, 89-114.
- [50] Y. Nosaka, T. Daimon, A. Y. Nosaka, Y. Murakami, Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 2917-2918.
- [51] A. Janczyk, E. Krakowska, G. Stochel, W. Macyk, Singlet oxygen photogeneration at surface modified titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 15574-15575.

- [52] T. Daimon, Y. Nosaka, Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 4420-4424.
- [53] T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts, *Appl. Cat. A: Gen.*, 2008, 340, 169-175.
- [54] J. A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchala, A. Sienkiewicz, L. Forro, J. Kiwi, C. Pulgarin, Abatement of organics and Escherichia coli by N, S co-doped TiO₂ under UV and visible light. Implications of the formation of singlet oxygen (¹O₂) under visible light, *Appl. Cat. B: Environ.*, 2009, 88, 398-406.
- [55] D. Zhang, R. Qiu, L. Song, B. Eric, Y. Mo, X. Huang, Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 163, 843-847.
- [56] C. Flors, M. J. Fryer, J. Waring, B. Reeder, U. Bechtold, P. M. Mullineaux, S. Nonell, M. T. Wilson, N. R. Baker, Imaging the production of singlet oxygen in vivo using a new fluorescent sensor, Singlet Oxygen Sensor Green, *J. Exp. Bot.*, 2006, 57, 1725-1734.
- [57] A. Gollmer, J. Arnbjerg, F. H. Blaikie, B. W. Pedersen, T. Breitenbach, K. Daasberg, M. Glasius, P. R. Ogilby, Singlet Oxygen Sensor Green: photochemical behavior in solution and in a mammalian cell, *Photochem. Photobiol.*, 2001, 87, 671-679.
- [58] R. W. Redmond, J. N. Gamlin, A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules, *Photochem. Photobiol.*, 1999, 70, 391-475.
- [59] M. Bancirova, Sodium azide as a specific quencher of singlet oxygen during chemiluminescent detection by luminol and *Cypridina* luciferin analogues, *Luminescence*, 2011, 26, 685-688.
- [60] S. Miskoski, N. A. Garcia, Influence of the peptide bond on the singlet molecular oxygen-mediated (O₂[g]) photooxidation of histidine and methionine dipeptides. A kinetic study, *Photochem. Photobiol.*, 1993, 57, 447-452.

- [61] A. Telfer, S. M. Bishop, A. Phillips, J. Barber, Isolated photosynthetic reaction center of photosystem II as a sensitizer for the formation of singlet oxygen. Detection and quantum yield determination using a chemical trapping technique., J. Biol. Chem., 1994, 269, 13244-13253.
- [62] K.-i. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, A. Fujishima, Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO₂ films in air, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 2117-2120.
- [63] K. Naito, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, Real-time single-molecule imaging of the spatial and temporal distribution of reactive oxygen species with fluorescent probes: application to TiO₂ photocatalysts, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 1048

II.6 Supporting Information

Supporting Information contains UV-visible absorption, PL emission and diffuse reflectance spectra, Tauc plots, EDS analysis, XPS spectra, plots of $\ln(C_0/C)$, a XRD pattern and a SEM image of the reused catalyst and the photocatalytic experiments in air-equilibrated and N_2 -purged aqueous solutions.

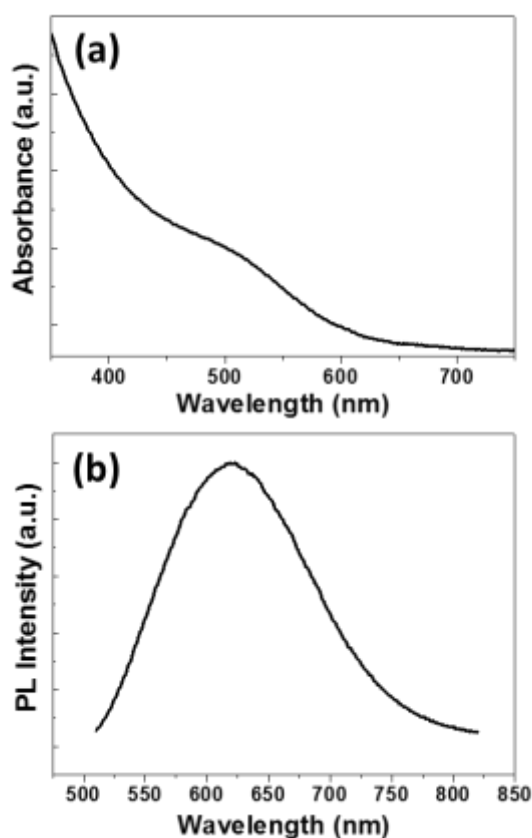


Figure 13 (S1) : (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZCIS QDs ($\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm).

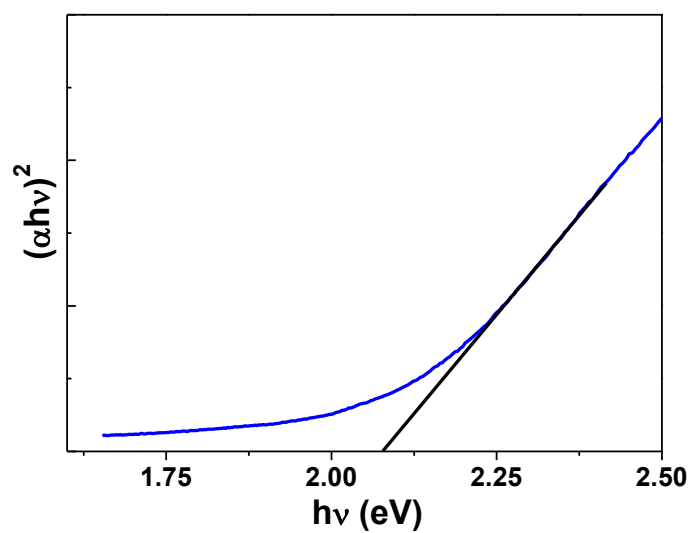


Figure 14 (S2) : Tauc plot of ZCIS QDs.

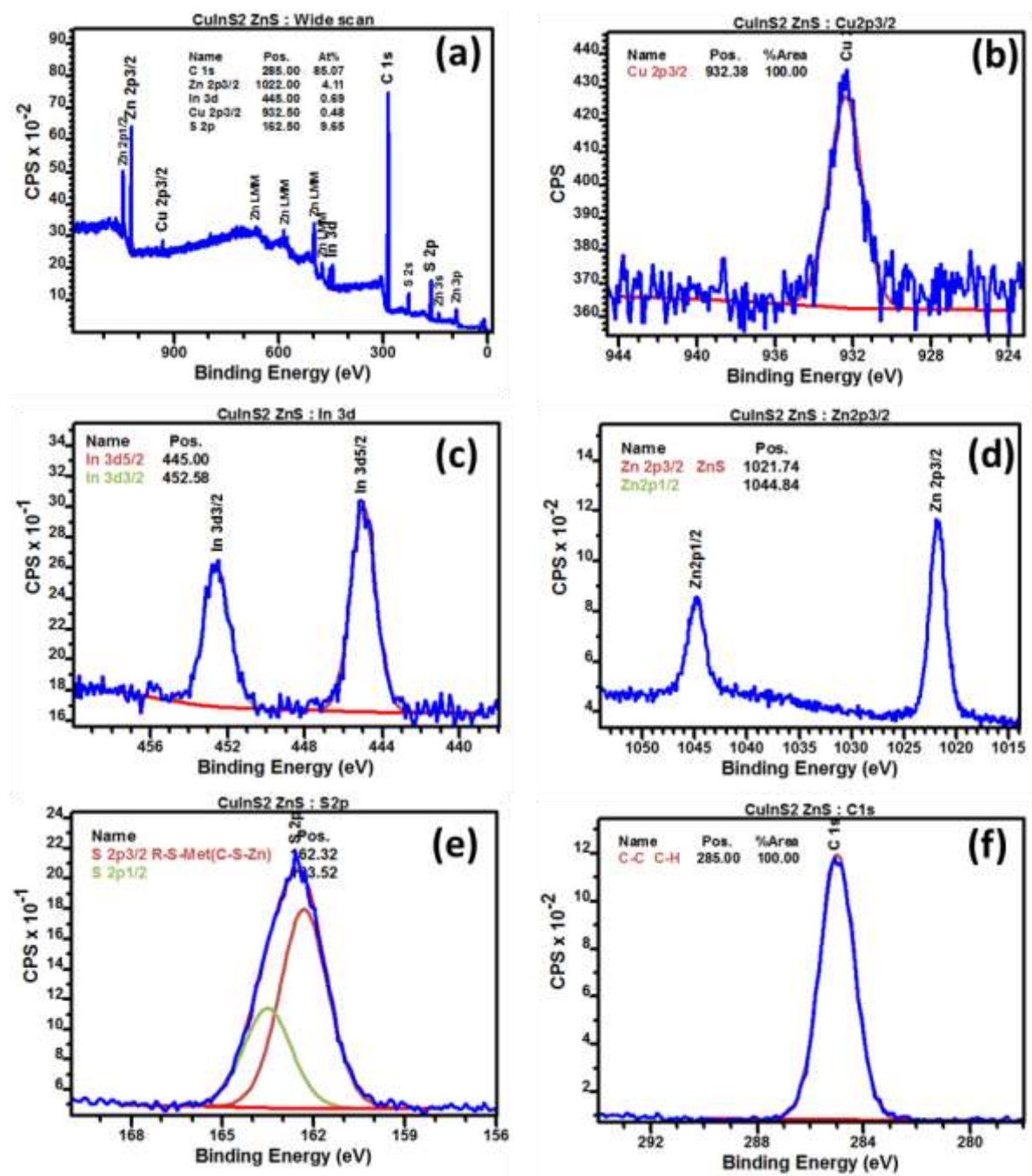


Figure 15 (S3) : Survey (a), Cu 3d (b), In 3d (c), Zn 2p (d), S 2p (e) and C 1s (f) XPS spectra of DDT-capped ZCIS QDs.

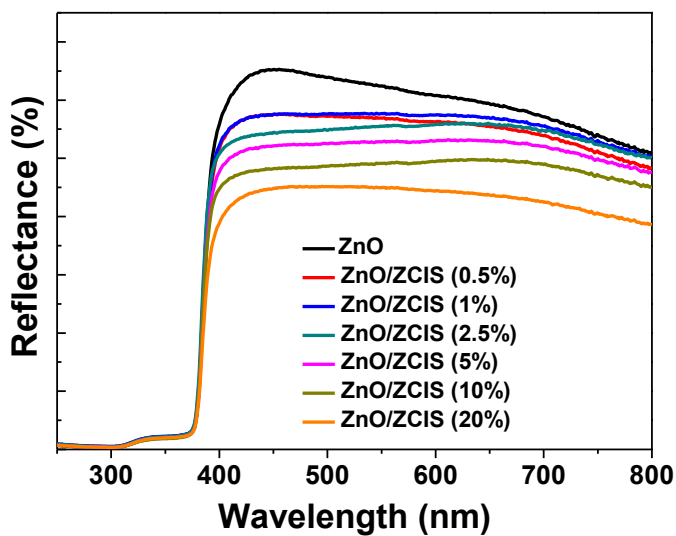


Figure 16 (S4) : UV-visible diffuse reflectance spectra of ZnO and ZnO/ZCIS composites when varying the ZCIS loading from 0 to 20% (ZnO/ZCIS composites were prepared by heating ZnO particles and ZCIS QDs at 400°C for 15 min).

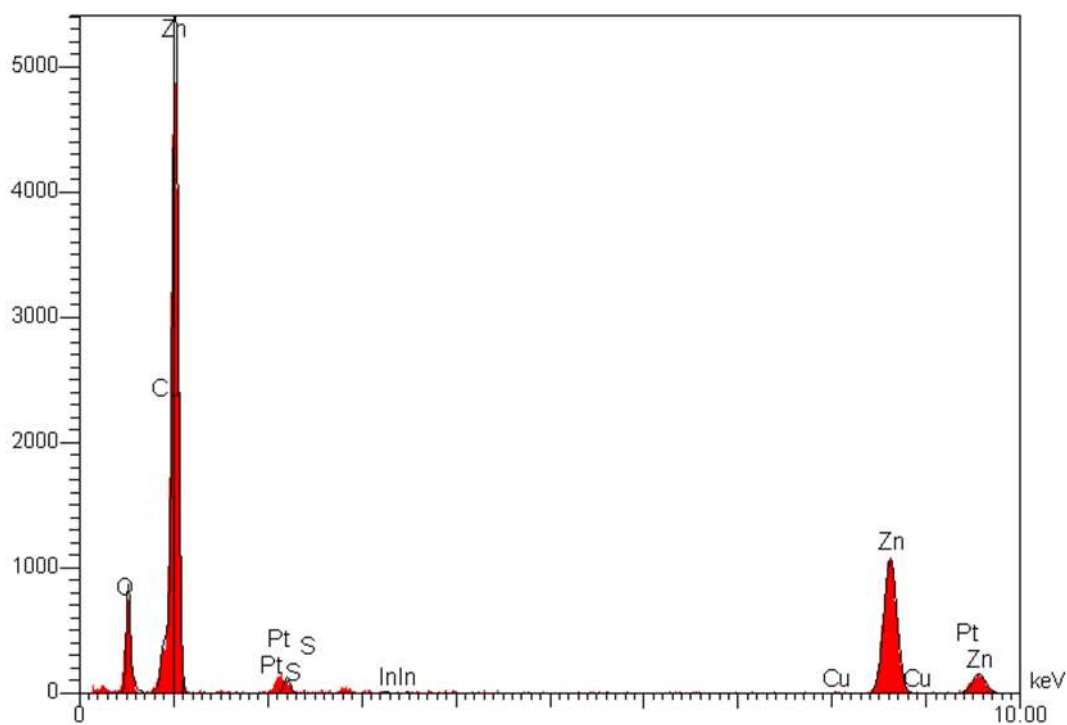


Figure 17 (S5) : Typical EDS analysis of the ZnO/ZCIS photocatalyst.

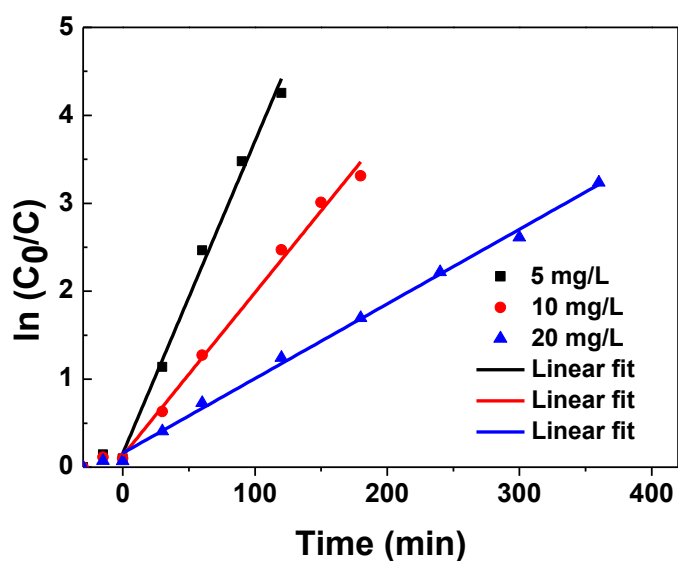


Figure 18 (S6) : Plots of $\ln(C_0/C)$ of Orange II versus reaction time when varying the dye concentration (5, 10 or 20 mg/L).

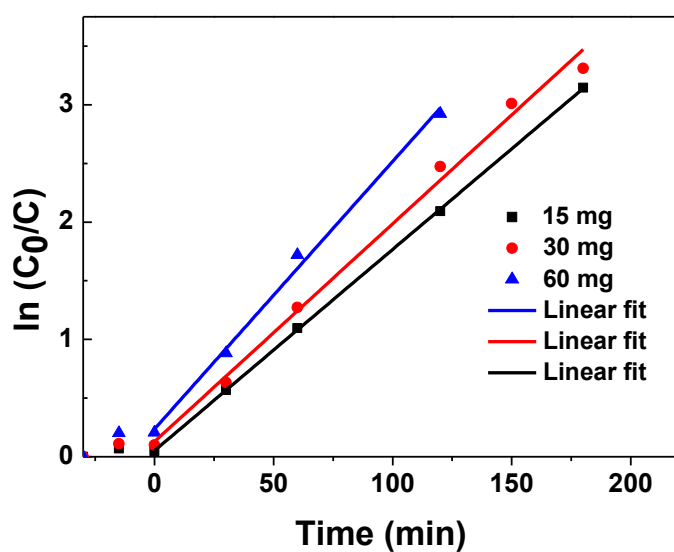


Figure 19 (S7) : Plots of $\ln(C_0/C)$ of Orange II versus reaction time when varying the amount of catalyst (15, 30 or 60 mg of ZnO/ZCIS and concentration of Orange II = 10 mg/L).

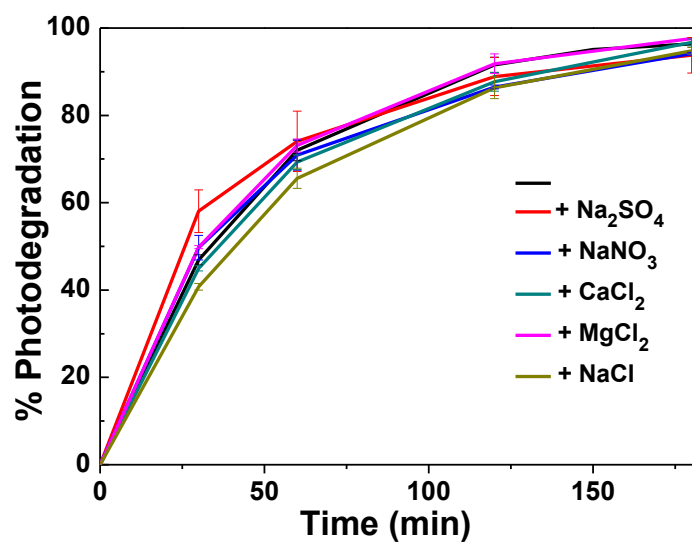


Figure 20 (S8) : Influence of Na_2SO_4 , NaNO_3 , CaCl_2 , MgCl_2 and NaCl (used at a 10 mM concentration) on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite.

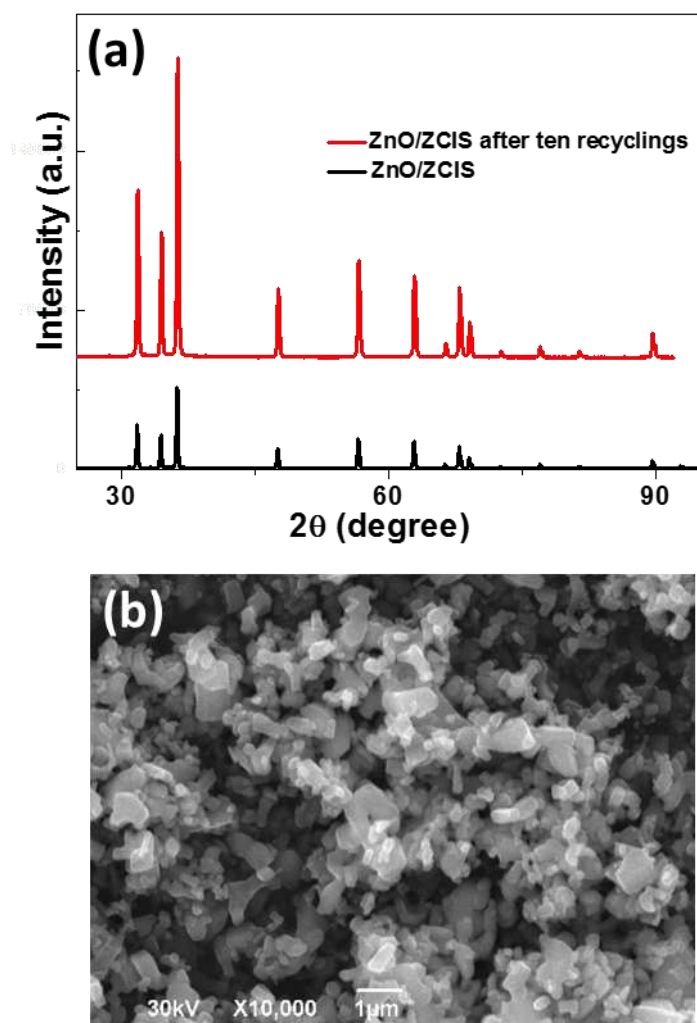


Figure 21 (S9) : (a) XRD patterns of the ZnO/ZCIS photocatalyst after synthesis (black line) and after ten reuses (red line) and (b) SEM image of the photocatalyst after ten reuses.

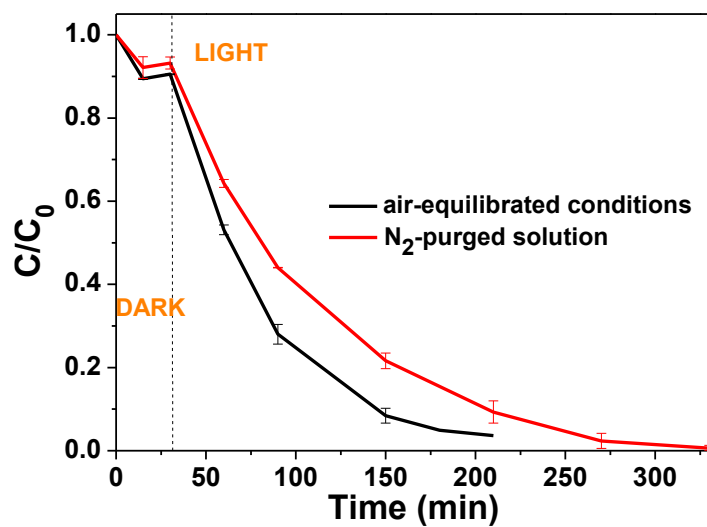


Figure 22 (S10) : Photocatalytic degradation of Orange II in air-equilibrated and N_2 -purged aqueous solutions before photocatalysis.

Chapitre III : Polluants persistants

L'eau est une ressource essentielle à la vie sur Terre. Son volume représente 1,4 milliards de km³, cependant 97,2% de cette eau est salée. Les 2,8% restants sont de l'eau douce, la grande majorité se situant dans les glaciers ou les nappes phréatiques trop profondes. Elle est donc en grande partie inaccessible et seul 0,02% de cette eau se trouve au niveau des lacs d'eau douce et des fleuves. L'eau est donc une ressource rare et la garder salubre est un enjeu majeur pour notre société.

Depuis de nombreuses années, la pollution, réel problème de santé publique, est de plus en plus présente au cœur des discussions gouvernementales. Grâce aux efforts entrepris au fil des années, la pollution (de l'air, de l'eau ou des sols) tend vers une diminution progressive [1].

De plus, l'eau est un vecteur pathologique car elle véhicule un nombre important de maladies plus ou moins meurtrières. Chaque année, les maladies infectieuses liées à l'ingestion d'eau sont responsables de 3,2 millions de décès, ce qui en fait la plus grande cause de mortalité dans le monde. Ces maladies infectieuses sont directement imputables à la qualité de l'eau [2].

III.1 Dans les effluents aqueux

Le terme effluent aqueux désigne généralement les eaux urbaines ou industrielles (polluées ou non) rejetées dans le circuit des eaux usées. Dans ce manuscrit, seule la pollution des effluents aqueux sera traitée.

III.1.1 Différentes sources et types de pollution de l'eau

Il existe différentes sources de pollution de l'eau [3] (Figure 1) en fonction de son usage :

- la pollution industrielle : les rejets dépendent des produits fabriqués. Cependant, les plus présents sont des molécules organiques, des sels, des hydrocarbures, des métaux ou encore des produits chimiques divers.
- la pollution domestique : des excréments, des détergents, des médicaments mais également des biocides.
- la pollution agricole : le plus souvent ce sont des engrais ou pesticides qui sont rejetés.



Figure 1 : Illustration des différentes sources de pollution (google image).

Nous pouvons distinguer plusieurs types de pollution de l'eau : la pollution physique, chimique et biologique.

- La pollution physique : elle cause un changement d'apparence de l'eau : sa turbidité, sa couleur ou son odeur. Par exemple, l'eau devient trouble quand des sédiments s'y retrouvent en suspension [4].
- La pollution chimique : elle correspond à l'apparition dans l'eau de différentes espèces chimiques, telles que des sels, des pesticides, des métaux ou encore des médicaments [5].
- La pollution biologique : cette dernière est causée par l'apparition d'espèces vivantes dans l'eau dont notamment des virus, des parasites ou encore des bactéries [6].
- Dans de rares cas, il peut également y avoir une pollution radiologique qui correspond à la contamination de l'eau par des espèces radioactives.

L'activité agricole implique l'utilisation de substances chimiques qui peuvent avoir un effet à faible dose sur l'environnement et les eaux, notamment après utilisation des produits phytosanitaires pour la protection des cultures. La pollution engendrée par ces micropolluants d'origine agricole peut être qualifiée de ponctuelle ou diffuse.

La lutte contre les pollutions agricoles est un enjeu à la fois environnemental et de santé publique. En France, près de 3000 captages d'eau potable ont été identifiés comme étant sensibles aux pollutions diffuses [7].

III.1.2 Moyens actuels de traitement

Les procédés dit « classiques » qui permettent la dépollution des eaux sont regroupés selon plusieurs catégories :

- les techniques physiques comme la filtration ou la décantation,
- les techniques chimiques comme la complexation ou la précipitation,
- les techniques biologiques avec l'utilisation de microorganismes.

Certains procédés malgré leur faible utilisation restent étudiés à l'heure actuelle pour la dégradation des polluants dans les effluents aqueux. C'est le cas des procédés d'oxydation avancée (POA) (Figure 2) [8]. Parmi ces techniques, nous retrouvons les procédés Fenton, photo-Fenton, la photolyse du peroxyde d'hydrogène, la peroxonation, la photolyse de l'ozone ou encore la photocatalyse. Le but de ces techniques est de générer des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) pour permettre la dégradation de nombreuses espèces polluantes. En effet, les radicaux hydroxyles possèdent un pouvoir oxydant supérieur au chlore, à l'oxygène ou encore à l'ozone (O_3) [9].

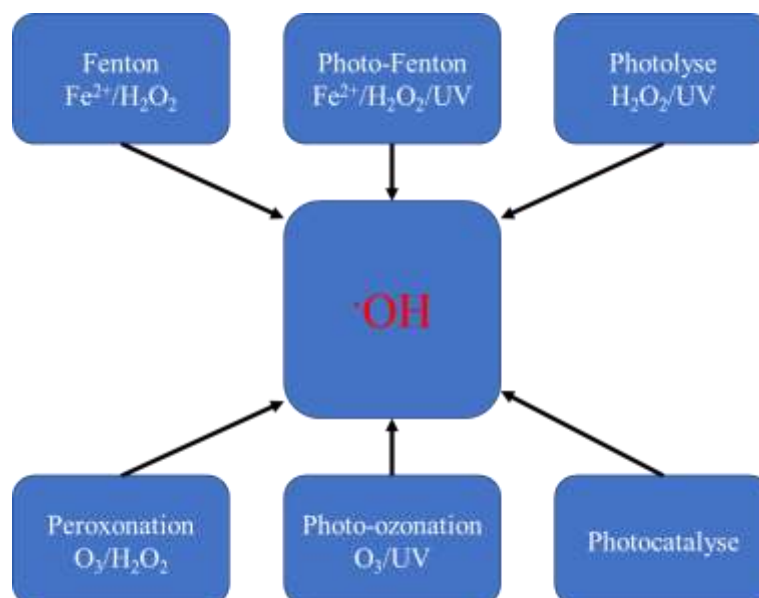
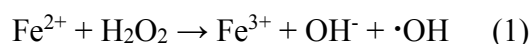


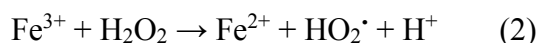
Figure 2 : Procédés d'oxydation avancée de dépollution.

III.1.2.1 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Ce procédé a été développé à la fin du 19^{ème} siècle par Fenton [10] pour l'oxydation de l'acide tartrique. Cette technique permet la génération de radicaux hydroxyles à l'aide de Fe^{2+} et de H_2O_2 par la réaction d'oxydo-réduction (1) :



L'ion Fe^{2+} peut se régénérer par la réaction (2) :



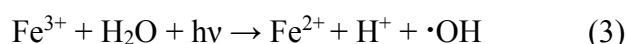
Le procédé Fenton doit, afin d'être dans une situation optimale, s'effectuer dans une zone de pH acide allant de 2,0 à 4,0. La valeur optimale se situant à 2,7 - 2,8 [11]. Ceci nécessite un contrôle constant du pH ce qui limite les applications à grande échelle de ce procédé.

III.1.2.2 Procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

La création de radicaux $\cdot\text{OH}$ s'effectue selon la réaction (1) du procédé Fenton.



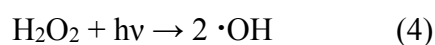
Par rapport au procédé Fenton, ce procédé génère plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ et stimule également la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} (3) :



Nous avons donc, non seulement une accélération de la réduction du Fe^{3+} mais également l'avantage de ne pas utiliser H_2O_2 présent dans le milieu lors de la régénération de Fe^{2+} [12] ; H_2O_2 est ainsi entièrement disponible pour la réaction (1) du procédé Fenton.

III.1.2.3 Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Lors d'une irradiation à une longueur d'onde inférieure à 365 nm, une coupure de la liaison O-O dans la molécule de H_2O_2 est provoquée. Ceci permet de générer des radicaux $\cdot\text{OH}$ par la réaction (4) :

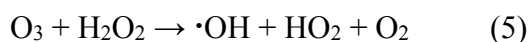


Cette réaction présente un avantage majeur : elle génère deux radicaux contre un pour les réactions Fenton. La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont

le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique où l'anion hydroperoxyde présente une plus grande absorption de la radiation UV [13].

III.1.2.4 Peroxonation (O_3/H_2O_2)

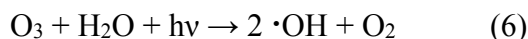
La peroxonation entraîne la génération des radicaux hydroxyle à partir de l'ozone O_3 et de H_2O_2 par la réaction (5) :



Cette réaction dépend du pH [14]. Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale pour un pH voisin de 7,7. L'inconvénient majeur de cette réaction provient de la faible solubilité de O_3 dans l'eau cependant le peroxyde d'hydrogène facilite sa décomposition dans l'eau.

III.1.2.5 Photolyse de l'ozone (O_3/UV)

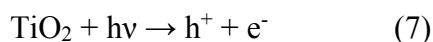
En solution aqueuse, l'ozone absorbe des rayonnements UV avec un maximum à 253 nm [8], la réaction de photolyse permettant d'obtenir des radicaux $\cdot OH$ est la suivante (6) :



Cette réaction souffre du même inconvénient que la peroxonation (5), à savoir que l'ozone est très faiblement soluble dans l'eau.

III.1.2.6 Photocatalyse

La photocatalyse (voir chapitre I) est une technique qui permet la création d'espèces réactives par l'intermédiaire de l'excitation d'un semiconducteur. Prenons l'exemple de TiO_2 :



Cette technique est de plus en plus utilisée grâce à la bonne production d'EROs et d'autres facteurs expliqués dans le chapitre I de ce manuscrit.

III.1.3 Polluants persistants

Pour qu'un polluant soit défini comme persistant, il doit satisfaire plusieurs caractéristiques (Figure 3). Les polluants persistants sont difficilement (bio)dégradables, ont une certaine mobilité et sont toxiques [15].

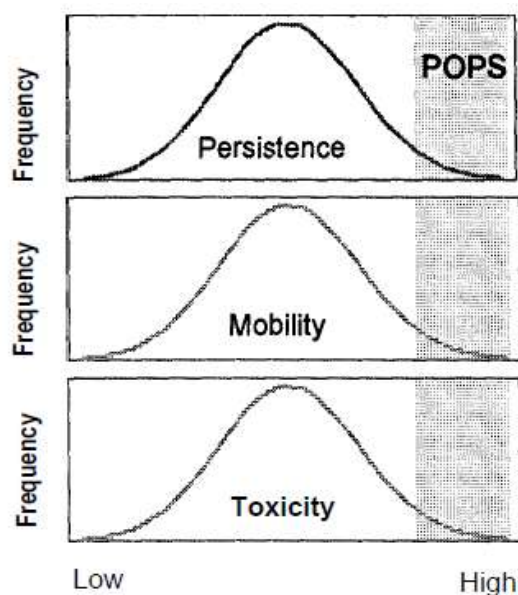


Figure 3 : Illustration montrant les propriétés nécessaires pour qu'une substance soit un polluant organique persistant (POP) [15].

Parmi les polluants les plus présents dans les effluents aqueux, nous retrouvons principalement des engrais, des pesticides, des hydrocarbures, des colorants, des détergents, ou encore des substances pharmaceutiques.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) peuvent être retrouvés en quantités différentes dans l'eau selon le lieu. En effet, ils sont le plus souvent relargués dans l'eau par les industries chimiques ou pétrolières. Ainsi, si l'on se situe à proximité d'une zone industrielle, la concentration en HAPs dans l'eau sera augmentée considérablement [16].

Manoli *et al.* [17] déplorent que certains de ces HAPs, classés cancérigènes par l'International Agency for Research on Cancer (IARC) et par l'US Environmental Protection Agency (US EPA) soient retrouvés en quantité importante (jusqu'à 64 ng/L) dans certaines eaux potables. D'après Fernandes *et al.* [16], les concentrations en HAPs varient fortement dans certaines zones de la Seine : elles peuvent passer de 2 ng/L à plus de 600 ng/L pour une zone fortement industrialisée.

La pollution par les engrais, les pesticides ou les insecticides est plutôt d'origine agricole. Ces polluants s'infiltrant dans les sols jusqu'à atteindre les nappes phréatiques. Les pesticides sont classés dans la catégorie « probablement cancérigène pour l'être humain » selon l'IARC. Ils peuvent causer des dommages au système nerveux, provoquer des troubles de la reproduction ou encore causer un dysfonctionnement du système immunitaire [18]. Golfopoulos *et al.* [19] ont détecté des composés tels que le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) ou encore l'hexachlorobenzène dans certains effluents aqueux. Ils ont montré que pour des composés comme l'hexachlorocyclohexane ou encore l'aldrine, les valeurs de concentration étaient supérieures à celles fixées par l'Union Européenne (respectivement 0,03 et 0,01 µg/L) par la directive 76/464/EEC.

Les pays européens font partie des plus grands consommateurs de médicaments au monde. Ces produits n'étant pas totalement assimilés par le corps humain, ils se retrouvent dans les stations de traitements des eaux où ils ne sont que partiellement dégradés [20,21]. Le problème posé par ces substances médicamenteuses non dégradées concerne la santé de l'être humain. En effet, dans une certaine mesure, les antibiotiques peuvent rendre les bactéries résistantes au traitement et donc les maladies d'origines bactériennes deviennent difficilement soignables [22]. De nombreuses études montrent que certaines substances pharmaceutiques sont retrouvées en grandes quantités dans les effluents des stations de traitements [23], parfois à des concentrations supérieures à 1 µg/L.

Ternes [24] a étudié la concentration de plusieurs molécules dans différents effluents aqueux. Il a obtenu pour certains anti-inflammatoires non stéroïdiens comme l'ibuprofène, une valeur maximale de 0,53 µg/L, ou encore 1,2 µg/L pour le diclofénac. Il retrouve également certaines substances hypolipémiantes (substances capables de faire baisser une hyperlipidémie) dont le bézafibrate à une concentration de 3,1 µg/L, ou encore certains β-bloquants comme le métoprolol à une concentration de 2,2 µg/L.

Cette étude illustre bien la nécessité d'améliorer les méthodes actuelles de traitement des eaux usées notamment par l'utilisation des techniques d'oxydation avancée.

III.2 Cas particulier des effluents hospitaliers et de l’Ifosfamide

III.2.1 Les effluents hospitaliers

Les effluents hospitaliers diffèrent peu des effluents des villes, exceptés pour les déchets pharmaceutiques. En effet, ils contiennent plus de substances médicamenteuses que les autres effluents [25,26].

Les soins prodigués dans les centres hospitaliers nécessitent de nombreux médicaments, souvent de types différents en fonction de la pathologie du patient. Quand un patient se voit administrer un médicament, il existe plusieurs devenir de la molécule active :

- elle est assimilée entièrement et après action enzymatique, la molécule excrétée est inactive,
- elle est assimilée entièrement et après action enzymatique, la molécule modifiée qui sera excrétée reste active,
- elle n’est pas entièrement assimilée et la partie non métabolisée mais active sera excrétée.

La molécule, excrétée dans les urines et les selles, se retrouve donc dans le système des eaux usées des hôpitaux. L’assimilation de la substance active dépend de différents facteurs, tels que le médicament en lui-même ou le patient (genre, origine, pathologie). Parmi les substances actives rejetées dans ces effluents, de nombreuses classes pharmaceutiques sont représentées : des substances hypolipémiantes, des anti-inflammatoires, des hormones, des anti-cancéreux, des anti-épileptiques et bien d’autres. Le tableau 1 regroupe une liste non exhaustive des différentes molécules relarguées dans les effluents hospitaliers [27].

Tableau 1 : Liste de différents principes actifs relargués dans les effluents hospitaliers [27].

	Classe thérapeutique	Composés
A	Analgésiques, Anti-inflammatoires	Acétaminophène, codéine, diclofénac, ibuprofène, indométacine, kétoprofène, acide méfénamique, naproxène, phénazone, phénylbutazone, propyphénazone, acide salicylique
B	Antibiotiques	Azythromycine, chloramphénicol, chlortétracycline, ciprofloxacine, clarithromycine, danofloxacine, doxycycline, énoxacine, enrofloxacine, érythromycine, josamycine, métronidazole, nifuroxazide, norfloxacine, ofloxacine, oxytétracycline, roxithromycine, spiramycine, sulfadiazine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole, tétracycline, tilmicosine, timéthoprine, tylosine A
C	Antidiabétiques	Glibenclamide
D	Antihypertenseur	Enalapril, hydrochlorothiazide, lisinopril
E	Barbituriques	Butalbital, pentobarbital de sodium, phénobarbital
F	Bêta-agonistes	Clembutérol, salbutamol
G	Bêta-bloquants	Aténolol, bétaxolol, carazolol, métoprolol, nadolol, pindolol, propanolol, satolol, timolol
H	Diurétiques	Furosémide
I	Régulateurs du métabolisme des lipides	Atorvastatine, bézafibrate, acide clofibrique, fénofibrate, gemfibrozil, simvastatine, pravastatine
J	Médicaments psychotiques	Carbamazépine, diazépam, fluoxétine, lorazépam, paoxétine
K	Antagonistes de récepteurs	Cimétidine, famotidine, loratadine, anitidine
L	Antinéoplasique	Tamoxifène

Une étude menée par Avbersek *et al.* [28] a montré que dans certains effluents hospitaliers, l'hormone estriol (estrogène, hormone femelle) est retrouvée en quantité importante. Ils ont pu quantifier sa présence à un maximum de 385,5 ng/L. Or une autre étude de Raloff [29] met en évidence l'effet de cette hormone sur certains poissons : à une concentration de 20 ng/L, elle pourrait altérer les caractéristiques sexuelles des poissons mâles. De nombreuses autres substances sont aussi retrouvées dans ces eaux usées.

Une autre étude dirigée par Brown *et al.* [30] montre que les effluents de certains hôpitaux contiennent des concentrations en antibiotiques allant de 300 ng/L à 35,5 µg/L pour le Lincomycine et l'Ofloxacine respectivement.

Une préoccupation majeure des hôpitaux en termes de sécurité et de coût concerne leur consommation en eau. Elle peut aller de 200 L/lit/jour à 1200 L/lit/jour en fonction de la taille de l'hôpital (Figure 4) [31]. Ce très grand volume d'eau rend le traitement des effluents compliqué.

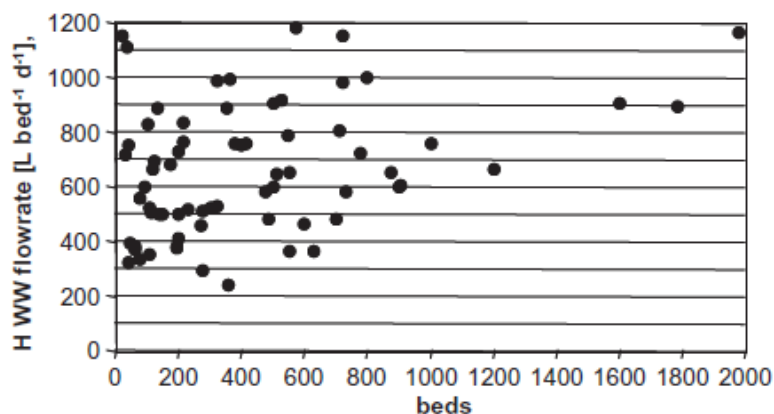


Figure 4 : Nombre de litres d'eau consommés par des hôpitaux en fonction de leur nombre de lit [31].

Certaines études montrent que les effluents hospitaliers sont dirigés vers des stations d'épuration avant de se retrouver rejetés dans l'environnement. Après ces traitements, certains médicaments sont en partie ou pas du tout éliminés [32].

Parmi les techniques de traitement, l'adsorption sur du charbon actif est efficace mais nécessite un traitement de matériaux adsorbant afin d'éliminer le composé qui serait adsorbé à sa surface [33,34]. Les procédés d'oxydation avancée sont efficaces pour le traitement de ces différentes molécules [35], mais ce type de techniques reste coûteux [36].

III.2.2 L'Ifosfamide

L'Ifosfamide est un agent alkylant utilisé en médecine pour le traitement de certains cancers comme le cancer du sein ou encore celui des testicules [37]. Cependant, par son action d'agent alkylant, il peut être cancérigène et tératogène. Ce composé chimique possède la formule développée suivante : $C_7H_{15}Cl_2N_2O_2P$ et une masse molaire de $M = 261,1$ g/mol. Sa structure est représentée sur la figure 5.

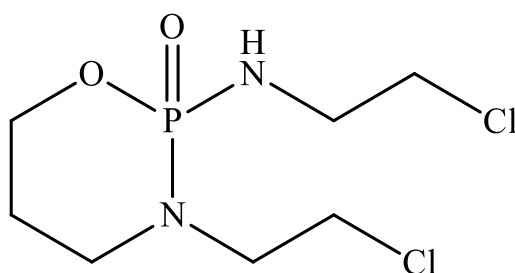


Figure 5 : Structure de l'Ifosfamide.

La dose totale d'Ifosfamide ingérée au cours d'un traitement peut atteindre 60 g/m² de surface du corps [38], cela correspond à $10,5$ g pour un patient pesant 70 kg [39]. Il n'est cependant pas assimilé complètement par le corps humain et se retrouve donc excrété à hauteur de 14 à 53% [40]. Un pic d'excrétion de l'Ifosfamide est observé dans les urines, à une concentration de $50,6$ mg/L, 2 heures après l'administration de 2 g d'Ifosfamide par intraveineuse [41]. On retrouve donc naturellement ce composé en quantité importante dans le réseau des eaux usées des hôpitaux.

Les chercheurs ont étudié la concentration en Ifosfamide dans différents effluents hospitaliers. C'est le cas de Česen *et al.* [42] qui ont détecté une concentration maximale à $6,8$ µg/L. Ils observent cependant une bonne dégradation de cette molécule avec une association UV/O₃/H₂O₂. En effet, ces auteurs dégradent 95% de l'Ifosfamide en 120 minutes de traitement avec une concentration en H₂O₂ de 5 g/L.

Kümmerer *et al.* [43] trouvent, quant à eux, une concentration maximale en Ifosfamide dans les effluents hospitaliers de $1,914$ µg/L. Ils ont effectué des simulations dans les stations de traitement avec des tests d'adsorption de l'Ifosfamide par la boue utilisée en station d'épuration, l'adsorption n'est pas significative ($< 3\%$).

Dans une étude menée par Lin *et al.* [44], la dégradation de l’Ifosfamide par l’ozone a été étudiée. Ils ont obtenu de bons résultats pour la dégradation de ce composé. A pH = 11, l’ozone possède une meilleure solubilité dans l’eau, les résultats pour la dégradation de ce composé sont donc meilleurs. Pour dégrader la molécule à des concentrations de 5 mg/L et 20 mg/L, il leur faut respectivement 3 min et 10 min. Cependant, à pH ≤ 9, il faut plus de 30 min pour dégrader l’Ifosfamide.

Dans une autre étude de Wols *et al.* [45], les auteurs ont montré que sous irradiation UV, l’Ifosfamide ne se dégrade pas (pas de photolyse). Cependant, le couplage entre une irradiation UV et H₂O₂ permet la dégradation de l’Ifosfamide. Avec une concentration en H₂O₂ de 10 mg/L, il faut appliquer une irradiation plus importante que pour d’autres substances médicamenteuses : une puissance d’environ 480 mJ/cm² est nécessaire pour la dégradation de l’Ifosfamide alors que pour le Kétoprofène, 80 mJ/cm² suffisent. Les mêmes auteurs montrent que parmi les 40 substances pharmaceutiques testées, l’Ifosfamide fait partie des trois molécules les plus difficiles à dégrader.

Les recherches menées par Franquet-Griell *et al.* [46] ont donné les mêmes résultats : parmi les 16 substances cytostatiques, l’Ifosfamide faisait partie des plus persistantes (Figure 6).

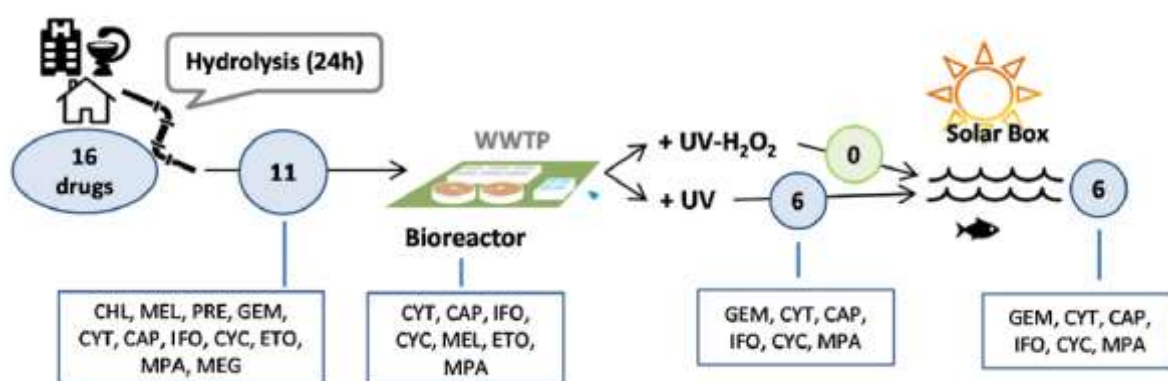


Figure 6 : Illustration montrant les différentes molécules étudiées ainsi que les molécules restantes après chaque test (Ifosfamide = IFO) [46].

En effet, le test d’hydrolyse de 24 heures n’a eu aucun effet. Le test de biodégradation, réalisé par la suite, a permis d’abaisser la concentration initiale de 15%. Un test de photolyse a été effectué et les résultats montrent que l’Ifosfamide n’a subi aucune dégradation. L’association UV/H₂O₂ est, quant à elle, très efficace puisque toutes les molécules y compris l’Ifosfamide ont été dégradées.

Lai *et al.* [47] ont, quant à eux, utilisé la photocatalyse pour dégrader l'Ifosfamide. Ils montrent, dans cette étude, qu'avec TiO_2 P25 (75% anatase et 25% rutile) comme photocatalyseur et sous irradiation UV ($\lambda = 352 \text{ nm}$), la molécule est dégradée en 10 min. Les conditions optimales utilisées sont : 100 mg/L de TiO_2 , 100 $\mu\text{g/L}$ d'Ifosfamide et $\text{pH} = 5,5$. Ils obtiennent une constante de vitesse $k = 0,433 \text{ min}^{-1}$ et un temps de demi-vie $t_{1/2} = 1,61 \text{ min}$.

Ofiarska *et al.* [48] ont associé un métal noble, le platine (Pt), avec TiO_2 afin d'optimiser les résultats photocatalytiques. Cette association Pt- TiO_2 leur permet d'améliorer la dégradation de l'Ifosfamide par rapport à TiO_2 seul. En effet, dans les mêmes conditions à savoir 50 mg/L d'Ifosfamide, 5 g/L de photocatalyseur, à $\text{pH} = 5,5$ et sous irradiation solaire ($\lambda > 290 \text{ nm}$), ils obtiennent pour TiO_2 et Pt- TiO_2 , des constantes de vitesse égales à $2,47 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $10,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivement. La dégradation de l'Ifosfamide est donc plus rapide avec le composite Pt- TiO_2 .

III.3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'Ifosfamide est une molécule persistante difficile à dégrader. Certains procédés d'oxydation avancée permettent la dégradation de cette molécule par l'intermédiaire de la production du radical hydroxyle tel que la photolyse du peroxyde d'hydrogène ou encore l'ozonation. Néanmoins ces techniques restent coûteuses et très peu utilisées. La photocatalyse est une alternative plus propre et moins onéreuse pour la dégradation de ces polluants persistants. Elle a, en effet, prouvé son efficacité lors de la dégradation de l'Ifosfamide comme nous l'avons vu dans ce chapitre.

III.4 Références

- [1] Site du Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/lutte-contre-pollutions-leau>
- [2] site de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) : <http://www.who.int/globalchange/ecosystems/water/fr/>
- [3] Site de l'Association intercommunale pour le démergement et 'épuration des communes de la province de Liège : <http://www.aide.be/accueil/epuration/la-pollution-des-eaux>
- [4] K. M. Wantzen, Physical pollution: effects of gully erosion on benthic invertebrates in a tropical clear-water stream, *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.*, 2006, 16, 733-749.
- [5] S. D. Faust, O. M. Aly, Water pollution by organic pesticides, *J. Am. Water Works Ass.*, 1964, 56, 267-279.
- [6] M. Elliott, Biological pollutants and biological pollution – an increasing cause for concern, *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46, 275-280.
- [7] Site du ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la forêt: <http://agriculture.gouv.fr/pour-une-meilleure-efficacite-du-dispositif-de-protection-des-aires-de-captage-deau-potable>
- [8] M. A. Oturan, J.-J. Aaron, Advanced oxidation processes in water/ wastewater treatment: principles and applications. A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44, 2577-2641.
- [9] R. Munter, Advanced oxidation processes – current status and prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2001, 50, 59-80.
- [10] J. H. Fenton, M. A., LXXIII. – Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1894, 65, 899-910.
- [11] J. J. Pignatello, Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 944-951.
- [12] S.-M. Kim, A. Vogelpohl, Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process, *Chem. Eng. Technol.*, 1998, 21, 187-191.

- [13] S. Guittoneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel, Etude de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau*, 1998, 1, 35-54.
- [14] H. Paillard, R. Brunet, M. Dore, Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène, *Wat. Res.*, 1988, 22, 91-103.
- [15] L. Ritter, K. R. Solomon, J. Forget, M. Stemmeroff, C. O'leary, A review of selected persistent organic pollutants. International programme on Chemical Safety (IPCS). PCS/95.39. Geneva: World Health Organization, 1995, 65, 66.
- [16] M. B. Fernandes, M.-A. Sicre, A. Boireau, J. Tronczynski, Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine river and its estuary, *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34, 857-867.
- [17] E. Manoli, C. Samara, Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, trends in analytical chemistry, 1999, 18, 417-428.
- [18] M. C. R. Alavanja, J. A. Hoppin, F. Kamel, Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity, *Annu. Rev. Public Health*, 2004, 25, 155-197.
- [19] S. K. Golfinopoulos, A. D. Nikolaou, M. N. Kostopoulou, N. K. Xilourgidis, M. C. Vagi, D. T. Lekkas, Organochlorine pesticides in the surface waters of northern Greece, *Chemosphere*, 2003, 50, 507-516.
- [20] T. Heberer, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 2002, 131, 5-17.
- [21] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerlev, H. C. Holten Lützholtz, S. E. Jørgensen, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review, *Chemosphere*, 1998, 36, 357-393.
- [22] M. M. Amin, J. L. Zilles, J. Greiner, S. Charbonneau, L. Raskin, E. Morgenroth, Influence of the antibiotic erythromycin on anaerobic treatment of a pharmaceutical wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 3971-3977.
- [23] S. C. Monteiro, A. B. A. Boxall, Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment, *Reviews of Environmental Contamination and toxicology*, 2010, 202, 53-154.
- [24] T. A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Wat. Res.*, 1998, 32, 3245-3260.

- [25] K. V. Thomas, C. Dye, M. Schlabach, K. H. Langford, Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment work, *J. Environ. Monit.*, 2007, 9, 1410-1418.
- [26] K. Kümmerer, Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, *Chemosphere*, 2001, 45, 857-969.
- [27] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo, Hospital effluent: investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals in environmental risk assessment, *Science of Total Environment*, 2012, 430, 109-118.
- [28] M. Avbersek, J. Sömen, E. Heath, Dynamics of steroid estrogen daily concentrations in hospital effluent connected waste water treatment plant, *J. Environ. Monit.*, 2011, 13, 2221-2226.
- [29] J. Raloff, Drugged waters, does it matter that pharmaceuticals are turning up in water supplies?, *Sciences News*, 1998, 153, 187-189.
- [30] K. D. Brown, J. Kulis, B. Thomson, T. H. Chapman, D. B. Mawhinney, Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico, *Sci. Tot. Environ.*, 2006, 366, 772-783.
- [31] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barcelo, Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options, *J. of Hydrology*, 2010, 389; 416-428.
- [32] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 2008, 73, 1151-1161.
- [33] C. Kazner, K. Lehnberg, L. Kovalova, T. Wintgens, T. Melin, J. Hollender, W. Dott, Removal of endocrine disruptor and cytostatic from effluent by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon, *Water Science & Technology*, 2008, 58, 1699-1706.
- [34] L. Kovalova, H. Siegrist, U. von Gunten, J. Eugster, M. Hagenbuch, A. Wittmer, R. Moser, C. S. McArdell, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47, 7899-7908.

- [35] Y. Lester, D. Avisar, I. Gozlan, H. Mamane, Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ advanced oxidation process, *Water Science & Technology*, 2011, 64, 2230-2238.
- [36] N. N. Mahamuni, Y. G. Adewuyi, Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17, 990-1003.
- [37] Site VIDAL : <https://www.vidal.fr/substances/1850/ifosfamide/>
- [38] J. De Schepper, S. Hachimi-Idrissi, O. Louis, J. Otten, Bone metabolism and mineralisation after cytotoxic chemotherapy including ifosfamide, *Archive of Disease Childhood*, 1994, 71, 346-348.
- [39] K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, Estimation of the cancer risk to humans resulting from the presence of cyclophosphamide and Ifosfamide in surface water, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2010, 17, 486-496.
- [40] T. Steger-Hartmann, K. Kümmerer, J. Schecker, Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide, cyclophosphamide in sewage water by two-step solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectroscopy, *J. Chromatogr. A*, 1996, 726, 179-184.
- [41] M. R. Holdiness, L. R. Morgan Jr, Electron capture – gas chromatographic analysis of ifosfamide in human plasma and urine, *J. Chromatogr.*, 1983, 275, 432-435.
- [42] M. Česen, T. Kosjek, M. Laimou-Geraniou, B. Kompare, B. Širok, d. Lambropolou, E. Heath, Occurrence of cyclophosphamide and Ifosfamide in aqueous environment and their removal by biological and abiotic wastewater treatment processes, *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528, 465-473.
- [43] K. Kümmerer, T. Steger-Hartmann, M. Meyer, Biodegradability of the anti-tumor agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage, *Wat. Res.*, 1997, 31, 2705-2710.
- [44] A. Y.-C. Lin, J. H.-F. Hsueh, P. K. A. Hong, Removal of antineoplastic drugs cyclophosphamide, ifosfamide, and 5-fluorouracil and a vasodilator drug pentoxifylline from wastewaters by ozonation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, 22, 508-515.
- [45] B. A. Wols, C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Wat. Res.*, 2013, 47, 5876-5888.

- [46] H. Franquet-Griell, A. Medina, C. Sans, S. Lacorte, Biological and photochemical degradation of cytostatic drugs under laboratory conditions, *J. Hazard. Mater.*, 2017, 323, 319-328.
- [47] W. W.-P. Lai, H. H.-H. Lin, A. Y.-C. Lin, TiO_2 photocatalytic degradation and transformation of oxazaphosphorine drugs in an aqueous environment, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 287, 133-141.
- [48] A. Ofiarska, A. Piecznska, A. F. Borzyszkowska, P. Stepnowski, E. M. Siedlecka, Pt- TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight, *Chem. Eng. J.*, 2016, 285, 417-427.

Chapitre IV : Réacteurs photocatalytiques

IV.1 Réacteurs photocatalytiques

Dans cette partie, les réacteurs photocatalytiques avec photocatalyseurs en suspension (réacteur fermé batch) ainsi que les réacteurs avec photocatalyseurs déposés (réacteur ouvert à écoulement piston) sont présentés. Différents types de réacteurs photocatalytiques existent, parmi lesquels nous pouvons citer les réacteurs tubulaires, annulaires, à film ruisselant ou encore les microréacteurs.

IV.1.1 Systèmes fermés

Les réacteurs photocatalytiques fermés sont actuellement les plus utilisés. Ils sont soit équipés d'une entrée, d'une sortie et d'une pompe permettant la recirculation de la solution à traiter, soit sans entrée ni sortie et la réaction s'effectue dans un volume bien défini V_r .

IV.1.1.1 Photocatalyseur en suspension

Les réacteurs photocatalytiques contenant le photocatalyseur en suspension sont très utilisés car ils permettent un meilleur échange solide/liquide. En effet, les sites actifs du photocatalyseur sont libres d'accès pour les phases d'adsorption et de catalyse [1]. Cependant, une étape de séparation du photocatalyseur et de la solution à traiter est nécessaire lors de l'analyse. La figure 1 représente un réacteur agité fermé avec photocatalyseur en suspension [2].

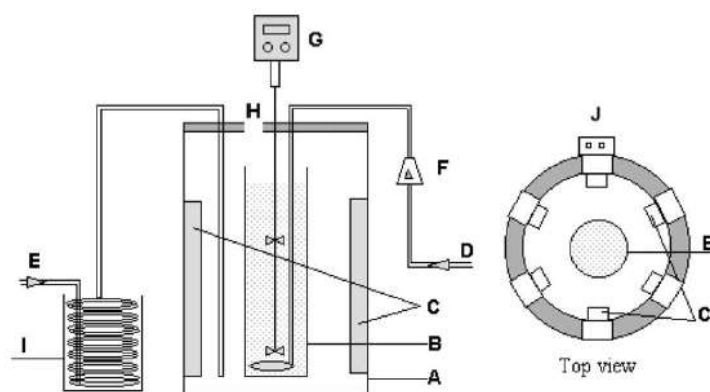


Fig. 1. Experimental setup in the photocatalytic experiments: (A) lamp assembly, (B) quartz batch reactor, (C) UV lamps, (D, E) air inlets, (F) flowmeter, (G) stirrer, (H) sampling point, (I) ice bath, (J) switches for power supply.

Figure 1 : Schéma d'un réacteur photocatalytique avec photocatalyseur en suspension [2].

IV.1.1.2 Photocatalyseur immobilisé

Dans un réacteur où le photocatalyseur est immobilisé, l'étape de séparation n'est pas nécessaire car le catalyseur ne se mélange pas à la solution durant la réaction. Cependant, la réaction photocatalytique est limitée par le nombre de sites actifs disponibles. La figure 2 illustre un réacteur avec photocatalyseur immobilisé sur une plaque de verre. Ce réacteur a été développé au Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (LRGP) [3] et peut être considéré comme fermé car il y a une recirculation de la solution à traiter entre la sortie et l'entrée du réacteur.

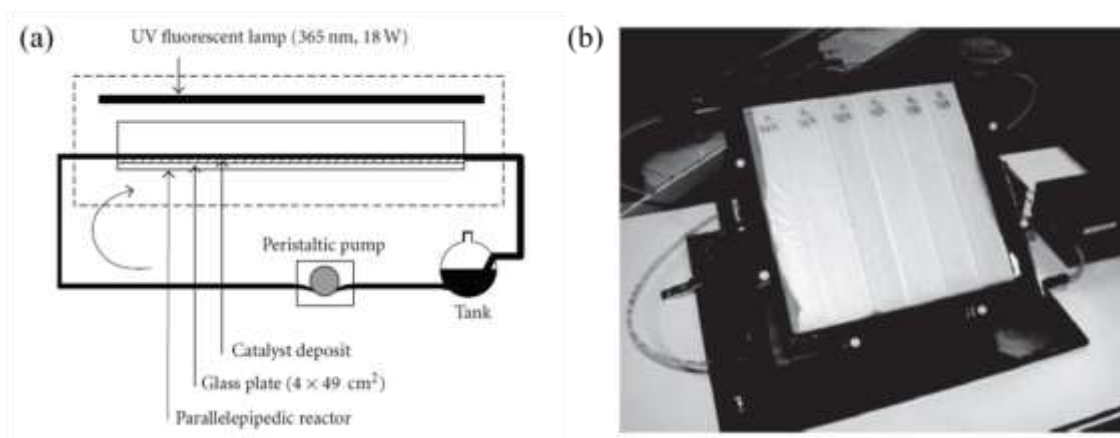


Figure 2 : (a) Schéma d'un réacteur avec photocatalyseur immobilisé, (b) photographie du réacteur photocatalytique [3].

Dans le sud-est de l'Espagne, à Almeria, se trouve une plateforme utilisant l'énergie solaire pour différentes applications [4]. C'est l'utilisation de cette énergie pour le traitement des eaux qui nous intéresse. Parmi les réacteurs en système fermé, nous pouvons également citer les réacteurs à film ruisselant en escalier. La figure 3 décrit le principe du système [5].

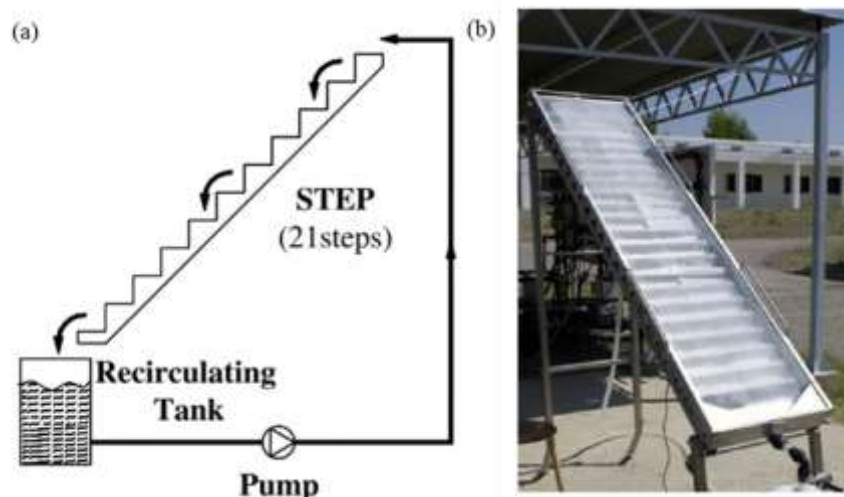


Figure 3 : (a) Schéma d'un réacteur solaire en escalier [5] et (b) photographie d'un réacteur solaire en escalier [6].

Les avantages de ce type de réacteur à film ruisselant sont de permettre un bon accrochage du catalyseur, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre. Afin de contrôler le régime d'écoulement, une pompe ainsi qu'un dispositif permettant une distribution homogène de la solution sur la largeur du réacteur sont nécessaires à l'entrée de la cascade. De plus, le flux solaire n'étant pas concentré, le réacteur nécessite une grande surface d'exposition pour le traitement de volumes importants [7].

IV.1.2 Réacteurs tubulaires à recirculation

Un réacteur tubulaire annulaire est composé de deux tubes concentriques : la solution à traiter passe à l'intérieur du tube externe dont la surface est recouverte du photocatalyseur. La lampe, permettant l'irradiation, se situe à l'intérieur du tube interne. Une pompe permet la recirculation de la solution à traiter dans le réacteur. La figure 4 est un schéma explicatif d'un montage utilisé par Zhang *et al.* [8].

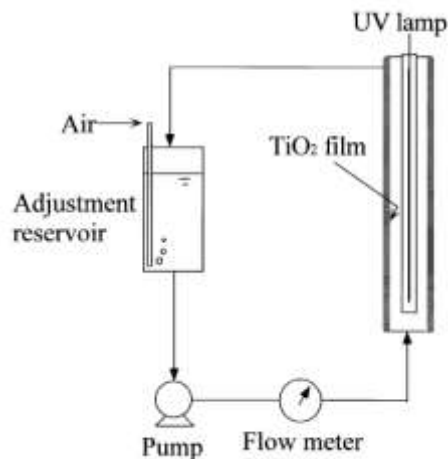


Figure 4 : Schéma d'un réacteur tubulaire [8].

Dans un autre type de réacteur tubulaire, le photocatalyseur est immobilisé à l'intérieur d'un tube où circule la solution à traiter. Le tube est irradié par l'extérieur, et afin que l'ensemble de la surface du tube soit atteint par la lumière, des réflecteurs sont installés sous les tubes. La figure 5 décrit un réacteur solaire équipé d'un réflecteur CPC pour « Compound Parabolic Concentrator » [9].

Un des avantages des réflecteurs CPC réside dans la capacité d'optimiser les rayonnements directs et diffus [10-11].

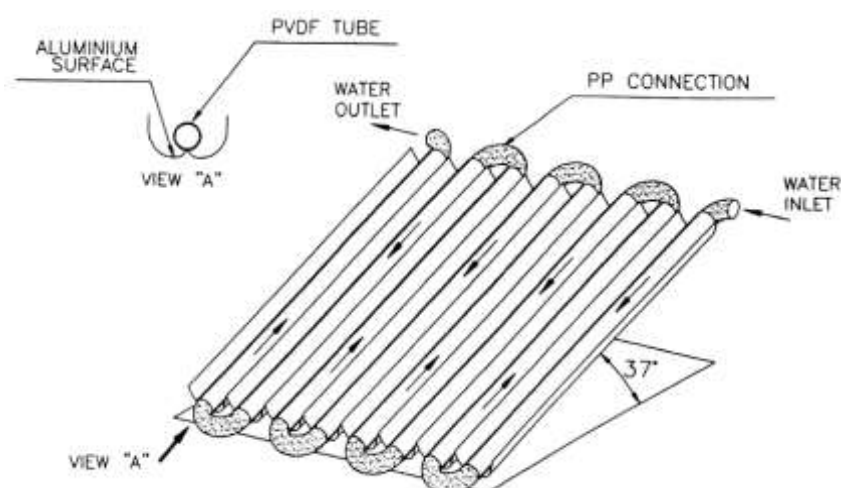


Figure 5 : Schéma d'un réacteur solaire avec réflecteurs CPC [9].

IV.1.3 Microréacteurs

Les microréacteurs sont des réacteurs dont la taille peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres. Ces dimensions permettent d'obtenir un rapport surface/volume important [12], ce qui entraîne une intensification des procédés [13]. Ce rapport est très intéressant pour des applications photocatalytiques, car la surface recevant les photons est plus importante et le rendement photocatalytique est donc plus important. Ces microréacteurs sont composés comme suit :

- un support (composé en céramique, métal ou encore polymère) dans lequel est gravé un canal contenant un dépôt de catalyseur,
- une partie transparente posée au-dessus du support permettant le passage du faisceau lumineux et évitant que le liquide ne s'échappe du canal,
- un système de fixation.

Lindstrom *et al.* [14] ont mis au point un microréacteur possédant une grande surface spécifique. Dans leur système, le catalyseur est déposé sur les parois du microréacteur (Figure 6). Le microréacteur possède une profondeur de 50 μm et une largeur de 150 μm , ce qui permet d'obtenir une surface du canal de 1,58 cm^2 pour un volume de 2,97 μL .

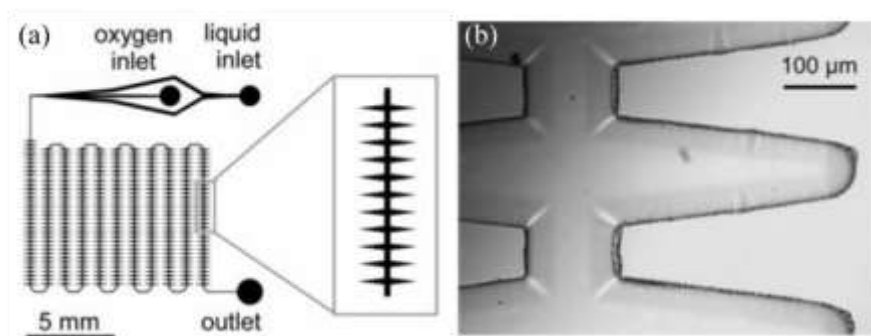


Figure 6 : (a) Schéma du microréacteur développé par Lindstrom *et al.*; (b) image au microscope du microréacteur [14].

Cette architecture spécifique leur permet de dégrader 9% de bleu de méthylène (MB) pour un temps de passage de 30 secondes.

Matsushita *et al.* [15] ont réalisé un microréacteur en quartz possédant une longueur de 50 mm, une largeur de 500 μm et une profondeur de 10 à 500 μm (Figure 7).



Figure 7 : Photographie du microréacteur en quartz développé par Matsushita *et al.* [15].

Cette équipe [16] a également développé un type de réacteur multicanaux possédant une longueur de 40 mm, une largeur de 500 μm et une profondeur de 300, 500 ou 1000 μm utilisé pour la *N*-alkylation d'amines (Figure 8).

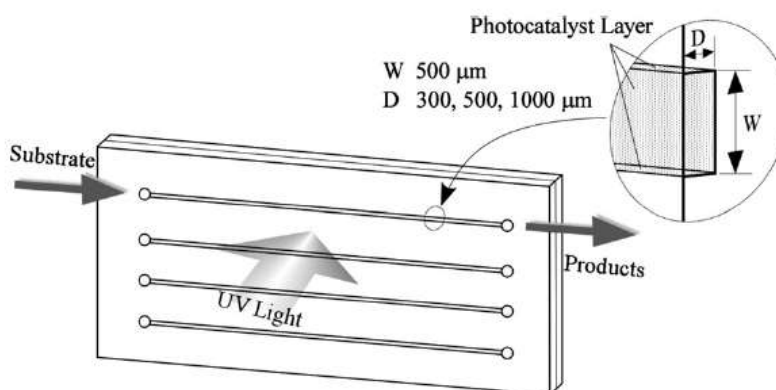


Figure 8 : Microréacteur multicanaux développé par Matsushita *et al.* [16].

Charles *et al.* [17] ont développé un microréacteur en polymère possédant un microcanal droit d'une longueur de 70 mm, d'une largeur comprise entre 1 et 2 mm et d'une profondeur comprise entre 0,5 et 1 mm utilisé pour la dégradation de l'acide salicylique (Figure 9).

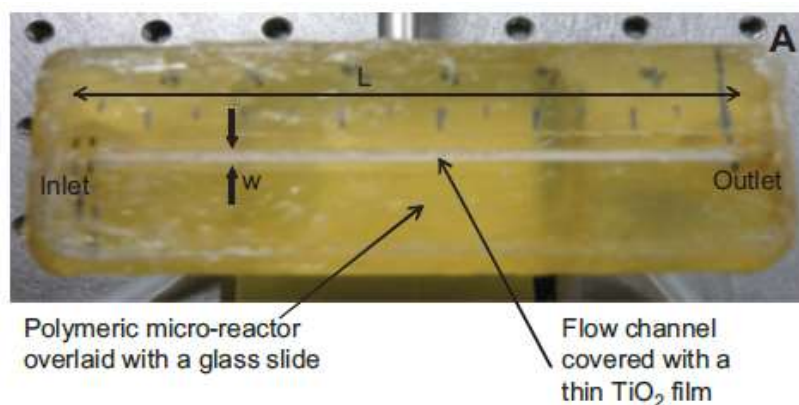


Figure 9 : Photographie d'un microréacteur monocanal droit réalisé en polymère [17].

Corbel *et al.* [18] ont également développé un microréacteur en inox permettant la dégradation de l'acide salicylique dans un microcanal linéaire de 70 mm de longueur, 1,5 mm de largeur et 0,5 mm de profondeur. Ce microréacteur est composé d'une vitre en verre permettant le passage de la lumière et d'un joint d'étanchéité entre la vitre et le microcanal (Figure 10).

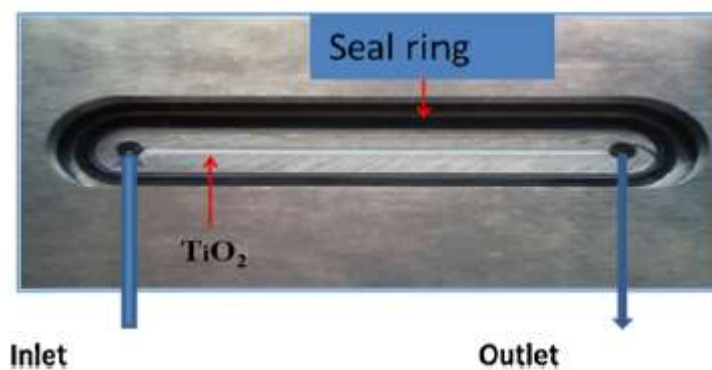


Figure 10 : Photographie du microréacteur en inox [18].

Ces microréacteurs trouvent de nombreuses applications, que ce soit pour la dégradation de polluants (bleu de méthylène, acide salicylique, ...), pour la catalyse de certaines réactions chimiques (*N*-alkylation, ...) ou pour des réactions de combustions.

IV.2 Bilan de matière dans les réacteurs idéaux

Il existe différents types de réacteurs : les réacteurs fermés agités, les réacteurs agités continus, les réacteurs semi-ouverts agités ou encore les réacteurs ouverts à écoulement piston. La figure 11 décrit les réacteurs agités fermés et les réacteurs pistons que nous avons étudiés.

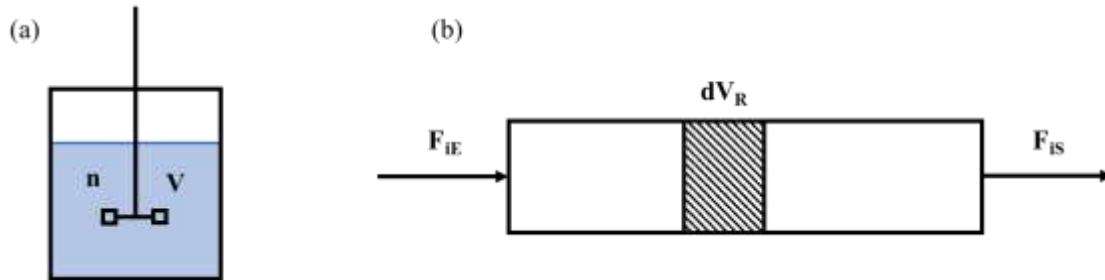


Figure 11 : Schéma (a) d'un réacteur fermé agité et (b) d'un réacteur ouvert à écoulement piston.

Qu'il soit fermé ou ouvert, un réacteur idéal est régi par un bilan général de matière qui s'exprime de la manière suivante (1) :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Débit entrant} & & \text{Débit de} & & \text{Débit sortant} & & \text{Accumulation} \\ \text{dans V} & + & \text{production} & = & \text{de V} & + & \text{dans le temps} \end{array}$$

Que l'on peut abréger pour une espèce donnée par :

$$E + P = S + Acc \quad (1)$$

La réaction (1) s'écrit de la manière suivante (2) :

$$F_{iE} + \sum_i^n v_i r_i V = F_{iS} + \frac{dn_i}{dt} \quad (2)$$

où :

- F_{iE} est le flux à l'entrée du réacteur en mole/s pour le réactif i
- V est le volume du réacteur en m^3
- r est la vitesse spécifique de la réaction en $\text{mole s}^{-1} \cdot m^{-3}$
- v est le coefficient stœchiométrique
- F_{iS} est le flux à la sortie du réacteur en mole/s

- Le terme d'accumulation dn/dt représente le nombre de mole accumulé dans le réacteur en mole/s. Quand le réacteur fonctionne en régime permanent, le flux molaire ne varie pas et le terme d'accumulation est négligeable ($dn/dt = 0$).

IV.2.1 Réacteur fermé parfaitement agité

Dans le cas d'un réacteur fermé, il n'y a ni entrée ni sortie dans le système. L'équation (2) se résume donc à l'équation (3) :

$$vrV = \frac{dn}{dt} \quad (3)$$

Dans le cas d'une réaction d'un réactif A, à la concentration initiale C_0 , qui donne un produit B, la vitesse de consommation de A est :

$$r = -\frac{dn}{V dt} = -\frac{dC}{dt} \quad (4)$$

En introduisant le taux d'avancement de la réaction :

$$X = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (5)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{C_0} \frac{dC}{dt} \quad (6)$$

L'équation (4) conduit à l'expression bien connue de la vitesse en réacteur fermé parfaitement agité (7) :

$$r = -\frac{dC}{dt} = C_0 \frac{dX}{dt} \quad (7)$$

L'équation (7) montre que la vitesse ne dépend que de la variation de la concentration et ne dépend pas du volume du réacteur.

IV.2.2 Dans un réacteur ouvert à écoulement piston

Dans le cas d'un réacteur piston, les termes d'entrée et de sortie sont présents, comme illustrés sur la figure 12.

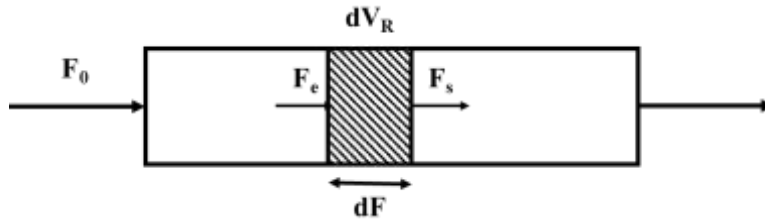


Figure 12 : Schéma d'un réacteur piston.

Cependant, le terme de l'accumulation dn/dt est nul. L'équation (2) s'écrit donc la manière suivante (8) :

$$F_e + vr dV_R = F_s \quad (8)$$

où F_e et F_s sont les flux d'entrée et de sortie de la tranche dV_R (figure 12).

La vitesse est uniforme dans la tranche du réacteur dV_R entre l'abscisse x et $x + dx$.

Le bilan matière s'écrit :

$$F_e - r dV_R = F_s \quad (9)$$

On pose :

$$F_s = F_e + dF \quad (10)$$

Ce qui transforme (8) en :

$$-r dV_R = dF \quad (11)$$

On obtient donc une équation de vitesse :

$$r = -\frac{dF}{dV_R} \quad (12)$$

Ceci est valable dans le cas de la disparition d'un réactif. Dans le cas d'un produit, cette équation devient :

$$r = \frac{dF}{dV_R} \quad (13)$$

Dans le cas d'un débit volumique constant Q d'un liquide :

$$dF = QdC \quad (14)$$

Et donc,

$$r = -Q \frac{dC}{dV_R} \quad (15)$$

On voit que l'expression de la vitesse dans le réacteur tubulaire fait intervenir le volume du réacteur contrairement au réacteur parfaitement agité. L'expression peut se simplifier dans le cas d'un réacteur à section constante Ω et un débit constant q_0 entraînant une vitesse constante u le long du réacteur et un temps de passage $\tau = V_R/q_0$.

$$-r = u \frac{dC}{dx} = \frac{dC}{d\tau} \quad (16)$$

Cette expression peut être rapprochée de celle du réacteur fermé où le temps de séjour t est remplacé par le temps de passage correspondant au volume du réacteur à un débit donné.

Dans l'hypothèse où r ne dépend que de l'avancement X , le volume V_R nécessaire pour obtenir un certain avancement est donné par la relation suivante :

$$V_R = F_0 \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r} \quad (17)$$

En substituant l'expression du temps de passage τ dans le réacteur avec un débit q_0 , la relation (13) devient :

$$\tau = C_0 \int_{X_e}^{X_s} \frac{dX}{r} \quad (18)$$

Cette relation nous permet d'obtenir le temps de passage nécessaire à l'obtention d'un avancement X de la réaction.

IV.3 Photocatalyse en microréacteurs

IV.3.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée (POA) qui permet l'épuration de l'eau de certains types de polluants comme les colorants, les engrais, les pesticides ou encore les substances médicamenteuses.

Le phénomène permettant la photocatalyse peut se décomposer en plusieurs étapes (Figure 13) [19] :

1. transfert des réactifs présents dans la solution vers la surface du catalyseur,
2. diffusion de ces mêmes réactifs à l'intérieur des pores du catalyseur,
3. adsorption des réactifs sur le catalyseur,
4. interaction entre les réactifs et la surface du catalyseur et irradiation par une source lumineuse,
5. désorption des produits,
6. diffusion des produits des pores du catalyseur vers sa surface,
7. transfert des produits vers la solution.

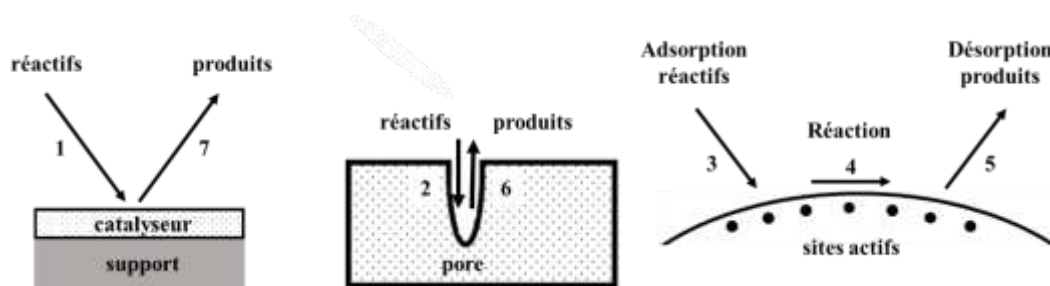


Figure 13 : Illustration des différentes étapes de la photocatalyse hétérogène.

Ce sont ces sept étapes qui définissent la cinétique de photocatalyse. Deux types de cinétiques sont distingués : la cinétique physique (définie par les étapes 1, 2, 6 et 7) et la cinétique chimique (étapes 3, 4 et 5). Lors de la photocatalyse, la cinétique est déterminée par les étapes les plus lentes. En catalyse hétérogène, l'adsorption peut être classée en deux catégories, la chimisorption ou la physisorption (forces de Van der Waals).

IV. 3.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, l'équilibre d'adsorption d'une molécule (polluant) sur la surface du catalyseur, est représenté selon une isotherme d'adsorption (Figure 14). Cette isotherme décrit la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration C_e à la surface du catalyseur.

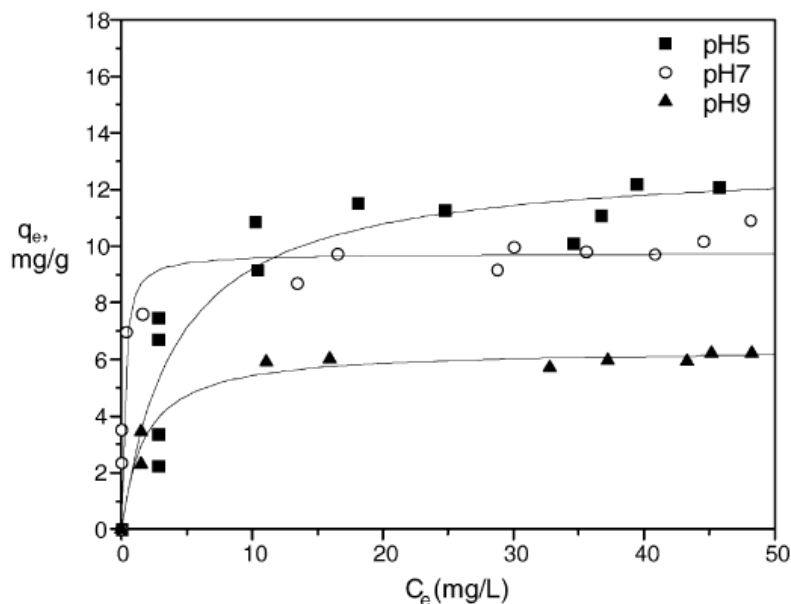


Figure 14 : Isotherme d'adsorption du colorant Safira HEXL en fonction du pH [20].

Différents modèles existent pour la modélisation en catalyse hétérogène. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est bien adapté au cas de la photocatalyse.

Le modèle de L-H fait l'hypothèse que tous les sites possèdent la même énergie. Cela signifie que la molécule soit s'adsorbe sur un site libre, soit rencontre un site déjà occupé et ne s'adsorbe pas. Il suppose également que les étapes d'adsorption et de désorption ne sont pas des étapes limitantes : elles sont donc rapides par rapport à la transformation chimique. Les adsorptions-désorptions sont à l'équilibre.

Dans le cas d'une réaction où l'espèce A se transforme en l'espèce B, la vitesse r s'exprime sous la forme suivante :

$$r = k_r \frac{KC_s}{1+KC_s} \quad (19)$$

où :

- r est la vitesse de disparition de A,
- k_r est la constante de vitesse de la réaction chimique,
- K est la constante d'équilibre d'adsorption du réactif A sur le photocatalyseur,
- C_s est la concentration en polluant à la surface du catalyseur.

Dans le microréacteur, au cours de l'avancement de la réaction, la concentration en polluant diminue. A haute concentration, $KC_s \gg 1$, on peut simplifier :

$$\frac{KC_s}{1+KC_s} \approx 1 \quad (20)$$

Et donc l'équation L-H devient une équation d'ordre 0,

$$r = k_r \quad (21)$$

Cependant, à faible concentration, $KC_s \ll 1$, on peut simplifier l'équation en une équation de pseudo premier ordre :

$$r = k_r KC_s \quad (22)$$

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est très répandu en photocatalyse hétérogène car il permet, pour de nombreuses molécules polluantes, de modéliser les données expérimentales.

IV.4 Références

- [1] G. Mascolo, R. Comparelli, M. L. Curri, G. Lovecchio, A. Lopez, A. Agostiano, Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 2007, 142, 130-137.
- [2] A. Akyol, H. C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Photocatalytic decolorization of removal red RR in aqueous ZnO suspensions, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 54, 19-24.
- [3] O. Zahraa, S. Maire, F. Evenou, C. Hachem, M. N. Pons, A. Alinsafi, M. Bouchy, Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor, *Int. J. Photoenergy*, 2006, 1-9.
- [4] Site de la plateforme solaire de Almería, <http://www.psa.es/en/areas/tsa/index.php>.
- [5] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J.-M. Herrmann, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2003, 46, 319-332.
- [6] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcon, M. I. Maldonado, P. Fernandez-Ibanez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis Today*, 2007, 122, 137-149.
- [7] R. Gollish, R. Dillert, D. Bahnemann, Solar water treatment: principles and reactors, *Water Sci. Technol.*, 1997, 35, 137-148.
- [8] L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, A. Toyoda, Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification, *Sep. Purif. Technol.*, 2003, 31, 105-110.
- [9] J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco, TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1998, 17, 15-23.
- [10] C. S. Turchi, M. S. Mehos, Solar photocatalytic detoxification of groundwater: Developments in reactor design, *Chem. Oxid*, 1994, 2, 301-314.

- [11] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curco, J. Gimenez, Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector, *Water Sci. Technol.*, 1997, 35, 157-164.
- [12] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, Photocatalytic reduction in microreactors, *Chem. Lett.*, 2006, 35, 410-411.
- [13] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process.*, 2007, 46, 781-789.
- [14] H. Lindstrom, R. Wootton, A. Iles, High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors, *AIChE J.*, 2007, 53, 695-702.
- [15] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, T. Ichimura, Photocatalytic reactions in microreactors, *Chem. Eng. J.*, 2008, 135S, S303-S308.
- [16] Y. Matsushita, N. Ohba, S. Kumada, T. Suzuki, T. Ichimura, Photocatalytic N-alkylation of benzylamine in microreactors, *Catal. Commun.*, 2007, 8, 2194-2197.
- [17] G. Charles, T. Roques-Carnes, N. Becheikh, L. Falk, S. Corbel, Impact of the design and the materials of rectangular microchannel reactors on the photocatalytic decomposition of organic pollutant, *Green Processing in Synthesis*, 2012, 1, 363-374.
- [18] S. Corbel, N. Becheikh, T. Roques-Carnes, O. Zahraa, Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor, *Chem. Eng. Res. Design*, 2014, 92, 657-662.
- [19] A. Baiker, Supercritical fluids in heterogenous catalysis, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 453-473.
- [20] T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H. J. José, R. F. P. M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, 149, 147-154

Chapitre V : Dégradation photocatalytique de l’Ifosfamide à l’aide du catalyseur ZnO/ZCIS

Introduction

L'Ifosfamide est un polluant persistant, difficile à éliminer des eaux usées par les techniques habituelles de traitements utilisés dans les stations d'épuration [1]. Des techniques efficaces, mais coûteuses, utilisées pour la dégradation de ce composé fonctionnent grâce à la production d'EROs (cf Chapitre III) [2]. Parmi ces techniques, nous retrouvons notamment les procédés Fenton et photo-Fenton utilisant l'ion Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Nous avons également les procédés utilisant O_3 ou H_2O_2 respectivement nommés ozonation ou photolyse du peroxyde d'hydrogène. Ces 2 types de procédés permettent la production d'EROs grâce à l'utilisation d'une espèce capable de libérer de l'oxygène. Une des solutions alternatives pour permettre la dégradation de ce composé de manière efficace et moins coûteuse est la photocatalyse [3-5]. Cependant, afin de pouvoir utiliser ce procédé à l'échelle industrielle, il est préférable d'éviter l'utilisation d'un catalyseur en suspension. En effet, la séparation du catalyseur de la solution en fin de photocatalyse n'est pas nécessaire si celui-ci est immobilisé sur un support adéquat (par exemple dans un microréacteur). Dans cette partie, nous présenterons la dégradation de l'Ifosfamide dans un réacteur fermé parfaitement agité que nous nommerons « batch » et dans un microréacteur ouvert avec le catalyseur immobilisé dans un microcanal.

V.1 Résumé des parties précédentes

Nous avons vu dans le chapitre II que nous avons synthétisé un catalyseur (ZnO/ZCIS) efficace pour la photocatalyse solaire de l'Orange II. Ce photocatalyseur associant ZnO à des QDs ZCIS (2,5% massique) permet, grâce à l'hétérojonction créée, d'augmenter l'absorbance du matériau dans le domaine des longueurs d'onde de plus faible énergie, mais également une meilleure séparation des charges photo-induites [6]. Ce composite a démontré une certaine aptitude à la photocatalyse de l'Ifosfamide en batch ou en microréacteur. L'utilisation de microréacteurs permet un passage en continu de la solution à traiter pendant environ 5 minutes pour un microréacteur. Cette courte durée du temps de passage du fluide permet de définir une cinétique de dégradation pour l'Ifosfamide et ses sous-produits par photocatalyse en microréacteur. En effectuant la photocatalyse dans plusieurs microréacteurs montés en série et donc pour un temps de passage plus long, nous avons montré que l'on pouvait dégrader complètement les sous-produits.

V.2 Partie expérimentale

V.2.1 Produits chimiques et synthèse du photocatalyseur

Les produits chimiques utilisés dans cette partie n'ont pas subi de purification préalable. Nous avons employé l'Ifosfamide ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) et l'acétonitrile (Chromasolv, for HPLC, gradient grade, $\geq 99,9\%$, Sigma-Aldrich).

Le catalyseur ZnO/ZCIS est préparé selon la procédure décrite dans le chapitre II. 2,5 mg de QDs ZCIS sont dispersés dans 10 mL de chloroforme (CHCl_3). Puis, 100 mg de particules commerciales de ZnO préalablement calcinées à $450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sont ajoutés à la solution de QDs et le mélange est agité à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. La poudre obtenue est calcinée à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min afin de créer l'hétérojonction entre ZnO et les QDs ZCIS.

V.2.2 Microréacteurs

Nous avons également utilisé plusieurs types de microréacteurs. Le premier étant un microréacteur monocanal droit, et le second un microréacteur monocanal en serpentin. Dans les deux cas, ces systèmes sont formés des composants suivants :

- une plaque en inox dans laquelle est gravé le microcanal,
- un joint pour permettre l'étanchéité, visible sur la figure 1,
- une plaque en verre laissant passer la lumière (UV + Visible),
- un couvercle en aluminium assurant l'étanchéité du système.

Le microréacteur monocanal droit est présenté sur la figure 1 ; il s'agit d'un canal de longueur 70 mm, de largeur 1,5 mm et de 0,5 mm de profondeur. Il possède donc un volume total de $52,5\text{ }\mu\text{L}$. En utilisant un débit de 5 mL/h , nous obtenons un temps de passage du fluide d'environ 40 s.



Figure 1 : Photographie du microréacteur monocanal droit ; temps de passage 40 s pour un débit de 5 mL/h.

Le second microréacteur est constitué d'un monocanal en serpentin, que l'on peut apercevoir sur la figure 2 en blanc (la couleur blanche provient du photocatalyseur déposé).



Figure 2 : Photographie du microréacteur monocanal en serpentin avec le dépôt de photocatalyseur.

Ce microréacteur possède un volume plus important que le microréacteur droit mais avec le même profil de canal (1,5 x 0,5 mm). Le microcanal mesure 420 mm de longueur, pour un volume total de 315 μL . A un débit de 5 ml/h, correspond un temps de passage d'environ 5 minutes.

V.2.3 Photocatalyse en réacteur batch

Pour une photocatalyse en réacteur batch, 30 mg de catalyseur ZnO/ZCIS sont dispersés dans 50 mL d’une solution d’Ifosfamide (10 mg/L). La solution est agitée à l’aide d’un agitateur magnétique pendant 30 min à l’obscurité afin d’atteindre l’équilibre adsorption/désorption. La solution est ensuite irradiée par une lumière solaire artificielle obtenue grâce à des néons Sylvania Luxline plus T5/FHO 24W avec une intensité de 5 mW/cm². A des temps définis, 2 mL de la solution sont prélevés et centrifugés pendant 2 min à 15000 t/min afin de séparer le catalyseur de la solution. Cette solution est ensuite injectée dans une chromatographie liquide haute performance (HPLC) afin d’évaluer la concentration en Ifosfamide se trouvant dans la solution.

V.2.4 Photocatalyse en microréacteur

V.2.4.1 Dépôt du catalyseur

Deux types de dépôt ont été testés. Le dépôt multiple qui consiste en plusieurs cycles de dépôt d’une dispersion du catalyseur ZnO/ZCIS (50 mg dans 20 mL d’eau) suivi d’un séchage à 70 °C. Dans le microréacteur monocanal droit ou le monocanal en serpentin, les masses déposées sont respectivement de 30 mg et 180 mg. Le dépôt unique consiste en la déposition d’une dispersion du catalyseur (50 mg/mL ou 25 mg/mL) dans le microcanal suivi d’une étape de séchage à 70 °C. Les quantités de catalyseur déposées dans le monocanal droit et le monocanal en serpentin, sont respectivement 6 mg et 40 mg pour la suspension à 50 mg/mL et 3 mg et 20 mg pour la suspension à 25 mg/mL.

V.2.4.2 Mode opératoire

A l’aide d’un pousse seringue, une solution d’Ifosfamide (10 mg/L) est injectée dans un microréacteur à un débit de 5,0 mL/h dans lequel est préalablement déposé le photocatalyseur ZnO/ZCIS. La solution est d’abord injectée à l’obscurité pendant minimum 1 h afin d’obtenir un équilibre adsorption/désorption au contact du photocatalyseur. L’irradiation solaire artificielle à l’aide de néons JBL Solar Color T8 15W permet d’obtenir une intensité de 5,0 mW/cm² (mesurée au-dessus de la plaque de verre). Sachant que la perte d’intensité due à la plaque de verre est de 20%, l’intensité reçue directement sur le catalyseur est estimée à 4,0 mW/cm². La solution récupérée à intervalle de temps régulier est centrifugée à 15000 t/min

pendant 2 min puis injectée dans une HPLC afin de déterminer la concentration en Ifosfamide restant dans la solution. Sur la figure 3, nous pouvons voir le montage expérimental utilisé avec quatre microréacteurs connectés en série.



Figure 3 : Photographie du montage expérimental du pousse seringue et des quatre microréacteurs en série.

V.2.5 Caractérisation des échantillons

Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été enregistrées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6490 LV. Les analyses de spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sont enregistrées à l'aide d'un appareil Gammatdata Scienta sous un vide poussé ($P < 10^{-9}$ mbar). Les analyses de Carbone Organique Total (COT) sont obtenues grâce à un analyseur Shimadzu TOC-V_{CSH} ; afin d'évaluer le degré de photo-minéralisation des molécules à dégrader, les échantillons doivent être au préalable filtrés (0,45 μm). La chromatographie ionique est effectuée à l'aide d'un appareil DIONEX-ICS 3000. Les échantillons sont au préalable filtrés (0,45 μm) ; dans notre cas, seuls les anions sont analysés. Les analyses de spectrométrie à torche à plasma (ICP) sont effectuées à l'aide d'un Thermo ICAP 6000 DUO. Lorsque le polluant est l'Orange II, les spectres d'absorbance permettant de suivre la dégradation sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Scientific Evolution 220 UV-visible. Lorsque le polluant est l'Ifosfamide, les échantillons sont analysés par HPLC avec une chromatographie liquide Shimadzu LC-20AT et un détecteur SPD-20A à longueur d'onde réglable (dans notre cas 205 nm) associés à une colonne Supelco LiChrosorb RP-18 5 μm , 250 mm x 4,6 mm. La phase mobile utilisée pour les analyses HPLC est un mélange acétonitrile/eau (25/75) à un débit de 1 mL/min.

V.3 Photodégradation de l'Ifosfamide en batch

La photocatalyse est effectuée selon la méthode décrite précédemment. Dans 50 mL d'une solution d'Ifosfamide (10 mg/L), 30 mg de catalyseur ZnO/ZCIS sont ajoutés et agités à l'obscurité pendant 30 min. Une irradiation solaire artificielle est ensuite appliquée à la solution. La dégradation de la solution est suivie par HPLC. Sur un spectre classique obtenu par HPLC, le temps de rétention de l'Ifosfamide est d'environ 14 min. Cependant, au cours de la dégradation, un pic secondaire dû à la formation de sous-produits, avec un temps de rétention de 8 min environ apparaît (Figure 4).

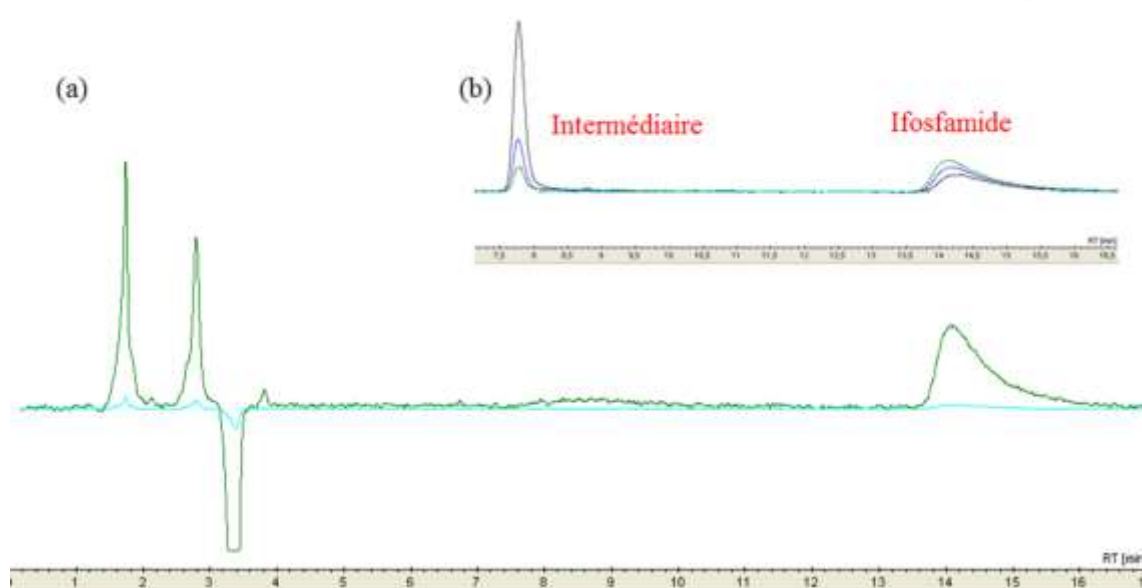


Figure 4 : (a) Chromatogramme de l'Ifosfamide et (b) chromatogramme au cours de la dégradation de l'Ifosfamide.

Nous pouvons observer sur la partie (b) de la figure 4 que le pic des sous-produits apparaît au fur et à mesure que celui de l'Ifosfamide disparaît.

V.3.1 Photodégradation de l'Ifosfamide sous irradiation solaire en réacteur fermé agité

En photocatalyse solaire en batch, avec le catalyseur ZnO/ZCIS (2,5% massique), nous obtenons les résultats suivants (Figure 5) :

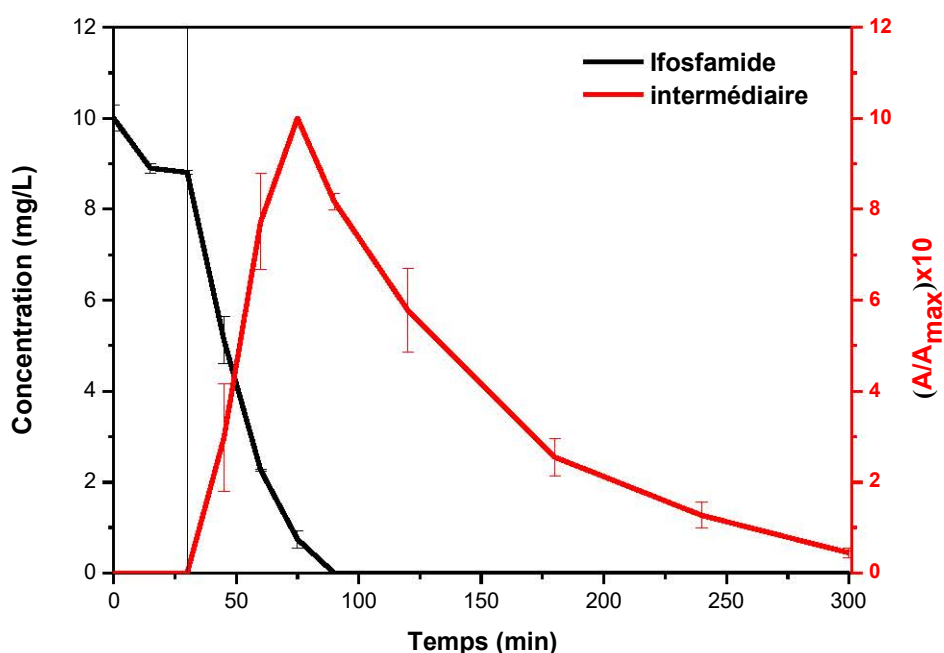


Figure 5 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide (courbe noire) et de son intermédiaire (courbe rouge) à l'aide de ZnO/ZCIS. $I = 5,0 \text{ mW/cm}^2$.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 5, la formation de sous-produits apparaît dès lors que l'Ifosfamide disparaît. La figure 5 montre que pendant la minéralisation par photocatalyse de l'Ifosfamide, d'une durée de 60 min après le début de l'irradiation, un pic intermédiaire de sous-produits apparaît et atteint son maximum. Cependant, cet intermédiaire est plus difficile à dégrader, en effet, lorsqu'il est à sa concentration maximale (60 min après le début de l'irradiation), sa minéralisation complète nécessite 3 h et 30 min supplémentaires d'irradiation. En considérant C_0 comme la concentration initiale de l'Ifosfamide et $C(t)$ la concentration au temps (t) , la courbe $\ln(C_0/C(t))$ est linéaire (Figure 6).

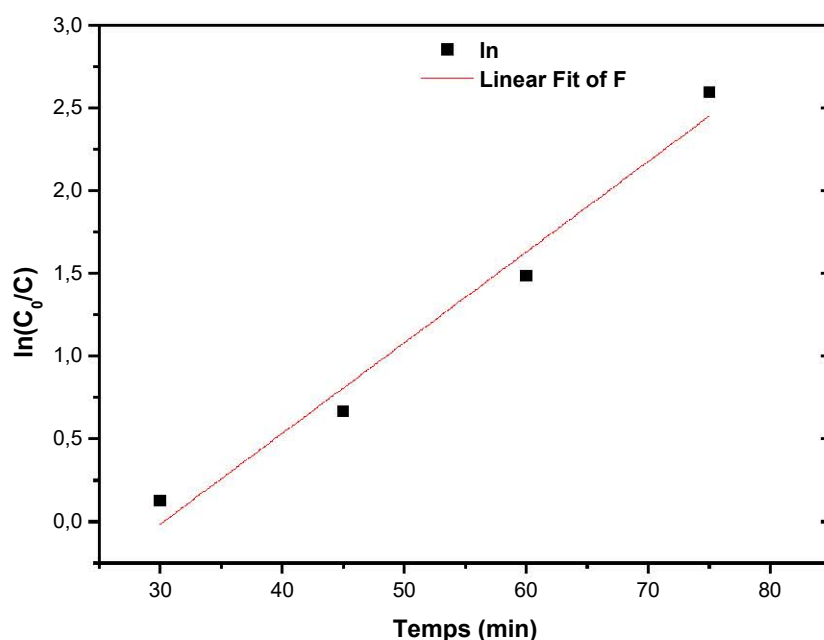


Figure 6 : Détermination de la constante de vitesse apparente k de la dégradation de l'Ifosfamide.

Cette linéarité indique que la photodégradation suit une cinétique de pseudo premier ordre donnée par $\ln(C_0/C(t)) = -kt$. La constante de vitesse apparente k peut être calculée en ne représentant graphiquement que les valeurs correspondant à la phase d'irradiation de la solution. La valeur obtenue pour la dégradation de l'Ifosfamide en batch est $k_1 = 0,054 \text{ min}^{-1}$. Les constantes de vitesse pour l'apparition de l'intermédiaire et pour la disparition de ce dernier ont également été déterminées par la même méthode. Les valeurs suivantes sont obtenues : $k_2 = 0,0404 \text{ min}^{-1}$ pour l'apparition du sous-produit, et $k_3 = 0,01352 \text{ min}^{-1}$ pour sa disparition. Ces constantes permettent d'affirmer que l'apparition des sous-produits et la dégradation de l'Ifosfamide se font simultanément. Cependant, la dégradation des sous-produits est beaucoup plus lente. Les valeurs de constantes apparentes initiales k sont retranscrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des constantes apparentes k obtenues pour la photocatalyse en batch correspondant à la dégradation de l'Ifosfamide, l'apparition et la dégradation des sous-produits.

Constante apparente initiale k (min^{-1})	
Dégradation de l'Ifosfamide	$k_1 = 0,054$
Apparition des sous-produits	$k_2 = 0,0404$
Dégradation des sous-produits	$k_3 = 0,01352$

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse permettent de représenter fidèlement nos résultats expérimentaux de la dégradation de l'Ifosfamide et de la formation des sous-produits (Figure 7).

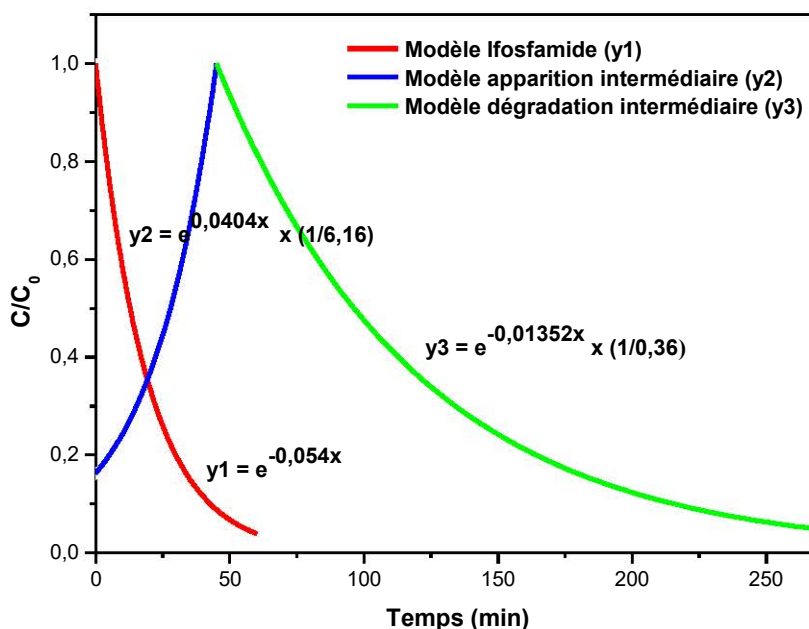


Figure 7 : Modélisation de la dégradation de l'Ifosfamide, et des sous-produits en réacteur fermé agité.

Nous voyons que les résultats du modèle (Figure 7) correspondent exactement aux points expérimentaux de la figure 5. Le modèle cinétique de la dégradation de l'Ifosfamide suivi de la dégradation des produits secondaires avec des pseudo-constantes d'ordre 1 permet de représenter correctement les résultats expérimentaux.

V.3.2 Etude du mécanisme : influence de piègeurs d'EROs

Afin d'étudier le rôle des EROs dans la dégradation de l'Ifosfamide, nous avons effectué les manipulations de photocatalyse en additionnant certains piègeurs bien connus permettant de cibler les EROs. Ces expériences ont été menées en présence de *tert*-butanol (t-BuOH) [7], oxalate d'ammonium ((NH₄)₂C₂O₄) [8], dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) [9], benzoquinone [7] et l'azoture de sodium (NaN₃) [10] qui sont utilisés respectivement comme piègeurs des

radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), des trous, des électrons, des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) (Figure 8).

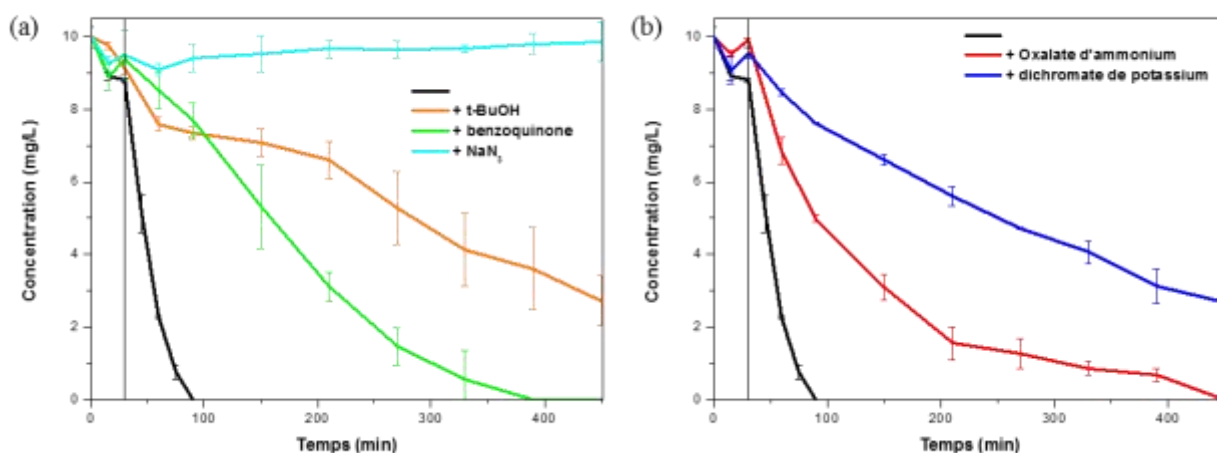


Figure 8 : (a) Influence de piégeurs d' $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $^1\text{O}_2$ et (b) influence des piégeurs d'électron et trou sur la cinétique de dégradation de l'Ifosfamide (courbe noire).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 8, les différents piégeurs utilisés comme t-BuOH (10 mL/L), la benzoquinone (10 mg/L), le NaN₃ (1 g/L) l'oxalate d'ammonium (1 g/L) ou encore le dichromate de potassium (100 mg/L) entraînent tous un ralentissement de la cinétique de dégradation. Cependant, les effets ne sont pas similaires, ce qui prouve que les EROs n'ont pas toutes la même importance dans la dégradation de l'Ifosfamide. Nous remarquons que les radicaux $\text{O}_2^{\cdot-}$ et les trous, jouent un moindre rôle dans la photodégradation de l'Ifosfamide que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les électrons. Ceci est vérifiable au travers des constantes apparentes de vitesse, en effet les valeurs de k pour $\text{O}_2^{\cdot-}$ et les trous sont respectivement de $k_{\text{O}_2^{\cdot-}} = 0,00916 \text{ min}^{-1}$ et $k_{\text{trous}} = 0,00752 \text{ min}^{-1}$ contre $k_{\cdot\text{OH}} = 0,00263 \text{ min}^{-1}$ et $k_{\text{électrons}} = 0,00296 \text{ min}^{-1}$ pour $\cdot\text{OH}$ et les électrons. En effet, le ralentissement de la cinétique de dégradation est plus important en ajoutant t-BuOH ou K₂Cr₂O₇ dans la solution à traiter. En ajoutant NaN₃ au milieu à traiter, nous observons une inhibition totale de la réaction de photocatalyse, la valeur de k correspondante est $k_{^1\text{O}_2} = 0,000136 \text{ min}^{-1}$. Ceci prouve que l'ERO ayant la plus forte importance dans le procédé photocatalytique est l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Ceci confirme les résultats obtenus dans le chapitre II lors de la dégradation de la molécule d'Orange II.

V.4 Photocatalyse en microréacteur

Après la photocatalyse en batch, nos recherches ont été réalisées à l'aide d'un microréacteur. Les avantages du microréacteur proviennent de la miniaturisation des procédés qui permettent d'obtenir un grand rapport surface/volume, une faible distance de diffusion [11] ainsi qu'une meilleure pénétration de la lumière à l'intérieur du réacteur.

V.4.1 Caractérisation du dépôt avant photocatalyse

La caractérisation du dépôt a été effectuée par analyse MEB et par XPS. Les images MEB (Figure 9) montrent le dépôt à l'intérieur du microcanal.

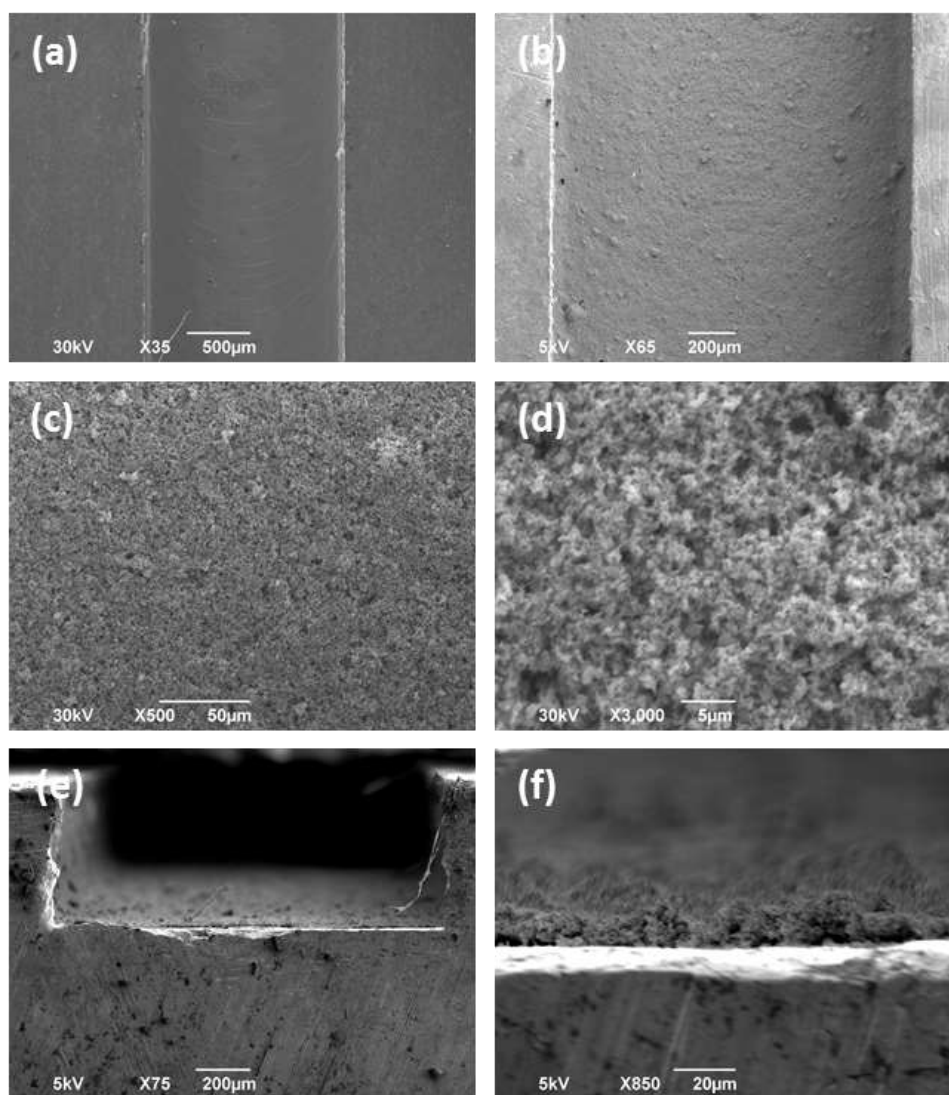


Figure 9 : Images MEB (a) du microcanal vide, (b) du microcanal avec dépôt de ZnO/ZCIS, (c-d) dépôt de ZnO/ZCIS, (e) profil du microcanal avec dépôt et (f) agrandissement du profil du microcanal avec dépôt.

Nous observons sur l'image MEB (Figure 9 (a)) le microcanal vide ; les images MEB (b, c et d) illustrent un dépôt effectué dans le microcanal et montrent que le dépôt est homogène. Les images (e) et (f) nous montrent une vue en coupe du microcanal. Nous pouvons y voir un dépôt du catalyseur ZnO/ZCIS d'épaisseur homogène pouvant être estimée à 20 μm . Sur l'image (e), le dépôt observé est homogène en épaisseur et peu présent sur les parois du microcanal.

Des analyses XPS ont également été effectuées (Figure 10).

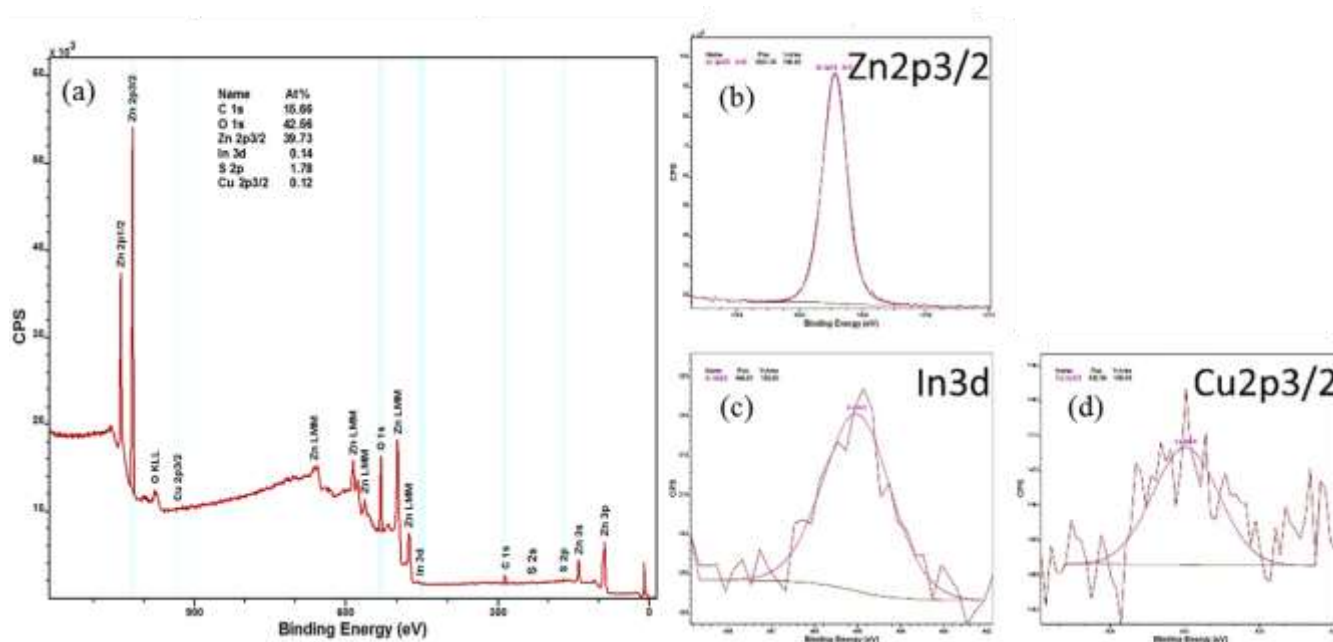


Figure 10 : Spectres XPS du catalyseur avant photocatalyse, (a) spectre général et spectres haute résolution de (b) Zn 2p3/2, (c) In 3d et (d) Cu 2p3/2.

Ces spectres XPS nous indiquent que les différents éléments du catalyseur sont présents, à savoir Cu, In, S, Zn et O. Les pics d'Indium 3d et de Cuivre 2p3/2 sont quant à eux, retrouvés aux positions caractéristiques de CuInS₂/ZnS.

Le catalyseur avant photocatalyse n'est donc pas altéré par la technique utilisée pour le dépôt, à savoir la mise en solution du catalyseur puis le séchage à 70 °C. Ceci est montré par l'aspect homogène des particules observées sur les images MEB, ainsi que par les analyses XPS qui montrent bien tous les éléments du catalyseur ZnO/ZCIS.

V.4.2 Stabilité du dépôt

Afin d'optimiser le dépôt du catalyseur tout en gardant une bonne stabilité, des études ont été menées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). En augmentant la concentration de la suspension (2,5 mg/mL à 30 mg/mL) à déposer et en diminuant le nombre de dépôt (48 à 4), la masse déposée reste la même, mais la stabilité après immersion n'est pas comparable (Figure 11).

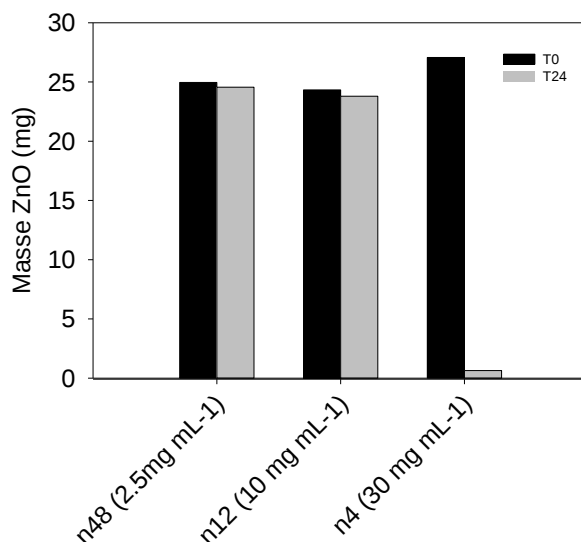


Figure 11 : Masse du dépôt de ZnO avant et après immersion statique à l'obscurité.

Nous pouvons voir sur la figure 11 que pour le dépôt n4 (4 dépôts de la suspension à 30 mg/mL), une perte totale de la masse déposée est observable après 24 h d'immersion statique à l'obscurité. Une autre méthode d'optimisation du dépôt a été testée. Des solutions de catalyseur allant de 2,5 mg/mL à 50 mg/mL sont déposées en 1 ou 10 fois dans le microréacteur. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un dépôt unique d'une suspension de ZnO/ZCIS à 25 mg/mL et 50 mg/mL, car en condition d'immersion statique durant 24 h, aucune perte de masse n'est observée.

Des expériences avec un dépôt de ZnO/ZCIS (25 mg/mL) par immersion dynamique à l'eau du robinet et en l'absence ou en présence d'Ifosfamide sous irradiation solaire ont été menées (Figures 12 et 13).

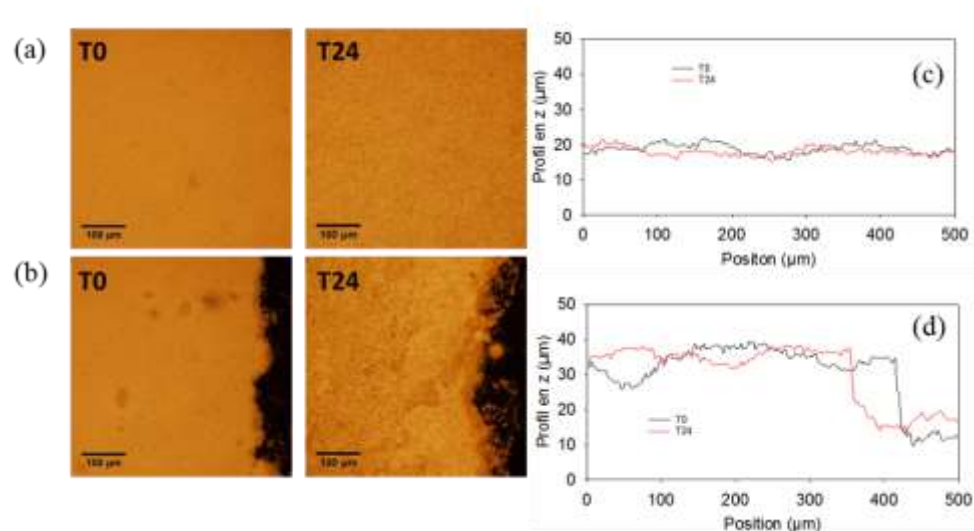


Figure 12 : Immersion d'un dépôt de ZnO/ZCIS (25 mg/mL) dans l'eau du robinet en l'absence d'Ifosfamide : (a) microscopie optique au centre du dépôt, (b) à la paroi du microcanal, (c) profil en z au centre du dépôt et (d) à la paroi du microcanal.

Nous observons sur ces images de microscopie optique que le matériau ZnO/ZCIS reste intègre après 24h d'immersion dynamique à l'eau sans Ifosfamide (Figure 12 (a et b)). Le profil en z (figure 12 (c et d)) indique une valeur de taille de dépôt qui ne change pas après immersion. Ceci confirme la valeur d'environ 20 μm trouvée par analyse MEB. Ces tests ont été effectués également en présence d'Ifosfamide (10 mg/L), et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 13.

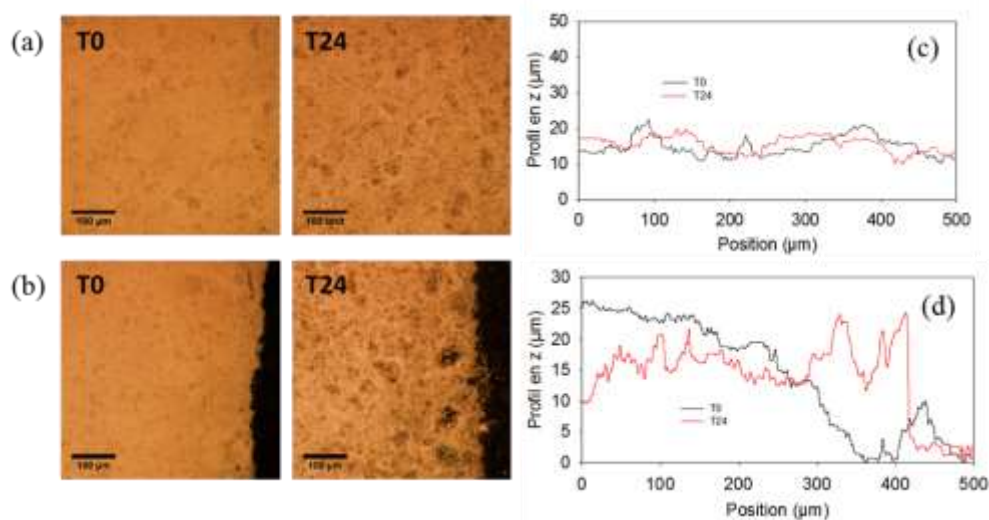


Figure 13 : Immersion d'un dépôt de ZnO/ZCIS (25 mg/mL) dans l'eau du robinet en présence d'Ifosfamide (10 mg/L) : (a) microscopie optique au centre du dépôt, (b) à la paroi du microcanal, (c) profil en z au centre du dépôt et (d) à la paroi du microcanal.

Les mêmes résultats que sans Ifosfamide sont observables. Sur les images par microscopie optique, aucune altération du dépôt n'est observée que ce soit au centre ou à la paroi, et aucune perte d'épaisseur lors de l'immersion pendant 24 h (Figure 13 (a et b)).

Notons que le dépôt unique de catalyseur permet non seulement de réduire les coûts de production de catalyseur, mais présente également un gain considérable de temps.

En parallèle de ces études de stabilité du dépôt de ZnO/ZCIS dans le microcanal, des expériences de photocatalyse en microréacteur ont été menées.

V.4.3 Microréacteur monocanal droit

Avec le microréacteur monocanal droit présenté précédemment (cf. V.2.2), nous avons obtenu une dégradation partielle de l'Ifosfamide comme en témoigne la figure 14. Avec ces résultats, il apparaît qu'un microréacteur unique ainsi qu'un débit ne permettant qu'un faible temps de contact avec le photocatalyseur ne suffisent pas pour dégrader totalement la molécule d'Ifosfamide.

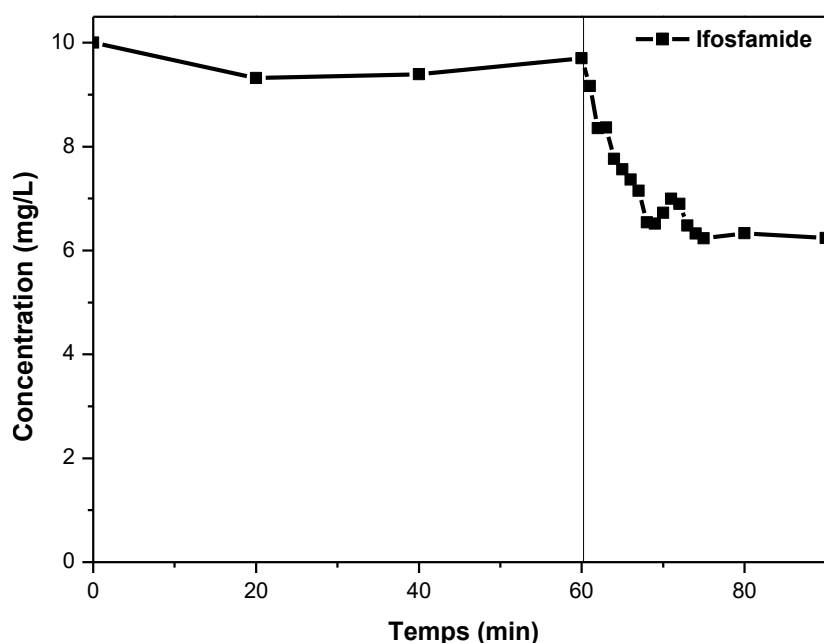


Figure 14 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide dans un microréacteur avec un débit de 5 mL/h et une intensité de 4,0 mW/cm² ; temps de passage = 40 s.

Nous observons une dégradation d'environ 40% de la molécule d'Ifosfamide lors du suivi par HPLC. Ceci signifie que la longueur du canal n'est pas suffisante pour dégrader complètement la molécule d'Ifosfamide. Nous avons donc augmenté la longueur du canal en utilisant deux microréacteurs montés en série (140 mm de longueur), puis après un premier passage de la solution à traiter, une réinjection de la solution est effectuée afin qu'elle repasse dans les deux microréacteurs (ce qui correspond à 280 mm de longueur). Les résultats de cette expérience sont présentés figure 15.

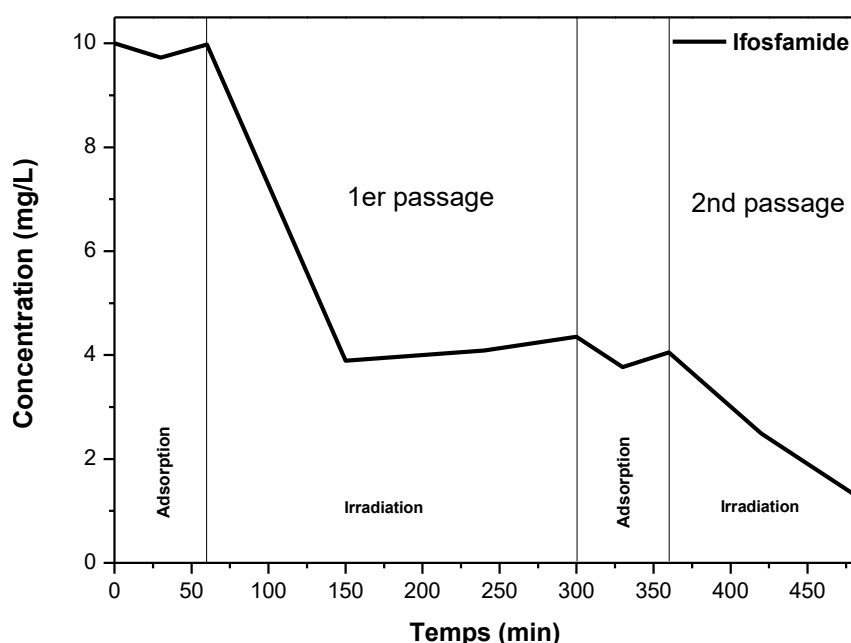


Figure 15 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide dans deux microréacteurs suivie d'un recyclage de la solution déjà traitée dans ces mêmes microréacteurs. Débit = 5 mL/h, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Pour cette expérience, une solution d'Ifosfamide (10 mg/L) est injectée dans deux microréacteurs en série (premier passage de la figure 15) puis la solution à traiter est réinjectée dans les deux microréacteurs (second passage sur la figure 15). Ces résultats indiquent qu'en allongeant le microcanal, l'Ifosfamide est presque complètement dégradé. Cependant, un manque de solution à la fin de la manipulation nous a contraint à stopper l'expérience. Ces résultats sont intéressants car ils montrent qu'au minimum 280 mm de longueur de canal sont nécessaires pour dégrader l'Ifosfamide.

Nous avons donc décidé d'optimiser la longueur du canal avec une nouvelle géométrie lors de la fabrication du microréacteur.

V.4.4 Microréacteur monocanal en serpentin

Les premières expériences menées à l’aide du microréacteur monocanal droit nous ont permis de développer une architecture permettant une meilleure dégradation de l’Ifosfamide en augmentant le temps de passage dans le microréacteur. Nous avons opté pour le microréacteur monocanal en serpentin présenté dans une partie précédente (cf. V.2.2). Ce réacteur, grâce à sa longueur plus importante, devrait pouvoir permettre d’obtenir de meilleurs résultats en photocatalyse.

V.4.4.1 Optimisation du dépôt

Suite aux résultats obtenus avec les expériences de stabilité du dépôt (multiple ou unique), des tests de photocatalyse ont été menés afin d’étudier quels dépôts étaient optimaux pour la photodégradation. Les premières expériences entre le dépôt multiple et le dépôt unique ont été effectuées avec le colorant Orange II et n’ont montré aucune différence entre une masse déposée de 180 mg (dépôt multiple) dans le microcanal et 40 mg déposé (dépôt unique avec une suspension de ZnO/ZCIS de 50 mg/mL) (Figure 16). Nous avons également comparé ces dépôts à une masse déposée de 20 mg (suspension de 25 mg/mL) par microcanal (Figure 16).

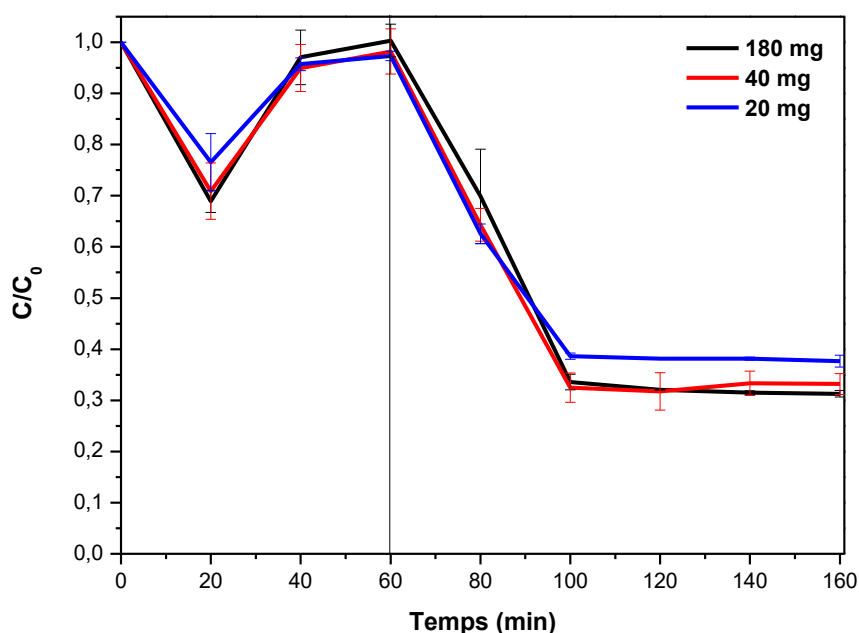


Figure 16 : Cinétiques de dégradation de l'Orange II avec différentes masses de catalyseur déposées : 180 mg (dépôt multiple), 40 mg (dépôt unique) et 20 mg (dépôt unique). Débit = 5 mL/h et $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Ces résultats révèlent qu'entre dépôts multiple et unique, aucune différence n'est observable. Cependant, entre 40 mg et 20 mg déposés, une légère différence, peu significative, est notée. Pour les expériences suivantes avec l'Ifosfamide, seuls les dépôts uniques seront testés.

V.4.4.2 Influence de la concentration en Ifosfamide dans un microréacteur

Nous avons tout d'abord fait varier la concentration en Ifosfamide afin d'évaluer son influence sur la cinétique de dégradation. La concentration habituelle étant de 10 mg/L, des essais avec des concentrations plus faibles de 2,5 mg/L et 5 mg/L ont été réalisés. Ces expériences ont été menées dans un seul microréacteur où la masse de catalyseur déposée est de 20 mg. Les prélèvements ont été effectués sur des temps plus rapprochés (de l'ordre du temps de passage, environ 5 min). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 17.

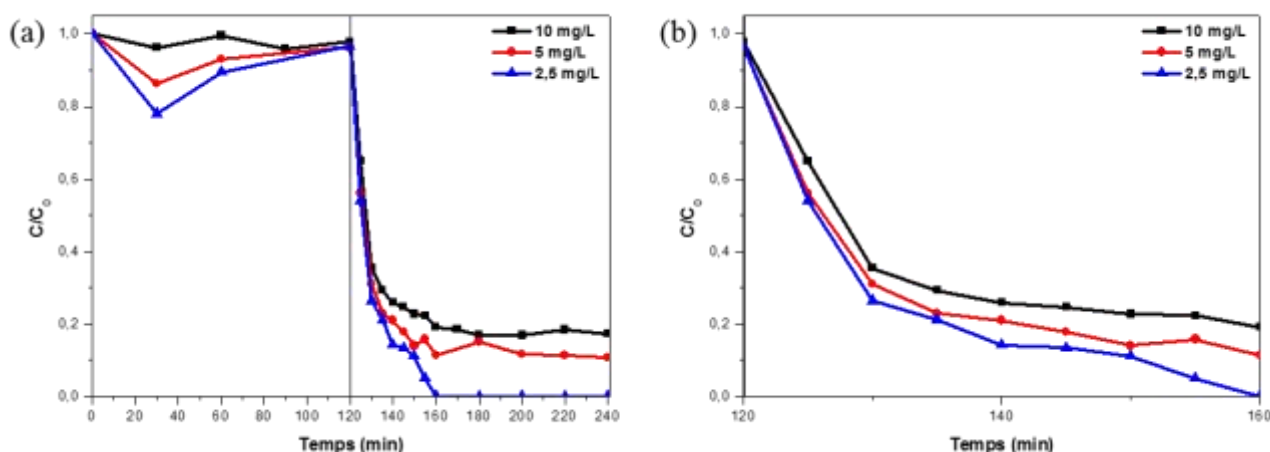


Figure 17 : (a) Influence de la concentration en Ifosfamide sur la cinétique de dégradation et (b) zoom sur la partie irradiation. Débit = 5 mL/h ; temps de passage = 5 min ; $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$

Nous pouvons voir sur la figure 17 (b) que la différence ne se situe pas seulement au palier obtenu en fin de photocatalyse. En effet, la cinétique de dégradation est légèrement différente pour les trois valeurs de concentration. Plus la concentration est élevée, plus la vitesse initiale de dégradation sera faible et plus le palier en fin de dégradation sera élevé correspondant à un taux de conversion plus faible. Ceci provient du fait que les sites actifs du catalyseur seront moins disponibles à forte concentration d'Ifosfamide, ceci étant vérifié sur les résultats présentés sur la figure 17. En prenant seulement les premiers points de l'irradiation, on peut en déduire une constante apparente k de la dégradation de l'Ifosfamide. Les valeurs des constantes apparentes pour les concentrations 2,5, 5 et 10 mg/L sont respectivement les suivantes (Tableau 2) : 0,095, 0,079 et 0,069 min^{-1} .

Tableau 2 : Variation de la pseudo constante de vitesse de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la concentration initiale ; débit à 5 mL/h dans un microréacteur.

	C. Ifosfamide 2.5 (mg/L)	C. Ifosfamide 5 (mg/L)	C. Ifosfamide 10 (mg/L)
Constante apparente initiale (min^{-1})	0,095	0,079	0,069

Une faible influence de la concentration initiale en Ifosfamide sur la constante de vitesse apparente initiale est ainsi mise en évidence.

V.4.4.3 Influence de la longueur du canal sur la cinétique de photodégradation de l'Ifosfamide

V.4.4.3.1 Dégradation de l'Ifosfamide dans un microréacteur

Les résultats obtenus avec un microréacteur et des dépôts uniques de 20 mg et 40 mg sont présentés figure 18. La longueur du canal est de 420 mm pour un débit de 5,0 mL/h, soit un temps de passage de 5 min.

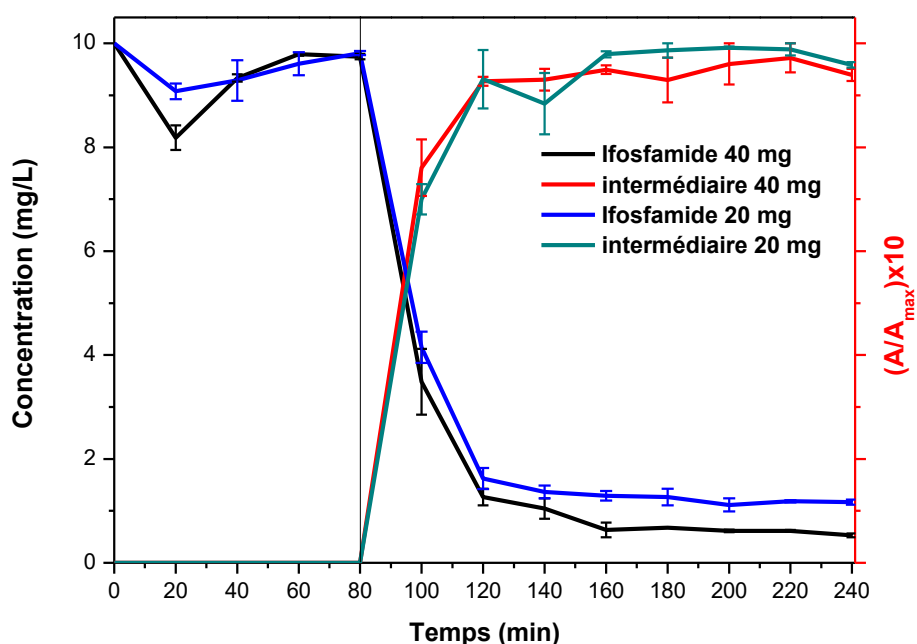


Figure 18 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la masse déposée dans un microréacteur. Débit = 5 mL/h, intensité $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Nous observons toujours cette différence peu significative (Figure 18) entre 40 mg et 20 mg de catalyseur déposé comme le montrent respectivement les courbes noire et bleue. Cependant, l'Ifosfamide n'est pas complètement dégradé (maximum à 95%). Les courbes rouge et verte représentent l'intermédiaire de dégradation de l'Ifosfamide, et nous voyons qu'avec un microréacteur, cet intermédiaire n'est pas du tout dégradé, et cela quelle que soit la masse déposée. Ceci signifie que la longueur du canal n'est pas suffisante pour dégrader cette molécule intermédiaire, et qu'il faudra agrandir la longueur du canal en augmentant le nombre de microréacteurs montés en série.

V.4.4.3.2 Dégradation de l'Ifosfamide dans deux microréacteurs

Les résultats présentés figure 19 montrent la dégradation de l'Ifosfamide et de son intermédiaire à l'aide de deux microréacteurs montés en série. La longueur du canal dans ce cas de figure est de 840 mm.

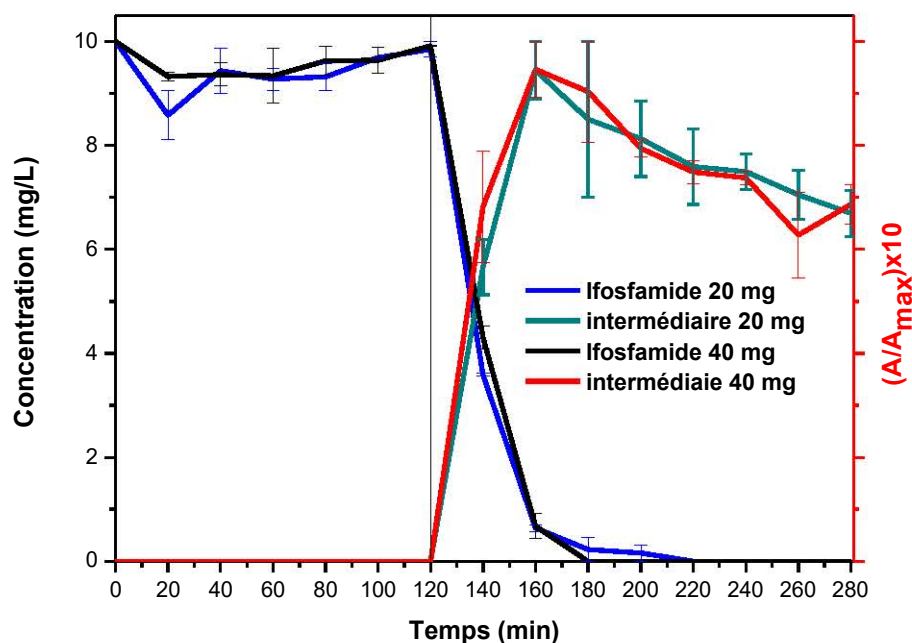


Figure 19 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la masse déposée dans deux microréacteurs. Débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm².

Les courbes noire et bleue montrent que l'Ifosfamide est dégradé complètement avec deux microréacteurs. Cependant, l'intermédiaire de dégradation est dans les deux cas (20 mg ou 40 mg) dégradé à hauteur de 30% à la fin de la manipulation.

A partir de ces résultats, et dans un souci de réduction des coûts pour une éventuelle utilisation à l'échelle industrielle, seul le dépôt de 20 mg par microréacteur a été retenu.

V.4.4.3.3 Dégradation de l'Ifosfamide dans quatre microréacteurs

Avec 4 microréacteurs, les résultats sont décrits sur la figure 20. La longueur du canal dans cette configuration est de 1,68 m et le temps de résidence de la solution d'Ifosfamide dans le réacteur est de 20 min.

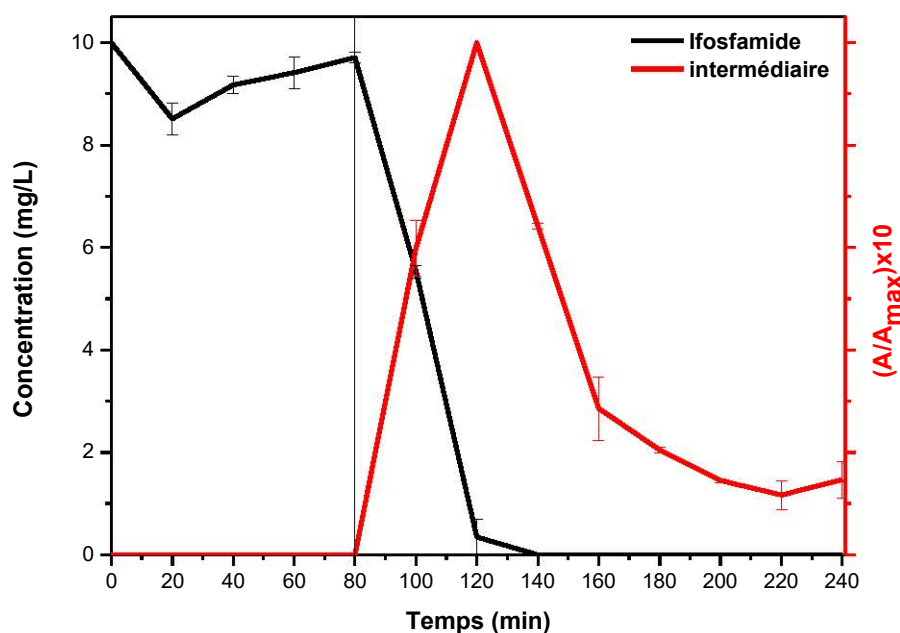


Figure 20 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide à l'aide de quatre microréacteurs, 20 mg déposés dans chaque microréacteur, débit = 5 mL/h, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Avec cette longueur de canal, l'Ifosfamide est complètement dégradé, ce qui valide les résultats obtenus précédemment avec deux microréacteurs. Cependant, le produit intermédiaire est encore présent à hauteur de 20% dans la solution en sortie des quatre microréacteurs. Ce résultat montre que l'ajout d'un microréacteur supplémentaire en série aurait pu éliminer complètement toute trace d'Ifosfamide et de son intermédiaire.

V.4.4.3.4 Influence du débit sur la photodégradation de l'Ifosfamide dans quatre microréacteurs

Nous avons ensuite fait varier le débit qui impose le temps de passage dans les microréacteurs. Les résultats sont présentés sur la figure 21. Le débit peut être modifié à l'aide du pousse seringue. Les valeurs de 5 ; 7,5 et 10 mL/h ont été choisies pour évaluer l'influence du débit sur la dégradation de l'Ifosfamide.

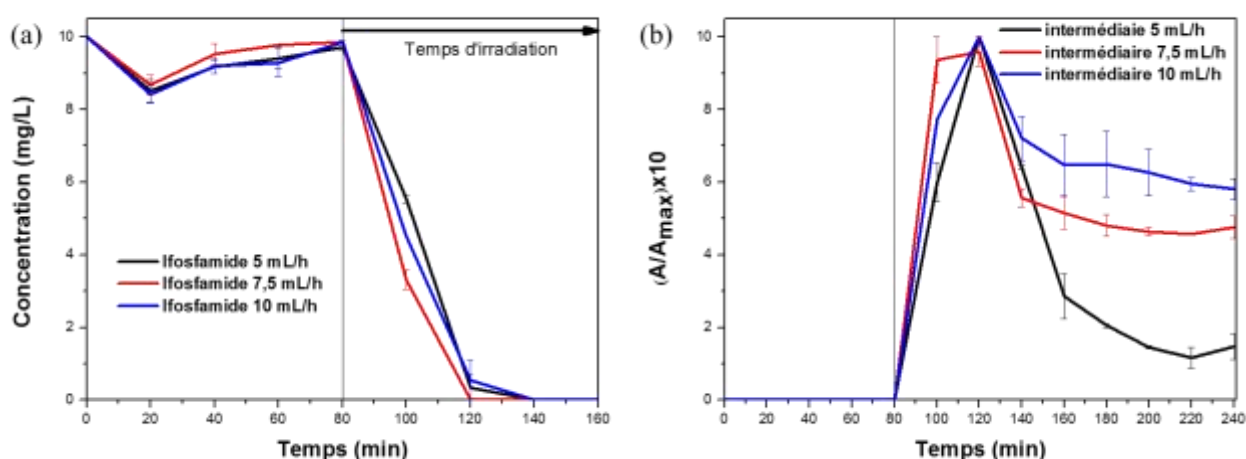


Figure 21 : (a) Cinétiques de dégradation de l'Ifosfamide en fonction du débit et (b) cinétique de dégradation de l'intermédiaire en fonction du débit. $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

D'après les résultats (distribution gaussienne) (Figure 21 (a)), le débit n'a presque aucune influence sur la dégradation de l'Ifosfamide, car en le doublant, le taux de dégradation de cette molécule est identique à celui obtenu avec deux microréacteurs. Cependant, le débit a une influence considérable sur la minéralisation. En effet, à 10 mL/h dans quatre microréacteurs, ce qui correspond à deux microréacteurs, nous avons confirmation des résultats décrits figure 19 qui correspondent à une dégradation d'environ 30% des produits intermédiaires. Ce résultat est logique, puisque l'Ifosfamide disparaît très rapidement avec deux microréacteurs (soit un temps de séjour divisé par deux et donc identique à celui d'un débit de 10 mL/h pour 4 microréacteurs). La même remarque peut être faite pour le comportement de l'intermédiaire. Nous pouvons conclure que c'est le temps de séjour qui va imposer la cinétique de dégradation et donc l'efficacité du procédé (indépendamment du débit et du nombre de microréacteurs).

V.4.4.4 Produits issus de la dégradation de l'Ifosfamide

Les analyses HPLC ont montré l'apparition d'un pic provenant des sous-produits de la dégradation de l'Ifosfamide (cf. V.3). Des expériences ont donc été effectuées afin de caractériser ces sous-produits.

Dans un premier temps, des analyses de COT ont été menées afin de déterminer le degré de minéralisation de l'Ifosfamide. Un échantillon de 50 μL de la solution mère d'Ifosfamide (10 mg/L) a été injectée dans l'analyseur ; nous avons trouvé une valeur de 5,0 mg/L de COT. La valeur de COT trouvée pour un échantillon traité par photocatalyse dans quatre microréacteurs est de 0 mg/L, ce qui indique une bonne minéralisation de la molécule d'Ifosfamide.

Nous avons ensuite analysé par spectrométrie de masse (MALDI) trois fractions, représentées sur la figure 22, afin d'obtenir la masse moléculaire des composés contenus dans chacune des fractions. Ceci permet, par utilisation de la masse molaire, de déterminer une structure possible des molécules présentes dans chaque fraction.

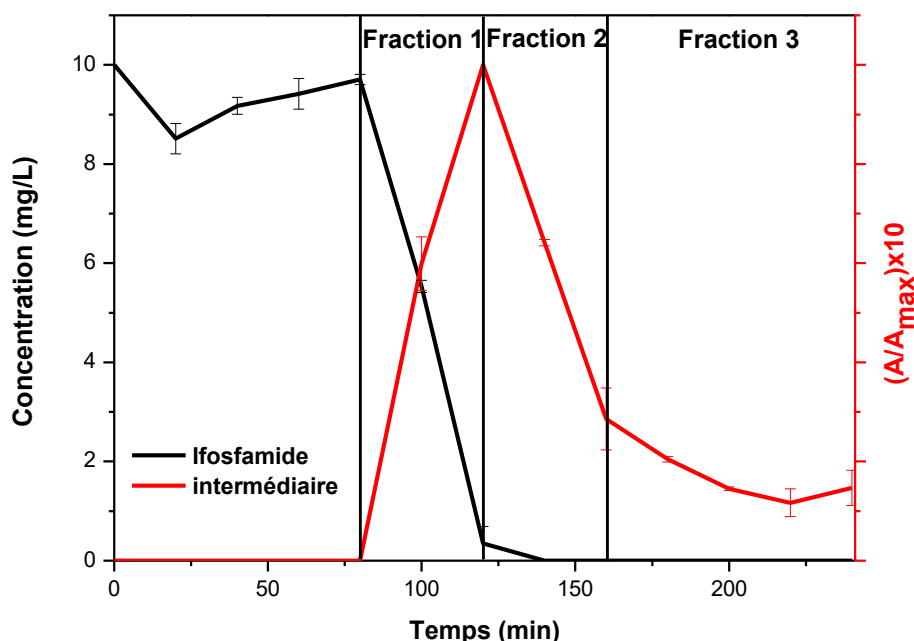


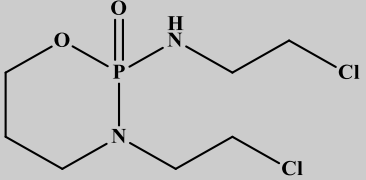
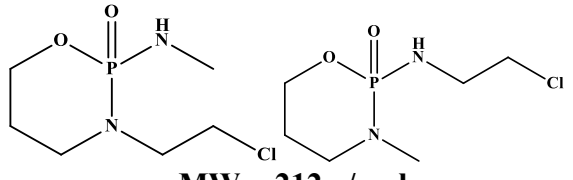
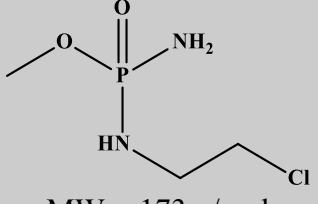
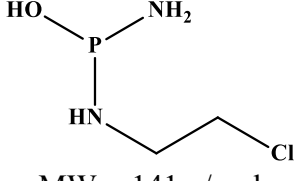
Figure 22 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide. Débit = 5 mL/h, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$ et les différentes fractions analysées par spectrométrie de masse.

Les trois fractions représentées figure 22 correspondent à :

- la fraction 1 correspond à la dégradation de l'Ifosfamide et à l'apparition des intermédiaires de dégradation (respectivement courbes rouge et noire),
- la fraction 2 est la dégradation des produits intermédiaires,
- la fraction 3 correspond à la dégradation des produits intermédiaires lorsque leur concentration devient inférieure à 30%.

Les résultats présentés dans le tableau 3 ont été obtenus en analysant ces trois fractions par spectrométrie de masse.

Tableau 3 : Structure possible des intermédiaires de la photodégradation de l'Ifosfamide en fonction de la fraction prélevée.

Structure possible	Fraction
 MW = 261 g/mol	Trouvé majoritairement dans la fraction 1 Traces dans les fractions 2 et 3
 MW = 212 g/mol	Présent dans la fraction 1
 MW = 173 g/mol	Présent dans la fraction 1 Fortement présent dans la fraction 2 et surtout dans la fraction 3
 MW = 141 g/mol	Présent dans les fractions 2 et 3

Dans la fraction 1, correspondant à la dégradation de l'Ifosfamide, il y a apparition d'un sous-produit de dégradation ayant une masse molaire comprise entre 173 g/mol et 212 g/mol. C'est ce produit qui sort avec un temps de rétention en HPLC d'environ 8 min.

Des analyses par chromatographie ionique ont été menées afin de détecter les anions apparaissant dans la solution au cours de la photocatalyse en microréacteur. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs de concentration des différents anions obtenus par chromatographie ionique au cours de la photocatalyse dans 4 microréacteurs.

Echantillon	Conc. Cl^- (mg/L)	Conc. NO_3^- (mg/L)	Conc. PO_4^{3-} (mg/L)
Eau préparation	0,1	0,2	n.a.
Solution Ifosfamide (10 mg/L)	0,1	0,2	0
Après adsorption	0,5	0,3	0,3
+ 20 min irradiation	0,8	0,3	0,3
+ 40 min irradiation	1,5	0,3	0,3
+ 100 min irradiation	4,0	0,3	0,4
+ 160 min irradiation	5,1	0,3	0,4
+ 220 min irradiation	6,9	0,4	0,5
Valeurs théoriques	2,7	1,0	1,2

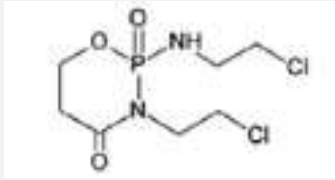
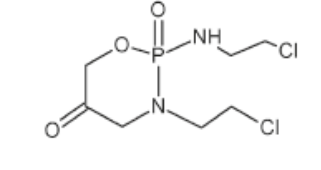
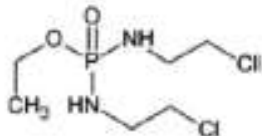
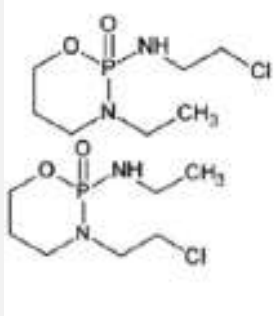
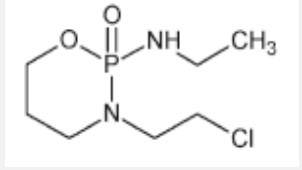
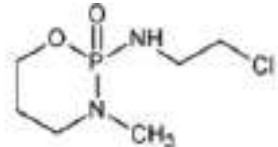
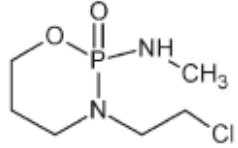
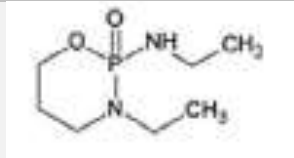
Lors de ces analyses, il a été observé que ce sont les ions chlorures (Cl^-) que l'on retrouve en plus forte concentration en fin de photocatalyse, ce qui signifie que ce sont bien les liaisons unissant les atomes de chlore avec les carbones de l'Ifosfamide qui sont rompues les premières lors de la photocatalyse. Ce résultat est en accord avec les recherches déjà entreprises sur la photocatalyse des composés organochlorés, la rupture de la liaison C-Cl est une des premières à se produire [12]. Par contre, même si nous observons une évolution des concentrations en ions nitrates (NO_3^-) et en ions phosphates (PO_4^{3-}) au cours du temps, le bilan matière des atomes de phosphore et d'azote est loin d'être complet. Après 220 min d'irradiation seul 35% de l'azote est minéralisé (cette dernière est potentiellement supérieure car ne prend pas en compte la concentration en ion ammonium NH_4^+) et 39% pour le phosphore. Ceci prouve bien qu'au fur et à mesure de la photocatalyse, la molécule d'Ifosfamide est bien dégradée mais que la minéralisation est beaucoup plus complexe.

Les valeurs anormalement élevées obtenues lors des analyses de chromatographie ionique peuvent provenir du relargage d'espèces adsorbées. En effet, le catalyseur n'ayant pas été fraîchement déposé dans le microréacteur, une partie des ions chlorures, de la molécule d'Ifosfamide ou des sous-produits issus de la dégradation a pu s'adsorber à la surface du catalyseur lors d'expériences précédentes. Le relargage de ces espèces entraîne une augmentation de la valeur de la concentration en Cl^- .

En comparant les résultats obtenus lors de l'analyse des fractions en spectrométrie de masse par rapport aux sous-produits habituels, issus de la dégradation de l'Ifosfamide que l'on retrouve dans la littérature, de grandes différences apparaissent.

La molécule ayant pour masse molaire 212 g/mol, est retrouvée dans la littérature. Elle peut être obtenue par photocatalyse avec TiO_2 comme le montrent les recherches de Lai *et al.* [13]. Ces derniers obtiennent leurs meilleurs résultats pour une concentration en TiO_2 de 100 mg/L et une concentration en Ifosfamide de 100 $\mu\text{g/L}$ à $\text{pH} = 5,5$. Cependant, un traitement Fenton comme indiqué par Stieber *et al.* [14] permet également d'obtenir ce sous-produit. L'utilisation de Fe^{2+} et H_2O_2 leur permet une dégradation complète de l'Ifosfamide et d'obtenir la molécule à 212 g/mol. Cette technique dégrade la molécule d'Ifosfamide par l'intermédiaire de la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ (Tableau 5). Les autres sous-produits possibles que nous avons référencés dans le tableau 2 ne sont aucunement retrouvés dans la littérature. Ceci provient du fait que l'espèce réactive de l'oxygène jouant le rôle principal pour la dégradation de l'Ifosfamide est l' $^1\text{O}_2$ (cf. V.3.2).

Tableau 5 : Structure obtenue dans la littérature pour la dégradation de l'Ifosfamide.

Lai <i>et al.</i> [13] Photocatalyse	Stieber <i>et al.</i> [14] Différents procédés
 MW = 274 g/mol	 MW = 274 g/mol Traitement : Fe²⁺/H₂O₂ puis Zero Valence Iron (ZVI)
 MW = 248 g/mol	
 MW = 226 g/mol	 MW = 226 g/mol Traitement : Pt/H₂ puis ZVI
 MW = 212 g/mol	 MW = 212 g/mol Traitement : Fe²⁺/H₂O₂
 MW = 192 g/mol	

V.4.4.5 Influence des ions phosphates et hydrogénophosphates en solution sur la cinétique de dégradation de l'Ifosfamide

Des expériences de photocatalyse de l'Ifosfamide ont été menées en présence de certains sels de phosphate comme le phosphate de sodium Na_3PO_4 ou encore l'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 (10 mM) communément utilisés pour l'ajustement de pH. L'effet de ces sels a déjà été commenté dans le chapitre II pour la photocatalyse de l'Orange II. Avec l'Orange II, Na_3PO_4 n'avait aucun effet et Na_2HPO_4 ralentissait considérablement la photocatalyse. Ces expériences ont été menées à l'aide de quatre microréacteurs montés en série et 20 mg de catalyseur déposés dans chacun d'eux. Les résultats obtenus avec l'Ifosfamide sont présentés sur la figure 23.

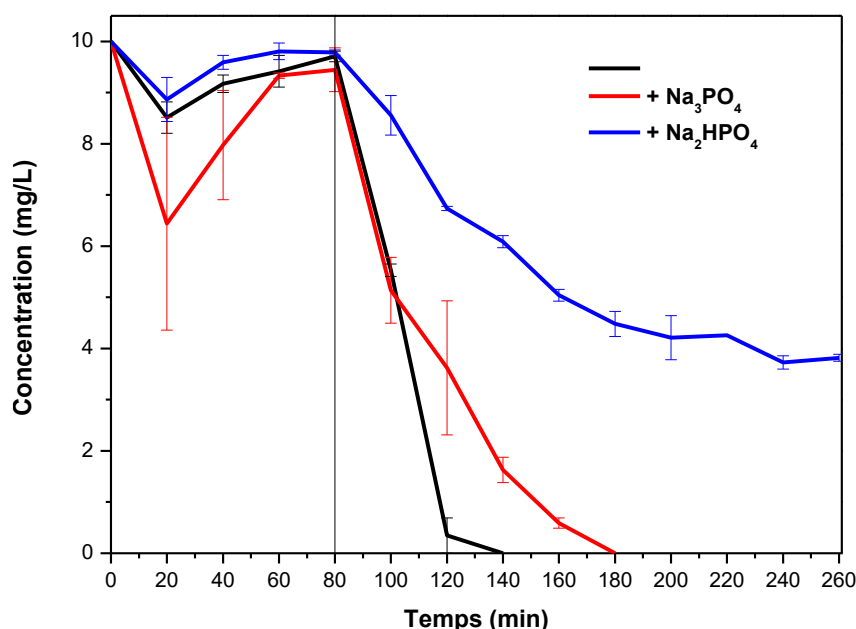


Figure 23 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en présence de sels de phosphate (10 mM). Débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Les résultats sont proches de ceux obtenus avec l'Orange II (présentés dans le chapitre II). Na_3PO_4 ralentit légèrement la photocatalyse alors qu'il accélérerait cette dernière avec l'Orange II. En présence de Na_2HPO_4 , la photocatalyse est ralentie considérablement. Ce perturbateur semble soit fortement s'adsorber à la surface du catalyseur ZnO/ZCIS et bloquer les sites actifs soit consommer les EROs générés à la surface du catalyseur. Cependant, l'ajout de Na_3PO_4 entraîne une modification du pH (11,5) de la solution d'Ifosfamide qui devient supérieur au

point isoélectrique (PI = 8,35). A pH supérieur au PI, la répulsion des charges entre le catalyseur ZnO/ZCIS et PO_4^{3-} empêche l'adsorption de ce sel à la surface du catalyseur.

Malheureusement, les perturbations sur le spectre d'HPLC, dues à la présence de ces sels de phosphate, rendent impossible le suivi de l'apparition des sous-produits de dégradation de l'Ifosfamide.

V.4.4.6 Stabilité du dépôt du catalyseur

Dans un premier temps, la stabilité du dépôt a été étudiée en effectuant des cycles de recyclage. Les résultats sont présentés sur la figure 24.

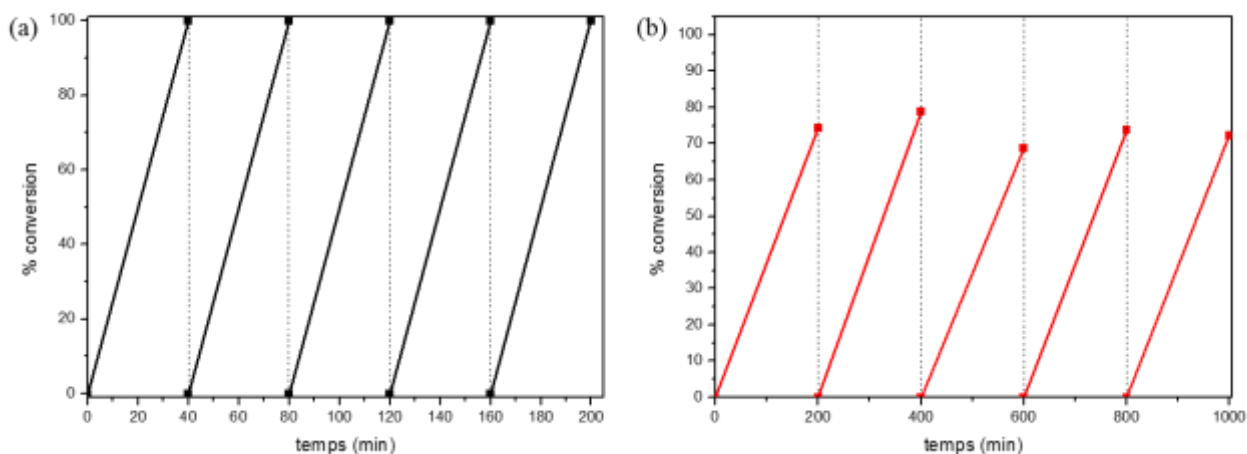


Figure 24 : Conversion (a) de l'Ifosfamide et (b) de l'intermédiaire de dégradation, sur 5 cycles. Débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$.

Cinq cycles de recyclage ont été effectués afin d'observer une éventuelle baisse de l'efficacité photocatalytique du catalyseur déposé. Nous voyons que pour l'Ifosfamide, une dégradation complète est obtenue lors des 5 cycles de recyclage. Pour la dégradation, des sous-produits aucune baisse de l'efficacité photocatalytique n'est observable. La conversion d'environ 70% de la molécule principale des sous-produits constatée lors des 5 cycles prouve la bonne stabilité du catalyseur déposé.

Afin de déterminer la concentration en ions Zn^{2+} relargués par le catalyseur ZnO/ZCIS, des analyses de spectrométrie à torche à plasma (ICP) ont été menées. Nous avons analysé la solution mère d'Ifosfamide (10 mg/L) ainsi qu'une solution d'Ifosfamide après 3 passages dans 4 microréacteurs. Les valeurs obtenues sont respectivement 10,76 ppb (partie par milliard) et

22470 ppb. Ceci correspond à 10,76 ng de Zn^{2+} dans la solution d'Ifosfamide et 22,47 μg de Zn^{2+} après 3 passages dans quatre microréacteurs. Pour une masse déposée de 20 mg par microréacteur, soit 80 mg pour les quatre microréacteurs et 3 passages dans ces derniers, nous obtenons une concentration en ions Zn^{2+} relargués de 22,47 μg . Ceci correspond à une perte en Zn^{2+} de 0,028%.

Des analyses XPS ont à nouveau été effectuées sur le catalyseur après photocatalyse afin d'étudier une éventuelle dégradation de ce dernier (Figure 25).

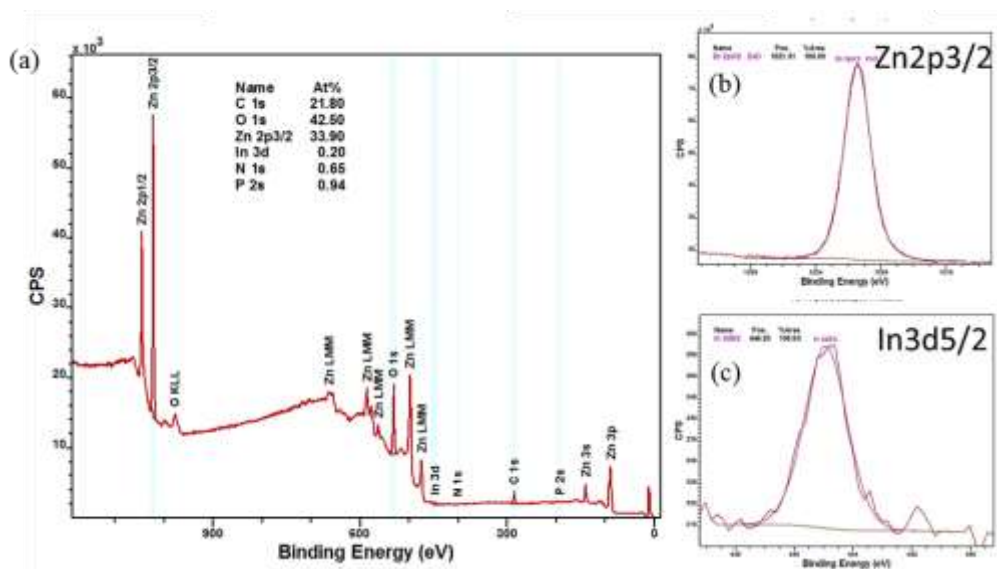


Figure 25 : Spectres XPS du catalyseur après photocatalyse, (a) spectre total, (b) Zn 2p3/2 et (c) In 3d5/2.

Nous pouvons voir sur ces spectres XPS que d'autres éléments sont détectés en plus de ceux composant le catalyseur par rapport aux spectres avant photocatalyse (Figure 25). En effet, nous retrouvons de l'azote (N1s) et du phosphore (P2s) (Figure 26).

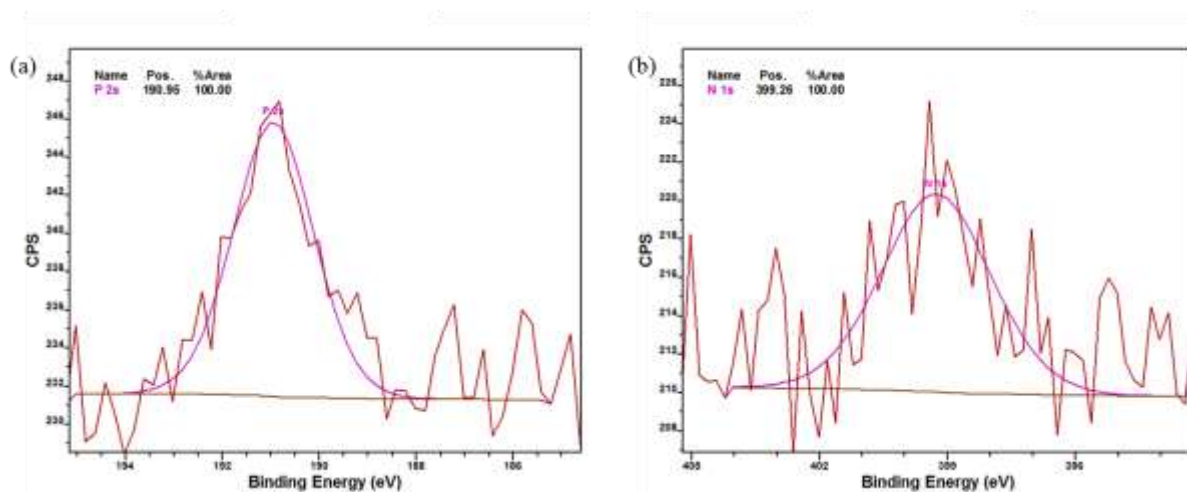


Figure 26 : Spectres XPS du catalyseur après photocatalyse, (a) du P2s et (b) du N1s.

La position énergétique des pics du P2s et du N1s se trouvent respectivement 190,95 eV et 399,26 eV. Ces énergies indiquent que le P2s correspond à du PO_4^{3-} , et le N1s correspond à du NO_3^- .

V.5 Comparaison de la photocatalyse en batch et en microréacteur

Nous avons dans ce chapitre étudié la photocatalyse en batch mais également en microréacteurs. Une comparaison de ces deux techniques est nécessaire afin d'évaluer l'intérêt de chacune d'entre elles.

Cependant ce comparatif a ses limites car pour que ce soit concluant, il faudrait que les deux méthodes de photocatalyse soient effectuées dans les mêmes conditions. Or l'intensité lumineuse 5 mW/cm^2 est légèrement plus faible en microréacteur (4 mW/cm^2) en raison de la perte due à la transmission à travers la plaque de verre. De plus, dans le microréacteur, le catalyseur est déposé ; la molécule n'est alors en contact qu'avec les sites actifs de la couche superficielle du catalyseur contrairement au batch, ceci a pour effet de limiter la cinétique de dégradation.

Dans un premier temps, en nous basant uniquement sur le temps nécessaire à la dégradation de l'Ifosfamide en batch et en microréacteur, la dégradation en microréacteur paraît plus rapide. Le temps nécessaire pour la minéralisation de la solution d'Ifosfamide (10 mg/L) est de 60 min en batch, contre 40 min en microréacteur (Figure 27).

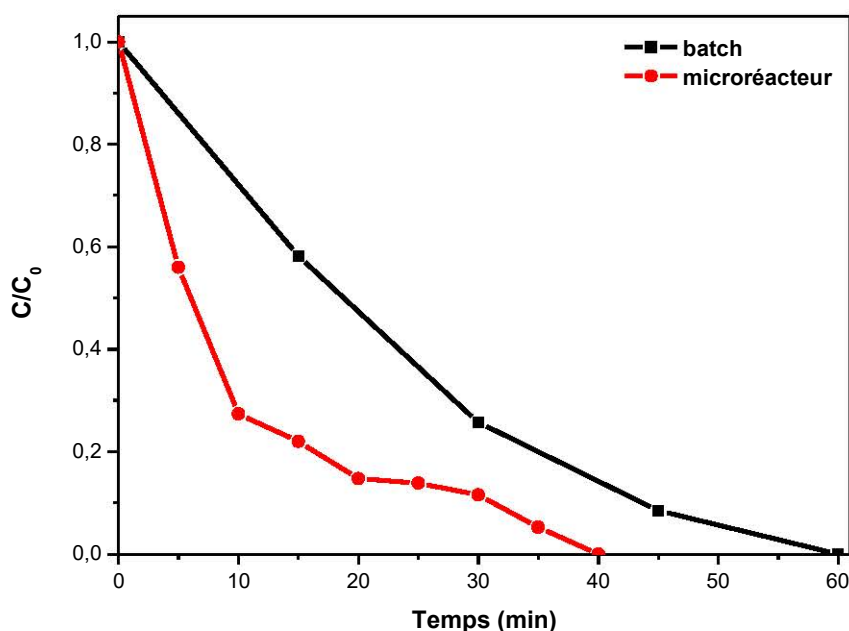


Figure 27 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en batch (courbe noire) et en microréacteur (courbe rouge). $I = 5,0 \text{ mW/cm}^2$ pour le batch, $I = 4,0 \text{ mW/cm}^2$ pour le microréacteur, débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs.

Les constantes de vitesse apparente initiale vont dans ce sens également. Nous obtenons $0,054 \text{ min}^{-1}$ et $0,069 \text{ min}^{-1}$ respectivement en batch et en microréacteur. Au vu de ces temps de dégradation et des constantes de vitesses, nous pouvons considérer que la dégradation est plus rapide en microréacteur malgré l'intensité d'irradiation plus faible de 20%.

Cependant, il faut garder à l'esprit que les volumes de solution traités diffèrent pour ces deux techniques. En effet, en batch, le volume traité est de 50 mL dégradé en 1 h, alors que pour le microréacteur, le volume traité pendant 1 h est de 5,0 mL.

Nous avons donc une cinétique de dégradation plus rapide en microréacteur, mais dont le volume traité est 10 fois plus faible. Afin d'augmenter le volume traité, nous pouvons envisager de multiplier le nombre de canaux en mettant 10 microréacteurs en parallèle (et non plus en série) ou utiliser un réacteur à film tombant.

V.6 Comparaison avec les autres méthodes de traitement

Dans le chapitre III, nous avons vu différentes méthodes de traitement capables de dégrader la molécule d’Ifosfamide. Ces méthodes de traitement font appel aux EROs pour la minéralisation des polluants. Ces différentes techniques sont les suivantes :

- l’association de UV/O₃/H₂O₂,
- l’ozonation O₃,
- la photolyse du peroxyde d’hydrogène UV/H₂O₂,
- le procédé photo-Fenton Fe²⁺/H₂O₂/UV,
- la photocatalyse.

Bien que ces différents procédés permettent tous la dégradation de l’Ifosfamide, ils ne présentent pas la même efficacité comme indiqué dans le tableau 6.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différentes techniques permettant la dégradation de l'Ifosfamide.

Techniques	Conditions expérimentales	% de dégradation	Temps nécessaire	Réf.
Photolyse du peroxyde d'hydrogène UV/H₂O₂	10 mg/L de H ₂ O ₂ UV 200-300 nm I = 480 mJ/cm ² Ifosfamide 1,01 µg/L	100%	-	[15]
O₃/H₂O₂	2,5 mg/L de H ₂ O ₂ 10 mg/L de O ₃ Ifosfamide 6,8 µg/L	39%	120 min	[16]
Ozonation O₃	Ifosfamide 20 mg/L pH = 11	100%	10 min	[17]
O₃/UV/H₂O₂	5 g/L de H ₂ O ₂ UV 254 nm I = 44 mJ/cm ² 10 mg/L de O ₃	94%	120 min	[16]
Photo-Fenton Fe²⁺/H₂O₂/UV	0,6g/L de catalyseur Ifosfamide 9,9 ng/L Lampe à vapeur de Hg 150 W	100%	6 h	[18]
Photocatalyse en batch	Catalyseur 30 mg dans 50 mL 10 mg/L d'Ifosfamide I = 5,0 mW/cm ² solaire	100%	60 min	
Photocatalyse en microréacteur	20 mg de catalyseur déposés Ifosfamide 10 mg/L Débit = 5,0 mL/h I = 4,0 mW/cm ² solaire	100%	40 min	

Ce tableau nous permet de constater que pour les autres méthodes de génération d'EROs, l'irradiation est uniquement de source UV, alors que pour notre étude, nous utilisons une irradiation artificielle reproduisant le spectre solaire.

La génération d'EROs se fait par l'ajout d'une substance capable de libérer un atome d'oxygène supplémentaire. L'utilisation d'ozone nécessite un contrôle de pH, la molécule étant très peu soluble dans l'eau, ce qui constitue l'inconvénient majeur de ce genre de technique. Les procédés utilisant H₂O₂ nécessitent également un contrôle du pH. Le procédé photo-Fenton est également sensible au pH, et nécessite une étape de séparation catalyseur-liquide (dans le cas de Rodriguez-Gil *et al.* [18]). Ces derniers facteurs entraînent des coûts supplémentaires.

Dans le cas de la photocatalyse, la génération d'EROs s'effectue soit par l'intermédiaire de l'eau contenant le polluant, soit par l'oxygène de l'air extérieur. Cependant la photocatalyse en batch nécessite également une étape de séparation catalyseur-liquide ; cette dernière entraîne un coût et du temps supplémentaires.

La photocatalyse en microréacteur présente quant à elle plusieurs avantages :

- une fois le dépôt effectué, la dégradation s'effectue en continue et ne nécessite aucun ajout de produit ni aucune séparation en fin de réaction,
- la dégradation complète de l'Ifosfamide s'effectue en 40 min,
- l'ajout de microréacteurs en parallèle permet le traitement d'un plus grand volume.

Ces différents éléments en font la technique la plus efficace et financièrement intéressante.

V.7 Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de L-H décrit dans le chapitre IV s'écrit de la manière suivante :

$$r = k_r \frac{KC_s}{1+KC_s} \quad (1)$$

Afin de simplifier le bilan, nous prenons comme approximation C_s égal C, la concentration moyenne de l'Ifosfamide du flux de la solution. Ceci signifie que la concentration est supposée constante et qu'il n'existe aucun gradient de concentration entre la paroi catalytique et la solution. Ce modèle s'écrit donc :

$$-k_r \frac{KC}{1+KC} dV = QdC \quad (2)$$

Afin de pouvoir intégrer cette relation entre l'entrée et la sortie du réacteur, nous devons introduire le taux d'avancement $X = 1 - C_s/C_e$ dans l'équation (2) :

$$k_r \frac{V}{Q} = C_e X + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-X} \quad (3)$$

Nous pouvons à présent introduire le temps de passage $\tau = V/Q$ dans l'expression (3), on obtient la relation suivante :

$$k_r \tau = C_e X + \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-X} \quad (4)$$

Nous pouvons remarquer que pour un réacteur donné, le temps de passage τ est fixé. Pour une expérience à C_e donné correspond un taux de conversion à l'équilibre X .

En répétant l'expérience à une autre concentration C_e on obtient une autre valeur à l'équilibre de X . Ces valeurs de X doivent respecter l'équation (4) à 2 paramètres constants k et K .

Ces constantes k_r et K peuvent être déterminées graphiquement ; pour ce faire, nous avons besoin de linéariser l'expression (3) sous la forme $y = a x + b$. L'équation (3) devient donc :

$$-\frac{V}{QC_e X} = -\frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_e X} \ln(1 - X) \quad (5)$$

En traçant $V/(QC_eX)$ en fonction de $\ln(1-X)/(C_eX)$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine $b = 1/k_r$ et le coefficient directeur $a = 1/(k_rK)$. La figure 28 représente le tracé pour différentes concentrations d'Ifosfamide à débit constant de 5 mL/h (cf. V.4.4.2).

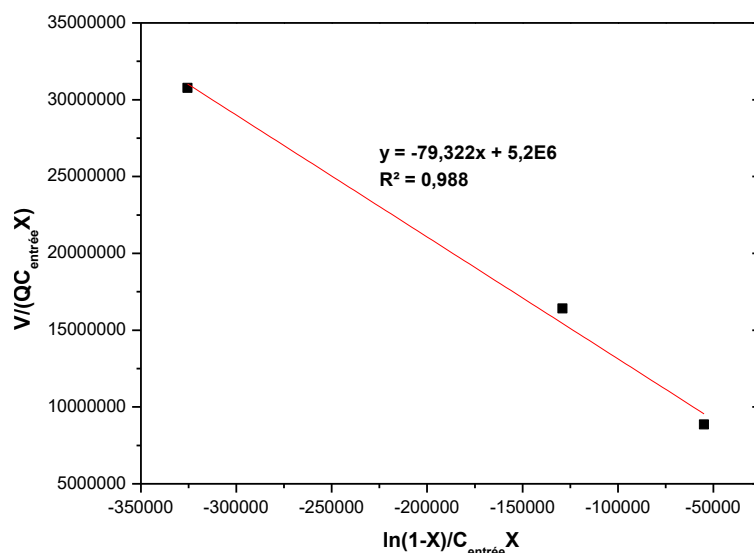


Figure 28 : Représentation graphique de l'expression (5) en fonction du taux de conversion à l'équilibre pour une concentration d'entrée fixée.

Ces coefficients nous permettent de déterminer les constantes k et K (Tableau 7). Cependant, la valeur de K obtenue par linéarisation ne permet pas de représenter correctement les résultats expérimentaux. Les hypothèses faites sur la vitesse de dégradation ne tiennent pas compte de la formation de produits intermédiaires ni d'un gradient de concentration entre la paroi du catalyseur et le flux de matière au sein du microcanal.

Tableau 7 : Valeurs des constantes du modèle de L-H (k, K) déterminées dans le cas du réacteur tubulaire et la constante apparente avec un débit de 5 mL/h et une intensité d'irradiation de 4 mW/cm².

Méthode de calcul	k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	K (L/mol)	k_a (min ⁻¹)
Linéarisation	$1,92 \times 10^{-7}$	66000	0,76
Optimisation	$1,92 \times 10^{-7}$	7000	0,08

Nous avons donc calculé la constante K par une autre méthode en effectuant un ajustement du modèle de L-H avec les points expérimentaux. La nouvelle valeur de K est donnée dans le tableau 7. La concentration d'Ifosfamide étant faible, on peut faire l'approximation de KC

négligeable devant 1 dans l'expression du modèle de L-H. Ceci permet de calculer une constante apparent $k_a = k K$. Nous pouvons constater que la valeur de $k_a = 0,08 \text{ min}^{-1}$ est très proche de celle trouvée expérimentalement en réacteur batch du tableau 1 ($0,05 \text{ min}^{-1}$). Ceci confirme la validité des constantes cinétiques du modèle de L-H déterminées dans le microréacteur.

V.7.1 Modèle L-H dans un microréacteur

A l'aide des constantes obtenues précédemment (Tableau 7), nous avons représenté la variation de la concentration relative de l'Ifosfamide par le modèle L-H et l'avons comparé aux points expérimentaux (Figure 29).

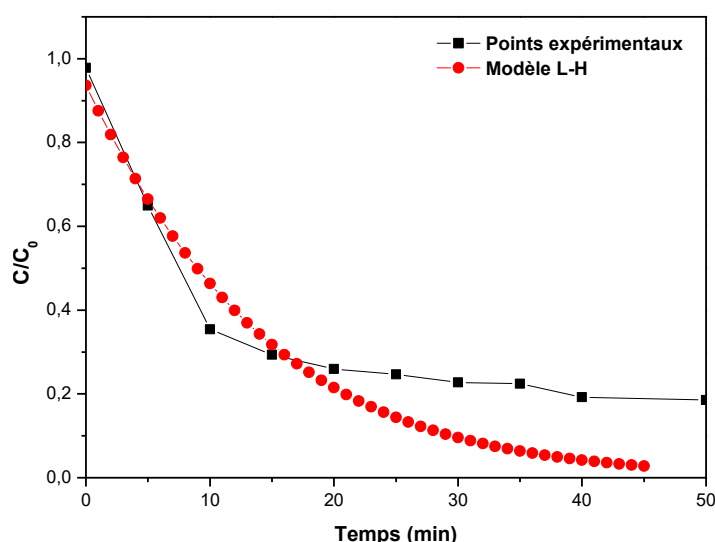


Figure 29 : Représentation du modèle de L-H et comparaison aux points expérimentaux ; la concentration initiale $C_0=10 \text{ mg/L}$ et le débit = 5 mL/h dans un microréacteur.

Nous voyons que le modèle décrit bien la dégradation initiale correspondant aux valeurs expérimentales jusqu'au temps $t = 5 \text{ min}$ qui se trouve être le temps de passage du microréacteur pour un débit de $5,0 \text{ mL/h}$. Ce modèle possède la même cinétique initiale que la dégradation de l'Ifosfamide lors du régime transitoire dans le microréacteur. Cependant, une fois l'équilibre atteint, le modèle prévoit une dégradation plus importante que celle obtenue expérimentalement. Il est probable que la constante d'équilibre d'adsorption/désorption K dépende des sous-produits intermédiaires et n'obéisse pas à une loi correspondant au modèle

de L-H. Dans un autre travail [19], nous avons trouvé que l'absorption de l'Orange II sur ZnO dopé suivait une loi d'adsorption suivant le modèle de Freundlich et non pas de L-H.

Le modèle L-H suit une loi exponentielle décroissante qui permet de prédire la dégradation à un temps court correspondant au temps de passage de 5 min.

V.7.2 Modélisation dans quatre microréacteurs avec le modèle L-H

La modélisation de la photocatalyse dans un microréacteur, ne donne des renseignements que pour des temps correspondant au temps de passage d'un réacteur qui est d'environ 5 min. Nous avons donc utilisé le modèle défini précédemment avec les constantes optimisées dans le cas de quatre microréacteurs connectés en série (Figure 30).

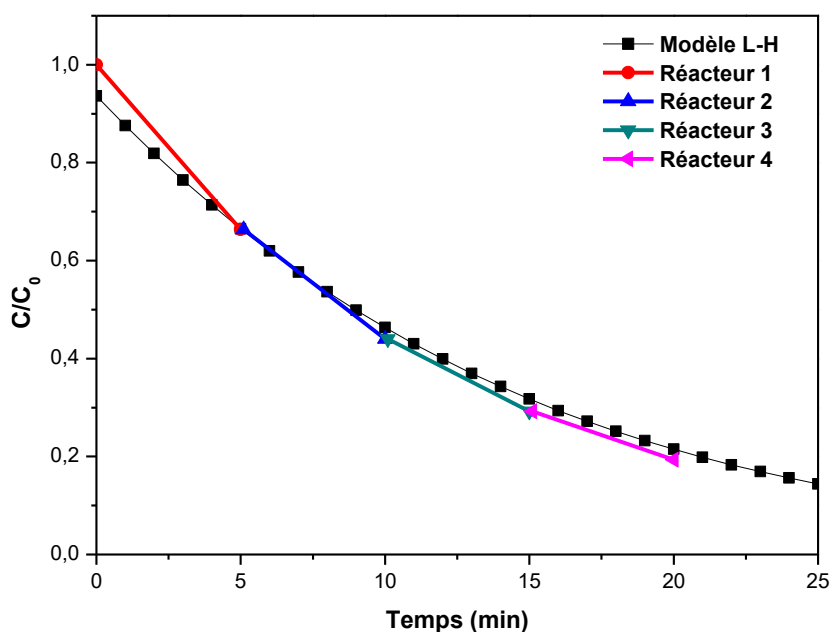


Figure 30 : Représentation du modèle de L-H et comparaison avec quatre microréacteurs en série ; la concentration initiale $C_0=10$ mg/L et le débit = 5 mL/h.

Pour modéliser la dégradation de l'Ifosfamide dans quatre microréacteurs, nous avons pris la valeur de C/C_0 à la sortie du premier microréacteur comme valeur d'entrée dans le second microréacteur en appliquant le même taux de dégradation. Cette action a été réitérée pour le troisième et quatrième microréacteur. Nous obtenons les 4 courbes (rouge, bleue, verte et rose) correspondant à la dégradation pour chaque microréacteur.

Nous voyons que le modèle utilisé prédit parfaitement la dégradation de l'Ifosfamide à la sortie de chaque microréacteur et la dégradation finale obtenue par quatre microréacteurs en série. Ce modèle est donc utilisable pour suivre la dégradation de l'Ifosfamide en microréacteur.

V.8 Simulation de la réaction de dégradation avec le logiciel Comsol

L'intérêt du logiciel Comsol est de permettre la simulation d'une réaction chimique en tenant compte du couplage convection-diffusion entre les phénomènes physiques de transport de matière (convection) et la diffusion des espèces réactives vers la paroi photocatalytique (diffusion). L'écoulement dans le microcanal est de type laminaire compte tenu du très faible nombre de Reynolds. La réaction est introduite dans le modèle sous la forme d'un flux sortant à la paroi du catalyseur. Les paramètres cinétiques sont très proches de ceux définis précédemment par optimisation (Tableau 7).

A la sortie du premier microréacteur, la concentration en Ifosfamide C_1 est réinjectée à l'entrée du second réacteur et ainsi de suite jusqu'au quatrième microréacteur.

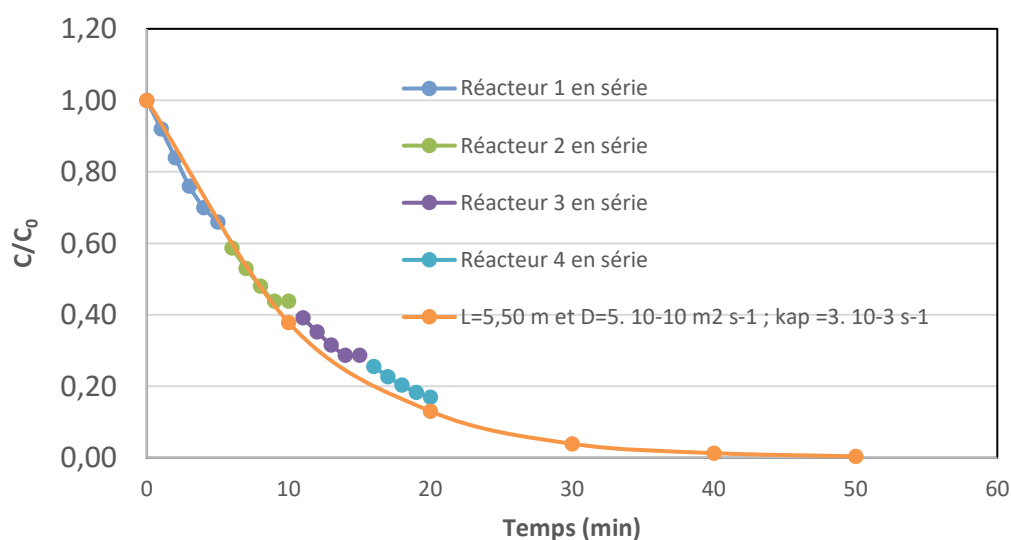


Figure 31 : Modélisation avec Comsol de la dégradation de l'Ifosfamide dans le cas des microréacteurs connectés en série à un débit de 5 mL/h ; modèle équivalent pour un microréacteur fictif de plus grande longueur 5,50 m (courbe orange).

Cette simulation, pour une concentration initiale en Ifosfamide de 10 mg/L, donne un taux de dégradation de 80% en 20 min. Afin de prédire la dégradation complète de l’Ifosfamide, nous avons fixé une longueur plus longue du microcanal. La simulation avec une longueur de 5,50 m (courbe orange) permet d’estimer le temps nécessaire à une dégradation complète de l’ordre de 40 min. D’autre part, il existe un gradient de concentration en sortie de réacteur qui indique que la cinétique est faiblement contrôlée par la diffusion.

V.9 Conclusion

Les expériences de photocatalyse en batch montre que la dégradation de l’Ifosfamide et des sous-produits est complète dans nos conditions expérimentales avec le photocatalyseur ZnO/ZCIS. Les réactions menées en présence de piègeurs montrent le rôle clé joué par l’oxygène singulet $^1\text{O}_2$ dans la photodégradation. En microréacteur, la dégradation de l’Ifosfamide est efficace et plus rapide qu’en batch mais demande au moins quatre microréacteurs en série pour dégrader les sous-produits et 10 microréacteurs en parallèle pour traiter un volume de solution équivalent. L’optimisation du dépôt nous a permis de diviser par 9 la quantité de catalyseur fixé dans le microcanal et d’optimiser sa stabilité. D’après les analyses TOC, la minéralisation de l’Ifosfamide est complète. La recyclabilité du catalyseur a été démontrée en effectuant 5 cycles de recyclage, et les analyses ICP ont montré un très faible taux de relargage du Zn^{2+} .

Nous avons réussi à déterminer les constantes cinétiques apparentes pour la photocatalyse en batch et en microréacteur. L’utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood, dans le cas des microréacteurs, nous permet de déterminer un taux de conversion à la sortie d’un microréacteur. Pour estimer le taux de conversion à un temps suffisant pour atteindre le palier à l’équilibre, il est nécessaire de modéliser la réaction de dégradation avec plusieurs microréacteurs connectés en série entraînant une longueur de microcanal plus importante. Ainsi, avec une longueur correspondant à 4 microréacteurs en série, nous obtenons une dégradation de 80% en 20 minutes.

Ce chapitre nous permet donc d’affirmer que le catalyseur ZnO/ZCIS est efficace pour la dégradation de l’Ifosfamide et de ses sous-produits.

V.10 Références

- [1] H. Franquet-Griell, A. Medina, C. Sans, S. Lacorte, Biological and photochemical degradation of cytostatic drugs under laboratory conditions, *J. Hazard. Mater.*, 2017, 323, 319-328.
- [2] J. Ferre-Aracil, Y. Valcarcel, N. Negreira, M. Lopez de Alda, D. Barcelo, S. C. Cardona, J. Navarro-Laboulais, Ozonation of hospital raw in wastewaters for cytostatic compounds removal. Kinetic modelling and economic assessment of the process, *Sci. Total Environ.*, 2016, 556, 70-79.
- [3] A. F. Borzyszkowska, A. Piecznska, A. Ofiarska, K. Nikifoow, P. Stepnowski, E. M. Siedlecka, Bi-B-TiO₂-based photocatalytic decomposition of cytostatic drugs under simulated sunlight treatments, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, 169, 113-120.
- [4] H. H.-H. Lin, A. Y.-C. Lin, C.-L. Hung, S.-H. Chien, Photocatalytic oxidation of cytostatic drugs by microwave-treated N-doped TiO₂ under visible light, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2015, 90, 1345-1354.
- [5] A. Ofiarska, A. Piecznska, A. F. Borzyszkowska, P. Stepnowski, E. M. Siedlecka, Pt-TiO₂-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs Ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight, *Chem. Eng. J.*, 2016, 285, 417-427.
- [6] F. Donat, S. Corbel, H. Alem, S. Pontivianne, L. Balan, G. Medjahdi, R. Schneider, ZnO particles sensitized with CuInZn_xS_{2+x} (ZCIS) quantum dots as highly efficient solar light driven photocatalysts, *Bielstein J. Nanotechnol.*, 2017.
- [7] C. Hu, T. Peng, X. Hu, Y. Nie, X. Zhou, J. Qu, H. He, Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al₂O₃ under visible-light irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 857-862.
- [8] H. Katsumata, M. Taniguchi, S. Kaneco, T. Suzuki, Photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag₃PO₄ under visible light, *Catal. Commun.*, 2013, 34, 30-34.
- [9] S. Ge, B. Wang, D. Li, W. Fa, Z. Yang, Z. Yang, G. Jia, Z. Zheng, Surface controlled photocatalytic degradation of RhB over flower-like rutile TiO₂ superstructures, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 295, 123-129.

- [10] E. A. Rozhkova, I. Ulasov, B. Lai, N. M. Dimitrijevic, M. S. Lesniak, T. Rajh, A high-performance nanobio photocatalyst for targeted brain cancer therapy, *Nano Letters*, 2009, 9, 3337-3342.
- [11] P. Watts, C. Wiles, Recent advances in synthetic micro reaction technology, *Chem. Commun.*, 2007, 443-467.
- [12] N. N. Rao, A. K. Dubey, S. Mohanty, P. Khare, R. Jain, S. N. Kaul, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol: a study of kinetics, intermediates and biodegradability, *J. Hazard. Mater.*, 2003, B101, 301-314.
- [13] W. W.-P. Lai, H. H.-H. Lin, A. Y.-C. Lin, TiO₂ photocatalytic degradation and transformation of oxazaphosphorine drugs in an aqueous environment, *J. Hazard. Mater.*, 2015, 287, 133-141.
- [14] M. Stieber, A. Putschew, M. Jekel, Treatment of pharmaceuticals and diagnostic agents using zero-valent iron – kinetic studies and assessment of transformation products assay, *Environm. Sci. Technol.*, 2011, 45, 4944-4950.
- [15] B. A. Wols, C. H. M. Hofman-Caris, D. J. H. Harmsen, E. F. Beerendonk, Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Wat. Res.*, 2013, 47, 5876-5888.
- [16] M. Česen, T. Kosjek, M. Laimou-Geraniou, B. Kompare, B. Širok, d. Lambropoulou, E. Heath, Occurrence of cyclophosphamide and Ifosfamide in aqueous environment and their removal by biological and abiotic wastewater treatment processes, *Science of the Total Environment*, 2015, 527-528, 465-473.
- [17] A. Y.-C. Lin, J. H.-F. Hsueh, P. K. A. Hong, Removal of antineoplastic drugs cyclophosphamide, Ifosfamide, and 5-fluorouracil and a vasodilator drug pentoxifylline from wastewaters by ozonation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, 22, 508-515.
- [18] J. L. Rodriguez-Gil, M. Catala, S. Gonzalez Aonso, R. Romo Maroto, Y. Valcarcel, Y. Segura, R. Molina, J. A. Melero, F. Martinez, Heterogenous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay, *Chemosphere*, 2010, 80, 381-388.

[19] Chouchene B., Chaabane T. B., Mozet K., Girot E., Corbel S., Balan L., Medjahdi G., Schneider R., Porous Al-doped ZnO rods with selective adsorption properties, Applied Surface Science, 409(2017)102-110

Conclusion et perspectives

L'objectif de la thèse consistait à développer un photocatalyseur capable d'être activé sous irradiation solaire et d'être déposé dans des microréacteurs pour l'élimination de polluants de type colorant ou agent alkylant contenus dans les effluents hospitaliers. Les oxydes métalliques utilisés classiquement en photocatalyse tels que TiO_2 ou ZnO sont peu efficaces sous irradiation solaire en raison de leur grande énergie de gap qui ne permet leur activation qu'à l'aide de rayonnements UV. Une des solutions permettant d'étendre l'efficacité de ses semiconducteurs dans la région du visible, consiste à former des hétérojonctions entre ZnO et un semiconducteur ayant une énergie de gap plus faible tel que les QDs.

Dans un premier temps, nous avons associé des particules commerciales de ZnO aux Quantum Dots $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ afin d'étendre le spectre d'activation de ZnO et d'optimiser la séparation des charges pour une meilleure génération des Espèces Réactives de l'Oxygène. Le catalyseur ZnO/ZCIS préparé avec un rapport massique 40/1 et un traitement thermique de 400 °C pendant 15 min possède les meilleures propriétés photocatalytiques sous irradiation solaire pour la photodégradation du colorant Orange II. Les particules de QDs ZCIS de 4,5 nm de diamètre sont présentes à la surface de ZnO après création de l'hétérojonction. Nous avons montré que l'activité photocatalytique du composite ZnO/ZCIS était peu sensible aux variations de pH ainsi qu'à la présence de perturbateurs (sels) dans le milieu. D'autre part, le matériau ZnO/ZCIS peut être réutilisé dix fois en photocatalyse sans perte notable d'efficacité, ce qui démontre sa bonne stabilité. Des études de production d'EROs en irradiant avec une lampe Hg-Xe ont montré que ce catalyseur générerait quatre fois plus d' H_2O_2 que ZnO et que son rendement quantique de production d' $^1\text{O}_2$ était de 24,8%. L'ajout de piègeurs a confirmé le rôle des différentes EROs dans la photodégradation de l'Orange II. Un ralentissement de la cinétique de dégradation en présence de NaN_3 et l'inhibition complète en présence d'histidine montre le rôle majeur de l'oxygène singulet dans le mécanisme de dégradation de l'Orange II.

Dans la deuxième partie de la thèse, le catalyseur ZnO/ZCIS optimisé a été utilisé pour la dégradation d'un agent anticancéreux, l'Ifosfamide, retrouvé dans certains effluents hospitaliers. Les réactions ont tout d'abord été faites en réacteur batch. Les résultats ont montré que la molécule d'Ifosfamide pouvait être complètement éliminée en 60 min. D'après les résultats expérimentaux, la photodégradation de l'Ifosfamide et de ses sous-produits suit un modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Nous avons calculé les constantes cinétiques

apparentes de la réaction et mis en évidence que le processus limitant était la dégradation des sous-produits, plus lente que celle de la molécule initiale.

Le second objectif de ce travail concernait l'étude et l'optimisation de photocatalyseurs déposés en microréacteurs. Pour cela, nous avons utilisé des microréacteurs de 0,5 mm de profondeur et de 1,5 mm de largeur gravés sur un bloc d'inox. Nous y avons déposé le photocatalyseur préparé et optimisé dans la première partie du travail, le but étant de dégrader en continu la solution d'Ifosfamide. Nous avons déterminé la masse optimale de catalyseur ZnO/ZCIS pour un microréacteur d'une longueur de 420 mm. Les études concernant le dépôt dans le microcanal ont permis un gain de temps et une réduction des coûts lors du dépôt unique d'une épaisseur de 20 μm . Nous avons montré que la dégradation totale de l'Ifosfamide nécessitait un réacteur d'une longueur de 1,68 m (temps de passage de 20 min), permettant la dégradation de 80% des sous-produits de l'Ifosfamide formés, sous irradiation solaire. L'influence de la concentration en Ifosfamide sur la cinétique de dégradation a été mise en évidence ainsi que l'effet de la présence du sel de phosphate Na_3PO_4 qui perturbe peu la réaction photocatalytique. En effet, l'augmentation de pH engendrée par ce sel se situe au-dessus du point isoélectrique de ZnO/ZCIS et empêche l'adsorption de Na_3PO_4 à la surface du catalyseur, ce qui n'est pas le cas pour Na_2HPO_4 . Les études après photocatalyse ont permis de montrer une bonne stabilité de l'ensemble photocatalyseur/microréacteur (5 cycles de photocatalyse sans perte d'activité). Ces études ont également mis en évidence la très faible quantité d'ions Zn^{2+} relargués (0,028%) après 3 passages dans les quatre microréacteurs, ainsi qu'une bonne minéralisation du catalyseur (les résultats XPS montrent la présence de NO_3^- et de PO_4^{3-} à la surface du catalyseur).

Même si la comparaison des deux systèmes, réacteur batch et microréacteur en flux continu, est délicate, la photocatalyse en microréacteurs présente de nombreux avantages. En microréacteurs, la dégradation de l'Ifosfamide est plus rapide et nous avons un traitement en continu de l'effluent, ce qui est plus intéressant dans un système industriel. De plus, en microréacteurs, il n'y a pas d'étape de séparation catalyseur-liquide, ce qui entraîne une baisse très significative des coûts et du temps en fin de procédé.

Enfin, nous avons déterminé les constantes k et K du modèle de Langmuir-Hinshelwood par deux méthodes. L'optimisation du modèle avec les valeurs expérimentales a permis de déterminer les valeurs de $k = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de K (constante d'équilibre adsorption-désorption) = 7000 L/mol.

Le logiciel Comsol-Multiphysics, qui tient compte de la diffusion vers la surface du catalyseur, a permis de prédire le temps nécessaire à la dégradation totale de l’Ifosfamide. En effet, en utilisant les valeurs du modèle L-H obtenues précédemment et un coefficient de diffusion de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, nous obtenons une dégradation totale de l’Ifosfamide en 40 min.

En perspective, nous pourrions effectuer des analyses de Distribution de Temps de Séjour (DTS). Ces analyses nous permettraient de comparer notre microréacteur à une cascade de réacteurs parfaitement agités.

La mise en parallèle de plusieurs microréacteurs permettrait le traitement d’un plus grand volume de solution polluée en 1 h. Par exemple, la mise en parallèle de 100 microréacteurs permettrait de traiter un volume de 0,5 L en 1 h.

La réalisation de nouvelles analyses de TOC et de chromatographie ionique est nécessaire afin de valider les résultats obtenus. Réaliser des analyses complémentaires de spectrométrie de masse et comparer les résultats avec d’autres méthodes permettraient de déterminer les structures exactes des sous-produits issus de la dégradation de l’Ifosfamide. La connaissance de ces structures permettrait une modélisation plus fine et donc d’avoir un modèle optimal pour le suivi de la dégradation de l’Ifosfamide.

Liste des Figures

Chapitre I : Bibliographie

Figure 1 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.....	21
Figure 2 : Représentation schématisée d'un conducteur, d'un semi-conducteur et d'un isolant.....	22
Figure 3 : Illustration schématisée du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des cations métalliques (M^{n+})	24
Figure 4 : Illustration schématisée du procédé photocatalytique lors d'un dopage avec des matériaux graphitiques (de l'oxyde de graphène réduit) [24].	25
Figure 5 : Illustration du procédé photocatalytique lors de l'association d'un semi-conducteur avec des nanoparticules de métaux nobles (notées M).	26
Figure 6 : Mécanisme photocatalytique dans le cas d'une hétérojonction.....	27
Figure 7 : Représentation schématisée d'un QD coeur/coquille $CuInS_2/ZnS$ stabilisé par le dodécantihol (DDT).	29
Figure 8 : Schéma de l'évolution de la structure électronique entre le solide massif et les QDs de tailles décroissantes.....	30
Figure 9 : Structures cristallines (a) Zinc Blende, (b) hexagonale Wurtzite et (c) Tétraogonale chalcopirite.	32
Figure 10 : Alignement des bandes des différentes structures coeur/coquille de type I, type I inversé et type II.	33
Figure 11 : Phénomène de fluorescence.....	35
Figure 12 : Spectres (a) d'absorbance et (b) d'émission de fluorescence des QDs coeur/coquille $CuInS_2/ZnS$ en faisant varier le rapport Cu/In [93].	38
Figure 13 : Structure chalcopirite tétraogonale de $CuInS_2$	39
Figure 14 : Spectres d'absorbance de Sb_2S_3 absorbé à la surface d'oxydes métalliques [96].	40
Figure 15 : Spectres d'absorbance de ZnO et des différents composites [31].	40
Figure 16 : Spectres d'absorbance de Nb_2O_5/CdS_xSe_{1-x} avec différentes valeurs de x [97].	41
Figure 17 : Dégradation de l'orange de méthyle par différents photocatalyseurs [98].	42
Figure 18 : Dégradation du Cristal Violet sous irradiation visible avec le catalyseur ZnO/CIS [99]. ..	42
Figure 19 : Dégradation de la Rhodamine 6G (a) avec différents photocatalyseurs, (b) recyclage du photocatalyseur $TiO_2/ZCIS$ 4/1 [100].	43

Chapitre II : ZnO particles sensitized with $\text{CuInZn}_x\text{S}_{2+x}$ (ZCIS) quantum dots as highly efficient solar light-driven photocatalysts

Figure 1 : (a) TEM image of ZCIS QDs and (b) the corresponding size distribution. TEM and HR-TEM images of (c) ZnO particles and (d-e) the ZnO/ZCIS composite. (f) XRD patterns of ZCIS QDs, ZnO particles and of the ZnO/ZCIS composite.	66
Figure 2 : (a) SEM image of the ZnO/ZCIS composite. Elemental mapping of the ZnO/ZCIS composite heated at 400°C for 15 min showing the presence of (b) Zn, (c) O, (d) Cu, (e) In and (f) S elements.	67
Figure 3 : High resolution XPS spectra of (a) Zn 2p _{3/2} and (b) O 1s in ZnO and in the ZnO/ZCIS composite.	68
Figure 4 : Band structures of ZnO and ZCIS QDs and redox potentials of $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ and $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ couples.	69
Figure 5 : (a) Influence of the Orange concentration and (b) of the ZnO/ZCIS catalyst loading on the photodegradation efficiency.	71
Figure 6 : (a) Influence of pH and (b) of phosphates and carbonates on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite (the black curve corresponds to the reference photocatalytic test conducted in water at pH 7).	73
Figure 7 : Influence of some transition metal chlorides used at 100 μM concentration on the photocatalytic efficiency of the ZnO/ZCIS catalyst (the black curve corresponds to the reference photocatalytic test).	74
Figure 8 : Recyclability of the ZnO/ZCIS photocatalyst.	75
Figure 9 : Concentrations of (a) hydroxyl and (b) superoxide radicals and (c) hydrogen peroxide produced by ZnO and ZnO/ZCIS particles under the irradiation of a Hg/Xe lamp. Concentrations of hydroxyl and superoxide radicals and hydrogen peroxide were determined after 30 min, 1 h and 45 min irradiation, respectively.	76
Figure 10 : (a) Time evolution of SOSG-EP PL intensity upon irradiation with a Hg-Xe lamp (intensity = 50 mW/cm ²) of the ZnO/ZCIS composite and of ZnO. (b) Linear fittings of the plots of ln(PL intensity) of SOSG-EP.	78
Figure 11 : (a) Influence of $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, electron and hole scavengers and (b) Influence of $^1\text{O}_2$ scavengers on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite. The black line corresponds to the experiment conducted without scavenger.	80
Figure 12 : Schematic illustration of the charge transfer process and of the ROS production in the ZnO/ZCIS photocatalyst.	81
Figure 13 (S1) : (a) UV-visible absorption and (b) PL emission spectra of ZCIS QDs ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$).	90
Figure 14 (S2) : Tauc plot of ZCIS QDs.	91
Figure 15 (S3) : Survey (a), Cu 3d (b), In 3d (c), Zn 2p (d), S 2p (e) and C 1s (f) XPS spectra of DDT-capped ZCIS QDs.	92

Figure 16 (S4) : UV-visible diffuse reflectance spectra of ZnO and ZnO/ZCIS composites when varying the ZCIS loading from 0 to 20% (ZnO/ZCIS composites were prepared by heating ZnO particles and ZCIS QDs at 400°C for 15 min).....	93
Figure 17 (S5) : Typical EDS analysis of the ZnO/ZCIS photocatalyst.....	93
Figure 18 (S6) : Plots of $\ln(C_0/C)$ of Orange II versus reaction time when varying the dye concentration (5, 10 or 20 mg/L).	94
Figure 19 (S7) : Plots of $\ln(C_0/C)$ of Orange II versus reaction time when varying the amount of catalyst (15, 30 or 60 mg of ZnO/ZCIS and concentration of Orange II = 10 mg/L).....	94
Figure 20 (S8) : Influence of Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , CaCl ₂ , MgCl ₂ and NaCl (used at a 10 mM concentration) on the photocatalytic activity of the ZnO/ZCIS composite.	95
Figure 21 (S9) : (a) XRD patterns of the ZnO/ZCIS photocatalyst after synthesis (black line) and after ten reuses (red line) and (b) SEM image of the photocatalyst after ten reuses.	96
Figure 22 (S10) : Photocatalytic degradation of Orange II in air-equilibrated and N ₂ -purged aqueous solutions.	97

Chapitre III : Polluants persistants

Figure 1 : Illustration des différentes sources de pollution (google image).	102
Figure 2 : Procédés d'oxydation avancée de dépollution.	103
Figure 3 : Illustration montrant les propriétés nécessaires pour qu'une substance soit un polluant organique persistant (POP) [15].	106
Figure 4 : Nombre de litres d'eau consommés par des hôpitaux en fonction de leur nombre de lit [31].	110
Figure 5: Structure de l'Ifosfamide.	111
Figure 6 : Illustration montrant les différentes molécules étudiées ainsi que les molécules restantes après chaque test (Ifosfamide = IFO) [46].	112

Chapitre IV : Les réacteurs photocatalytiques

Figure 1: Schéma d'un réacteur photocatalytique avec photocatalyseur en suspension [2].	121
Figure 2 : (a) Schéma d'un réacteur avec photocatalyseur immobilisé, (b) photographie du réacteur photocatalytique [3].	122
Figure 3 : (a) Schéma d'un réacteur solaire en escalier [5] et (b) photographie d'un réacteur solaire en escalier [6].	123
Figure 4 : Schéma d'un réacteur tubulaire [8].	124
Figure 5 : Schéma d'un réacteur solaire avec réflecteurs CPC [9].	124
Figure 6 : (a) Schéma du microréacteur développé par Lindstrom <i>et al.</i> ; (b) image au microscope du microréacteur [14].	125
Figure 7: Photographie du microréacteur en quartz développé par Matsushita <i>et al.</i> [15].	126

Figure 8 : Microréacteur multicanaux développé par Matsushita <i>et al.</i> [16].....	126
Figure 9 : Photographie d'un microréacteur monocanal droit réalisé en polymère [17].	127
Figure 10 : Photographie du microréacteur en inox [18].....	127
Figure 11 : Schéma (a) d'un réacteur fermé agité et (b) d'un réacteur ouvert à écoulement piston.....	128
Figure 12 : Schéma d'un réacteur piston.	130
Figure 13 : Illustration des différentes étapes de la photo-catalyse hétérogène.	132
Figure 14 : Isotherme d'adsorption du colorant Safrane HEXL en fonction du pH [20].	133

Chapitre V : Dégradation photocatalytique de l'Ifosfamide à l'aide du catalyseur ZnO/ZCIS

Figure 1 : Photographie du microréacteur monocanal droit ; temps de passage 40 s pour un débit de 5 mL/h.	141
Figure 2 : Photographie du microréacteur monocanal en serpentin avec le dépôt de photocatalyseur.	141
Figure 3 : Photographie du montage expérimental du pousse seringue et des quatre microréacteurs en série.	143
Figure 4 : (a) Chromatogramme de l'Ifosfamide et (b) chromatogramme au cours de la dégradation de l'Ifosfamide.....	144
Figure 5 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide (courbe noire) et de son intermédiaire (courbe rouge) à l'aide de ZnO/ZCIS. $I = 5,0 \text{ mW/cm}^2$	145
Figure 6 : Détermination de la constante de vitesse apparente k de la dégradation de l'Ifosfamide... ..	146
Figure 7 : Modélisation de la dégradation de l'Ifosfamide, et des sous-produits en réacteur fermé agité.	147
Figure 8 : (a) Influence de piègeurs d' $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $^1\text{O}_2$ et (b) influence des piègeurs d'électron et trou sur la cinétique de dégradation de l'Ifosfamide (courbe noire).	148
Figure 9 : Images MEB (a) du microcanal vide, (b) du microcanal avec dépôt de ZnO/ZCIS, (c-d) dépôt de ZnO/ZCIS, (e) profil du microcanal avec dépôt et (f) agrandissement du profil du microcanal avec dépôt.....	149
Figure 10 : Spectres XPS du catalyseur avant photocatalyse, (a) spectre général et spectres haute résolution de (b) Zn 2p _{3/2} , (c) In 3d et (d) Cu 2p _{3/2}	150
Figure 11 : Masse du dépôt de ZnO avant et après immersion statique à l'obscurité.....	151
Figure 12 : Immersion d'un dépôt de ZnO/ZCIS (25 mg/mL) dans l'eau du robinet en l'absence d'Ifosfamide : (a) microscopie optique au centre du dépôt, (b) à la paroi du microcanal, (c) profil en z au centre du dépôt et (d) à la paroi du microcanal.....	152
Figure 13 : Immersion d'un dépôt de ZnO/ZCIS (25 mg/mL) dans l'eau du robinet en présence d'Ifosfamide (10 mg/L) : (a) microscopie optique au centre du dépôt, (b) à la paroi du microcanal, (c) profil en z au centre du dépôt et (d) à la paroi du microcanal.	152

Figure 14 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide dans un microréacteur avec un débit de 5 mL/h et une intensité de 4,0 mW/cm ² ; temps de passage = 40 s.	153
Figure 15 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide dans deux microréacteurs suivi d'un recyclage de la solution déjà traitée dans ces mêmes microréacteurs. Débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm ²	154
Figure 16 : Cinétiques de dégradation de l'Orange II avec différentes masses de catalyseur déposées : 180 mg (dépôt multiple), 40 mg (dépôt unique) et 20 mg (dépôt unique). Débit = 5 mL/h et I = 4,0 mW/cm ²	156
Figure 17 : (a) Influence de la concentration en Ifosfamide sur la cinétique de dégradation et (b) zoom sur la partie irradiation. Débit = 5 mL/h ; temps de passage = 5 min ; I = 4,0 mW/cm ²	157
Figure 18 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la masse déposée dans un microréacteur. Débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm ²	158
Figure 19 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la masse déposée dans deux microréacteurs. Débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm ²	159
Figure 20 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide à l'aide de quatre microréacteurs, 20 mg déposés dans chaque microréacteur, débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm ²	160
Figure 21 : (a) Cinétiques de dégradation de l'Ifosfamide en fonction du débit et (b) cinétique de dégradation de l'intermédiaire en fonction du débit. I = 4,0 mW/cm ²	161
Figure 22 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide. Débit = 5 mL/h, I = 4,0 mW/cm ² et les différentes fractions analysées par spectrométrie de masse.	162
Figure 23 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en présence de sels de phosphate (10 mM). Débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs, I = 4,0 mW/cm ²	167
Figure 24 : Conversion (a) de l'Ifosfamide et (b) de l'intermédiaire de dégradation, sur 5 cycles. Débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs, I = 4,0 mW/cm ²	168
Figure 25 : Spectres XPS du catalyseur après photocatalyse, (a) spectre total, (b) Zn 2p _{3/2} et (c) In 3d _{5/2}	169
Figure 26 : Spectres XPS du catalyseur après photocatalyse, (a) du P2s et (b) du N1s.	170
Figure 27 : Cinétique de dégradation de l'Ifosfamide en batch (courbe noire) et en microréacteur (courbe rouge). I = 5,0 mW/cm ² pour le batch, I = 4,0 mW/cm ² pour le microréacteur, débit = 5 mL/h dans 4 microréacteurs.	171
Figure 28 : Représentation graphique de l'expression (5) en fonction du taux de conversion à l'équilibre pour une concentration d'entrée fixée.	176
Figure 29 : Représentation du modèle de L-H et comparaison aux points expérimentaux ; la concentration initiale C ₀ =10 mg/L et le débit = 5 mL/h dans un microréacteur.	177
Figure 30 : Représentation du modèle de L-H et comparaison avec quatre microréacteurs en série ; la concentration initiale C ₀ =10 mg/L et le débit = 5 mL/h.	178

Figure 31 : Modélisation avec Comsol de la dégradation de l’Ifosfamide dans le cas des microréacteurs connectés en série à un débit de 5 mL/h ; modèle équivalent pour un microréacteur fictif de plus grande longueur 5,50 m (courbe orange). 179

Liste des Tableaux

Chapitre I : Bibliographie

Tableau 1 : Energie de gap de différents oxydes métalliques utilisés en photocatalyse.	23
Tableau 2 : Valeurs de masse effective des électrons et des trous m_e^* et m_h^* pour différents QDs [63].	31
Tableau 3 : Structure cristalline et constantes de réseau pour quelques semi-conducteurs.....	32

Chapitre III : Polluants persistants

Tableau 1 : Liste de différents principes actifs relargués dans les effluents hospitaliers [27].	109
---	-----

Chapitre V : Dégradation photocatalytique de l'Ifosfamide à l'aide du catalyseur ZnO/ZCIS

Tableau 1 : Valeurs des constantes apparentes k obtenues pour la photocatalyse en batch correspondant à la dégradation de l'Ifosfamide, l'apparition et la dégradation des sous-produits.	146
Tableau 2 : Variation de la pseudo constante de vitesse de dégradation de l'Ifosfamide en fonction de la concentration initiale ; débit à 5 mL/h dans un microréacteur.	157
Tableau 3 : Structure possible des intermédiaires de la photodégradation de l'Ifosfamide en fonction de la fraction prélevée.	163
Tableau 4 : Valeurs de concentration des différents anions obtenus par chromatographie ionique au cours de la photocatalyse dans 4 microréacteurs.	164
Tableau 5 : Structure obtenue dans la littérature pour la dégradation de l'Ifosfamide.	166
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des différentes techniques permettant la dégradation de l'Ifosfamide.	173
Tableau 7 : Valeurs des constantes du modèle de L-H (k, K) déterminées dans le cas du réacteur tubulaire et la constante apparente avec un débit de 5 mL/h et une intensité d'irradiation de 4 mW/cm ²	176

Abstract

« Photocatalytic microchannel reactors using metal-oxide semiconductors sensitized with CuInS₂/ZnS quantum dots »

Keywords : heterojunction; photocatalysis, Quantum Dots, ZCIS, ZnO

The pollution of aqueous effluents, especially hospital effluents by pharmaceutical drugs, requires the development of new treatment techniques. Among these processes, photocatalysis is one of the most efficient one and allows the remediation of this kind of pollution. However, metal oxides used for photocatalysis (TiO₂, ZnO, ...) can only be activated by UV light. The association of these oxides with quantum dots (QDs) creates an heterojunction, which not only allows to extend the activation spectrum of the photocatalyst to the visible region but also decreases the charge carriers recombinations.

The first part of this work describes the development of a catalyst responding to solar light irradiation for the degradation of the Orange II dye. First, we characterized the heterojunction created between ZnO and the CuInS₂/ZnS (ZCIS) QDs and evaluated their photocatalytic efficiency. This work was undertaken by evaluating the capacity of the ZnO/ZCIS catalyst to produce reactive oxygen species (ROS).

In the second part, we studied the photodegradation of the antineoplastic agent Ifosfamide commonly found in hospital effluents. For this purpose, closed and agitated reactors but also microreactors were used. In both cases, Ifosfamide, and the compounds originating from its degradation, can be fully photodegraded under simulated light of weak intensity (5 mW/cm²) using the ZnO/ZCIS catalyst. In the case of microreactors, the deposition of the catalyst was optimized and its stability evaluated. Results obtained demonstrate that the ZnO/ZCIS catalyst can be reused, at least five times, without significant loss in activity, thus demonstrating its ability to be used in real photocatalytic applications.

Résumé

« Microréacteurs photocatalytiques utilisant des oxydes métalliques semi-conducteurs sensibilisés par des Quantum Dots CuInS₂/ZnS »

Mots-clés : hétérojonction, photocatalyse, Quantum Dots, ZCIS, ZnO

La pollution actuelle des effluents aqueux, et plus particulièrement des effluents hospitaliers par des substances médicamenteuses, nécessite le développement de nouvelles techniques de traitement. La photocatalyse est l'une des techniques les plus efficaces permettant de remédier à ce type de pollution. Cependant, les oxydes métalliques classiquement utilisés pour la photocatalyse (TiO₂, ZnO, ...) ne sont activables que sous irradiation UV. L'association de ces oxydes métalliques à des Quantum Dots (QDs), grâce à l'hétérojonction créée, permet non seulement d'étendre la zone d'activation du photocatalyseur vers les rayonnements visibles mais également de diminuer les recombinaisons des porteurs de charges.

La première partie de ce travail décrit le développement d'un photocatalyseur activable sous irradiation solaire pour la dégradation du colorant Orange II. Nous avons d'abord caractérisé l'hétérojonction créée entre les particules de ZnO et les QDs CuInS₂/ZnS (ZCIS) puis étudié leur efficacité photocatalytique. Ceci a été réalisé en regardant notamment leurs capacités à générer des espèces réactives de l'oxygène.

Dans la seconde partie, nous avons évalué les potentialités offertes par le catalyseur ZnO/ZCIS pour la dégradation d'un agent anticancéreux, l'Ifosfamide, présent dans les effluents hospitaliers. Pour ce faire, des réacteurs fermés agités ainsi que des microréacteurs ont été utilisés. Dans les deux cas, l'Ifosfamide, ainsi que les intermédiaires issus de sa dégradation, peuvent être photodégradés efficacement par le catalyseur ZnO/ZCIS et cela sous une irradiation solaire de faible intensité (5 mW/cm²). Dans le cas des microréacteurs, le dépôt du catalyseur ZnO/ZCIS dans le microcanal a été optimisé et sa stabilité a été évaluée. Les résultats montrent que le catalyseur ZnO/ZCIS est réutilisable cinq fois sans aucune perte d'activité, ce qui témoigne d'une très bonne recyclabilité et qui en fait un bon candidat pour de réelles applications photocatalytiques.