



HAL
open science

Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering

Nidhal Fessi

► **To cite this version:**

Nidhal Fessi. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Université de Lyon; Université de Gabès (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018LYSE1352 . tel-02068199

HAL Id: tel-02068199

<https://theses.hal.science/tel-02068199>

Submitted on 14 Mar 2019

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

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



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole doctorale de chimie de l'Université de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Chimie pour l'environnement

Soutenue publiquement le 22/12/2018, par :
(Nidhal FESSI)

**Intensification de la dégradation de
polluants organiques par photocatalyse
dans des émulsions de Pickering**

Devant le jury composé de :

BEN AMOR Hedi / Maître de Conférences / ENIG	Président
ALOUI Limam / Professeur / Faculté des Sciences Gafsa	Rapporteur
NARDELLO-RATAJ Véronique / Professeur / Université Lille 1	Rapporteur
BORDES Claire / Maître de Conférences/ Université Lyon 1	Examinatrice
GUILLARD Chantal / Directeur de Recherche CNRS / Université Lyon 1	Examinatrice
NSIB Mohamed Faouzi / Maître de Conférences / ESST H. Sousse	Examineur
HOUAS Ammar/ Professeur / Université de Gabes	Directeur de thèse
CHEVALIER Yves/ Directeur de Recherche CNRS / Université Lyon 1	Directeur de thèse



UNIVERSITÉ DE GABÈS
University of Gabès **جامعة قابس**



REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DE GABÈS
FACULTÉ DES SCIENCES DE GABÈS

THÈSE
présentée pour l'obtention du
DIPLÔME DE DOCTORAT
Spécialité : Chimie
Par
Nidhal FESSI

**Intensification de la dégradation de
polluants organiques par photocatalyse
dans des émulsions de Pickering**

Soutenue publiquement le 22/12/2018

Devant le jury composé de :

BEN AMOR Hedi / Maître de Conférences / ENIG	Président
ALOUI Limam / Professeur / Faculté des Sciences Gafsa	Rapporteur
NARDELLO-RATAJ Véronique / Professeur / Université Lille 1	Rapporteur
BORDES Claire / Maître de Conférences/ Université Lyon 1	Examinatrice
GUILLARD Chantal / Directeur de Recherche CNRS / Université Lyon 1	Examinatrice
NSIB Mohamed Faouzi / Maître de Conférences / ESST H. Sousse.	Examineur
HOUAS Ammar/ Professeur / Université de Gabès	Directeur de thèse
CHEVALIER Yves/ Directeur de Recherche CNRS / Université Lyon 1	Directeur de thèse

Remerciements

Personnellement, la thèse de doctorat a constitué un véritable exercice et une expérience formidable en tous points de vue. Au commencement, j’imaginai ce qui définissait une thèse de doctorat : un tremplin professionnel, un investissement personnel, de la persévérance, une aventure intellectuelle (...).

Après ces années, j’ai une idée plus précise, plus proche de la réalité. Dans mon cas, la thèse aura été une étape de ma vie révélatrice. Les gens qui m’ont entouré et encadré ont été généreux, ils m’ont offert le luxe d’apprendre chaque jour. Ainsi, quotidiennement, j’ai pu évoluer et grandir simplement en m’ouvrant aux autres.

Tout d’abord, ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre d’une thèse en cotutelle entre l’Université Claude Bernard Lyon 1 (France) et l’Université de Gabès (Tunisie). Il associe des laboratoires de recherche complémentaires. Une grande partie de ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d’Automatique de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP) France dont je remercie Stéphanie Briançon pour son accueil. Les synthèses des matériaux ont été réalisées à l’Unité de Recherche Catalyse et Matériaux pour l’Environnement et les Procédés (URCMEP) de l’Université de Gabès (Tunisie). Les tests de photocatalyse ont été réalisés à l’institut de recherches sur la catalyse et l’environnement de Lyon (IRCELYON) avec l’équipe CARE.

En commençant, je voudrais exprimer une sincère gratitude à Madame Véronique Nardello-Rataj, Professeur des Universités à l’Université de Lille 1 et à Monsieur Imam Alaoui, Professeur des Universités à l’Université de Gafsa d’avoir accepté d’être les rapporteurs de ce travail. Je suis également très reconnaissant à Madame Claire Bordes, Maître de Conférences à l’Université Claude Bernard Lyon 1 et Monsieur Hedi Ben Amor Maître de Conférences à l’Université de Gabès d’avoir examiné mon travail et de présider les jurys de ma thèse.

Cette thèse est avant tout un travail d’équipe, ainsi j’adresse les remerciements les plus sincères à mes encadrants. Je remercie tout particulièrement Yves Chevaliers et Ammar Houas, mes directeurs de thèse, pour m’avoir accueilli dans leurs équipes, encadré et pour

m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet passionnant. Pendant ces années, j'ai fortement apprécié leur grande disponibilité, leur enthousiasme et leurs compétences scientifiques qui m'ont permis de me former davantage et de réaliser ce travail dans une ambiance agréable. Yves, encore merci pour ton encouragement ton soutien et ton apport tant sur le plan humain que scientifique. Sans oublier ton dévouement pour me permettre de me construire un projet professionnel cohérent et solide au sein du milieu universitaire, que ce soit pour l'enseignement ou la recherche. De nos discussions extraprofessionnelles sera également née une relation amicale sincère qui j'espère perdurera.

Je remercie chaleureusement Chantal Guillard qui m'a accueillie dans son laboratoire à l'IRCELYON elle m'a fait découvrir son univers avec la bonne humeur et la gentillesse. Sans oublier, Frédéric Dappozze qui a contribué à ce travail de recherche avec son expertise sur les techniques des analyses. Je vous remercie pour toutes les expériences réalisées, les explications et lumière que vous m'avez apportée.

A Mohamed Faouzi Nsib, Maitre de Conférences et encadrant de thèse sans qui ce travail n'aurait tout simplement pas été possible. Merci pour son dévouement et son encouragement qui m'a permis de relever les bras et la tête dans les moments difficiles. Faouzi a fait preuve d'un dynamisme, d'une pertinence scientifique et de qualités relationnelles, très stimulants, qui ont fortement contribué à la qualité scientifique de ce travail et au bon déroulement de cette thèse. Merci encore une fois car tu as toujours été là pour Moi.

Je voudrais ici exprimer ma gratitude à Gilles Ledoux et David Amans, nos experts en photoluminescence. Je suis reconnaissant de l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée. Leurs connaissances scientifiques et leur savoir-faire ont fortement contribué à la qualité scientifique de ce travail.

Je remercie Luis Cardenas pour les analyses XPS et UPS. Je souhaite remercier aussi Bernadette Jouguet pour les analyses thermiques.

Une immense pensée à mes amis Francesco Parrino « saaaaahbi » et Wael Hamrouni pour leur aide, les discussions et les encouragements. Je suis sûr que la photocatalyse sans vous n'a aucun charme !!!

Je fais un tour au LAGEP, premières expériences de vie à Lyon. Je remercie très chaleureusement toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de ces années, Nadia, Jean-Pierre, Geraldine, Alex, Romain, Ben, Sabrine, Olivier, Giovanna (liste non exhaustive). Bien évidemment, je n'oublierai jamais les bons moments passés avec mes collègues du bureau G201 Jo, Sherifa, Denise et Joris.

Je reviens vers les gens de l'URCMEP, l'équipe avec laquelle j'ai eu mes premiers pas vers la recherche scientifique. Je remercie tous mes collègues (permanents ou non) : Wael, Ali, Noomen, Noureddine, Hinda, Leila, Houda, Asma, Olfa, Jalila, Rabiaa, Faten, Mariem, Fayrouz, Dhia (liste non exhaustive).

Une pensée particulière à mes proches qui m'ont soutenu pendant ses années et qui m'ont permis de me sortir des moments de doute. Mon périple universitaire a été suivi quasi-quotidiennement par la famille formée par mes amis à Lyon : Mouhab, Youssef et Thamer, Que de bons moments passés à vos côtés !!!

Mes derniers remerciements vont aux personnes sans lesquelles je n'aurai pas pu dépasser les obstacles de la vie : à ma famille en particulier mes parents Fethi et Leila qui m'ont toujours soutenu malgré la distance et qui m'ont toujours encouragé à aller décrocher ce Doctorat. Mes sœurs Narjes, Nesrine et ma petite Nayra, je vous adore et merci d'avoir été là pour moi.

Enfin, je dédie cette thèse à ma superbe femme Insaf, qui m'a toujours motivé au quotidien et dont la présence à mes côtés est désormais indispensable. Toutes ces qualités m'ont permis de surmonter cette épreuve...

***E**n amour ou dans la vie professionnelle, rien ne pourra nous arrêter...*

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	4
Références.....	9
 PARTIE A : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE A.I. LA PHOTOCATALYSE	11
A.I.1. Définition et historique.....	11
A.I.2. Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène.....	13
A.I.2.1. Principes et mécanismes.....	13
A.I.2.2. Les étapes clés en photocatalyse hétérogène	14
A.I.2.3. Paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène ...	17
CHAPITRE A.II. LE DIOXYDE DE TITANE (TiO₂)	20
A.II.1. Développement de TiO ₂	20
A.II.2. Propriétés structurales de TiO ₂ anatase	21
A.II.3. Propriétés électroniques et optiques de TiO ₂ anatase	23
A.II.4. Mécanisme photocatalytique par TiO ₂	24
A.II.4.1. Les facteurs affectant l'activité photocatalytique de TiO ₂	25
A.II.5. La méthode sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de TiO ₂	26
A.II.5.1. La méthode sol-gel : Généralités.	26
A.II.5.2. Principe de la transition sol-gel.....	27
A.II.6. Modification de TiO ₂ : État de l'art.	28
A.II.6.1. Amélioration de l'activité de TiO ₂	29
A.II.6.2. Modification de la surface de TiO ₂ par fluoration.....	30
CHAPITRE A.III. LES ÉMULSIONS DE PICKERING	31
A.III.1. Développement des émulsions de Pickering.....	31
A.III.2. Propriétés physico-chimiques des émulsions de Pickering.....	33
A.III.2.1. Angle de contact	33
A.III.2.2. Aspect énergétique d'adsorption des particules solides	36
A.III.3. Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering	37
A.III.3.1. L'arrangement des particules à l'interface	38
A.III.3.2. Les interactions entre les particules à l'interface	39
A.III.4. Phénomènes de déstabilisation des émulsions de Pickering.....	39
Références bibliographiques.	43
 STRATÉGIE DU TRAVAIL	53
 PARTIE B: PARTIE EXPÉRIMENTALE	
CHAPITRE B.I : PRÉPARATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS	57
B.I.1. Préparation des catalyseurs.....	57
B.I.1.1. Préparation des nanoparticules de TiO ₂	57
B.I.1.2. Modification de la surface de TiO ₂ par fluoration.....	58
B.I.2. Caractérisation des catalyseurs.	58
B.I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).	58
B.I.2.2. Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS).....	59
B.I.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	60
B.I.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	61
B.I.2.5. Spectrométrie de photons X (XPS)	62
B.I.2.6. Spectroscopie de photoluminescence (PL).	63
B.I.2.7. Mesure de la surface spécifique et de la porosité.	64

B.I.2.8. L'analyse TG-TD-MS.	68
B.I.2.9. Le potentiel Zeta.	69
B.I.2.10. Analyse élémentaire du fluor.	71
CHAPITRE B.II : FORMULATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIE DES ÉMULSIONS DE PICKERING	72
B.II.1 Formulation des émulsions de Pickering.	72
B.II.2 Techniques de caractérisation physico-chimique.	73
B.II.2.1 Distribution de tailles des particules par granulométrie laser.	74
B.II.2.2 Mesure de l'angle de contact.	76
B.II.2.3. Observations par microscopie optique.	77
CHAPITRE B.III : ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE	79
B.III.1. Photoréacteur et source d'irradiation.	79
B.III.2. Les polluants modèles.	81
B.III.3. Protocole expérimental des tests photocatalytiques.	85
B.III.4. Appareils d'analyse analytique.	86
B.III.5. Test de vieillissement et photocatalyseur de référence.	87
Références bibliographiques	89
PARTIE C: RÉSULTATS ET DISCUSSION	
CHAPITRE C.I : EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DE TiO₂ PAR FLUORATION SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU 1-MÉTHYLNAPHTHALÈNE.	92
C.I.1. Introduction.	92
C.I.2. Caractérisation des photocatalyseurs préparés TiO ₂ et TiO ₂ -F.	93
C.I.2.1 La fluoration de surface du TiO ₂	93
C.I.2.2. Caractérisations structurale et morphologique.	96
C.I.2.3. Espèces chimiques et charge de surface des photocatalyseurs.	100
C.I.2.4. Spectres d'adsorption et d'émission.	103
C.I.3. Activité photocatalytique des catalyseurs préparés	107
C.I.4. Conclusion du chapitre.	109
<i>Références du chapitre.</i>	110
CHAPITRE C.II : ÉMULSIONS DE PICKERING STABILISÉES PAR TiO₂ ET TiO₂-F.	113
C.II.1. Introduction	113
C.II.2. Étude physico-chimique des émulsions de Pickering.	114
C.II.2.1. Formulation des émulsions.	114
C.II.2.2. Adsorption des particules à l'interface huile/eau.	118
C.II.2.3. Mesure de l'angle de contact.	120
C.II.2.4. Influence de la salinité sur la taille des gouttes.	122
C.II.3. Caractérisation d'émulsions Toluène/eau stabilisées par les différents photocatalyseurs (TiO ₂ et TiO ₂ -F).	124
C.II.3.1. Identification du type d'émulsion.	124
C.II.3.2. Variation de la taille moyenne de gouttelettes du Toluène.	125
C.II.3.3. Les particules solides en excès.	129
C.II.4. Émulsions formulées à partir de faible fraction d'huile	132
C.II.5 Conclusion du chapitre.	134
<i>Références du chapitre.</i>	136
CHAPITRE C.III : INTENSIFICATION DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES POLLUANTS ORGANIQUES MODÈLES DANS DES ÉMULSIONS DE PICKERING STABILISÉES PAR TiO₂ NON MODIFIÉ ET TiO₂-F.	139
C.III.1. Introduction.	139
C.III.2. Sélection du photocatalyseur adéquat pour la stabilisation des polluants organiques dans des Emulsion de Pickering.	140
C.III.3. Caractérisation physico-chimique des émulsions de Pickering sélectionnés.	143
C.III.3.1. <i>Identification de type des émulsions.</i>	143
C.III.3.2. <i>Variation de la taille moyenne des gouttelettes.</i>	145
C.III.4. Dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles en émulsions.	147

<i>C.III.4.1. Étude de la dégradation photocatalytique de l'émulsion 1-MN/eau stabilisée par des particules de TiO₂ non modifié.</i>	147
<i>C.III.4.2. Études de la dégradation photocatalytique de l'émulsion NB/eau stabilisée par des particules de TiO₂-F.</i>	150
C.III.5. Conclusion du chapitre.	154
Références du chapitre.....	156
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	157

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte de l'étude.

Un grand nombre de produits organiques aromatiques non biodégradables (huiles, graisses, hydrocarbures, solvants, goudrons) existe dans les eaux usées issues de branches industrielles très variées telles que les production cosmétique, d'insecticides et de pesticides, les raffineries et la pétrochimie, les synthèses organiques diverses, l'industrie automobile, l'industrie mécanique, etc [1]. Ces produits organiques constituent une source de pollution non négligeable qui a des effets nocifs sur les milieux naturels. Outre leur toxicité, ces produits constituent une phase liquide insoluble, surnageant à la surface de l'eau et qui aura essentiellement pour conséquence une diminution des transferts d'oxygène atmosphérique avec une incidence notable sur la qualité biologique de l'eau superficielle. Étant donné leurs solubilités très faibles dans l'eau, beaucoup de ces produits aromatiques existent sous forme d'émulsions de type huile dans l'eau (H/E) et sont par conséquent difficiles à traiter.

Typiquement, plusieurs procédés physiques tels que la séparation par gravité, la flottation ou l'incinération [2, 3] sont couramment utilisés pour séparer de grandes quantités d'huile. Cependant, ces techniques sont très exigeantes en termes de temps et la formation d'émulsions limite leur utilisation. De plus, la plupart de ces opérations ont des inconvénients et ne sont que partiellement efficaces. Ils n'offrent pas de minéralisation totale des contaminants, ce qui maintient le problème de leur élimination.

La photocatalyse, en tant que procédé de traitement des eaux, est largement appliquée pour la dégradation des contaminants organiques, et représente une alternative extrêmement prometteuse par rapport aux techniques de séparation classiques. Cependant, à faible concentration du contaminant à la surface du photocatalyseur l'efficacité quantique est moindre. Dans ces conditions, l'interaction importante induite par la génération d'émulsions dont le cœur est constitué du polluant et la périphérie de photocatalyseur, formant un microréacteur, devrait accroître l'activité photocatalytique et donc augmenter le rendement du procédé.

Dans ce cadre, l'objectif de ce travail de recherche est de mettre en application ce concept et d'en vérifier la faisabilité en réalisant la photodégradation des polluants dans une émulsion où le stabilisant est constitué de particules solides à propriétés catalytiques. La proximité des polluants à la surface du catalyseur est ainsi assurée et le problème de la faible solubilité des polluants est contourné.

Il y a environ un siècle, Pickering a découvert que des particules colloïdales situées à l'interface huile-eau peuvent stabiliser les émulsions qui portent dès lors l'appellation "émulsions de Pickering" [4]. En réduisant l'énergie interfaciale fluide-fluide, les particules colloïdales jouent ainsi un véritable rôle d'émulsifiant [5]. Il a été rapporté dans la littérature que la localisation préférentielle de nanoparticules solides aux interfaces huile/eau est optimisée lorsque les particules solides présentent un angle de contact dans l'eau de l'ordre de 90°, et ces particules solides se localisent préférentiellement à ces

interfaces dans des émulsions huile dans eau, visées dans ce projet, lorsque l'angle de contact de l'eau est très légèrement inférieur à 90° [6].

Les émulsions de Pickering présentent de nombreux intérêts par rapport aux émulsions conventionnelles. En effet, l'emploi de particules solides comme émulsifiants donne des formulations reproductibles, diminue la formation des mousses et réduit la toxicité et le coût de traitement. Ces caractéristiques ont permis aux émulsions de Pickering de trouver beaucoup d'applications surtout dans les industries pharmaceutiques, agroalimentaires et cosmétiques [7-9]. Cependant, la bibliographie est très pauvre en études portant sur les émulsions de Pickering comme moyen pour intensifier la dégradation photocatalytique des contaminants organiques.

Les oxydes semi-conducteurs fréquemment utilisés en photocatalyse comme TiO_2 ou ZnO ont des surfaces à caractère très hydrophile peu favorable à la stabilisation d'émulsions. La modification chimique de leur surface permet d'ajuster la balance hydrophobe-hydrophile de sorte que les particules solides s'adsorbent à l'interface huile-eau et stabilisent les émulsions de type H/E. Toutefois, la modification chimique doit être stable aux irradiations UV/Vis utilisées en photocatalyse et ne pas diminuer l'interaction photocatalyseur/contaminant.

Ce projet associe des laboratoires de recherche complémentaires en élaboration et modification de surface de catalyseurs : UR/Catalyse et Matériaux pour l'Environnement et les Procédés (URCMEP) de l'université de Gabès (Tunisie), en physicochimie des émulsions stabilisées par les particules solides (émulsions de Pickering) : Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'université Claude Bernard, Lyon 1 (France) et en étude des mécanismes de la photocatalyse : Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) (France).

1. Enjeux et verrous scientifiques et techniques.

Le travail de recherche prospective engagé dans ce projet a une très forte connotation environnementale. Il s'agit de proposer un procédé permettant de traiter les rejets industriels dans les océans en respectant les normes actuelles. Par ailleurs, des enjeux scientifiques sont aussi présents. On peut citer : (i) la préparation des particules solides à propriétés photocatalytiques à différents degrés d'hydrophobicité, (ii) la détermination de la capacité de ces particules à stabiliser des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering, (iii) l'étude physico-chimique des émulsions de Pickering (iv) la dégradation par photocatalyse des émulsions de Pickering stabilisées par des particules solides à propriétés photocatalytiques, (v) le contournement du problème lié à l'identification des produits intermédiaires issus de la photodégradation des polluants organiques. Ce travail se fixe aussi un enjeu technologique, il s'agit de mettre à disposition un certain nombre de résultats permettant alors de proposer un procédé de traitement des eaux.

Plusieurs verrous scientifiques devront être levés à partir de ce travail. On peut alors déjà citer :

- ✓ La maîtrise de la préparation des photocatalyseurs avec des propriétés spécifiques ;
- ✓ Le savoir-faire la formulation des émulsions de Pickering ;
- ✓ La mise au point des méthodes de caractérisation ;
- ✓ La détermination de la cinétique de dégradation par photocatalyse de mélanges complexes ;
- ✓ L'évaluation de l'efficacité de l'utilisation des émulsions de Pickering dans le procédé photocatalytique.

3. Présentation du travail réalisé.

Trois parties principales composent ce manuscrit, une partie bibliographique, une partie expérimentale et une partie résultats et discussion, chacune se divisant en différents chapitres rapidement décrits ci-dessous :

3.1. Partie bibliographique

Cette partie présente une étude bibliographique sur les termes-clés découlant de la stratégie de travail choisie le long de cette thèse. Elle contient trois chapitres : le premier décrit le phénomène de la photocatalyse, ses principes et les paramètres fondamentaux décrivent ce procédé. Une application particulière est d'avantages décrite en tentant d'illustrer les principes et mécanismes du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène.

Le dioxyde de titane (TiO_2) étant l'un des semi-conducteurs les plus utilisé en photocatalyse, le second chapitre est une revue bibliographique sur les propriétés cristallines, électroniques et optiques. À la fin de ce chapitre, l'état de l'art de l'amélioration des capacités photocatalytiques des photocatalyseurs par modification de leurs surfaces est mis en évidence.

Le dernier chapitre décrit un nouveau procédé dans le domaine de la photochimie. Il présente la photocatalyse par voie des émulsions de Pickering. Dans ce chapitre, les notions fondamentales, les caractéristiques des émulsions de Pickering ainsi que les paramètres influençant leur stabilité seront présentées sans oublier de montrer leur valeur ajoutée dans la photocatalyse sont présentées.

3.2. Partie expérimentale

Cette partie illustre tous les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisation associées à ce travail de recherche. Elle comprend trois chapitres. Dans un premier temps, un chapitre sur les synthèses et les caractérisations des catalyseurs à base de dioxyde de titane (TiO_2) est présenté. Ce chapitre décrit le dispositif expérimental de la préparation de nanoparticules de TiO_2 par voie sol-gel ainsi que le mode opératoire de la modification de sa surface par fluoration. Ensuite, les principes des différents appareillages de caractérisations utilisées sont présentés afin de rassembler le maximum possible d'informations liées aux propriétés structurales et morphologiques des photocatalyseurs préparés.

Le deuxième chapitre décrit le procédé de formulation des émulsions de Pickering à partir d'une série d'huiles modèles stabilisées par les photocatalyseurs préparés. Les techniques de caractérisation des émulsions de Pickering sont également exposées en mettant en évidence leur utilité par rapport à cette étude.

À la fin de cette partie, un chapitre sur les protocoles de dégradation photocatalytique est une mise au point sur ce sujet. Ce chapitre illustre aussi les principes et appareillages des différentes méthodes analytiques qui permettent le suivi de la cinétique de dégradation des polluants et l'identification de différents produits intermédiaires.

3.3. Partie les résultats et discussion

La partie les résultats et discussion comporte trois chapitres. Le premier comprend, une étude sur les conditions de synthèse des différents photocatalyseurs. L'accent est mis sur les caractérisations structurales et optiques des différents dioxydes de titane préparés modifiés ou non. Les résultats des tests de dégradation photocatalytique en solution d'un polluant modèle sont présentés à la fin de ce chapitre afin de comparer les capacités photocatalytiques des particules solides préparés.

Le second chapitre de cette partie comprend une étude des propriétés physico-chimiques des émulsions formulées. Particulièrement, une huile modèle est sélectionnée pour étudier les capacités des différents photocatalyseurs à stabiliser les émulsions de Pickering préparées.

Le dernier chapitre discute les résultats de la photodégradation photocatalytique de deux polluants modèles ayant été sélectionnés selon la réussite de la formulation des émulsions de Pickering. Dans ce chapitre, une étude comparative de la dégradation des polluants en émulsions de Pickering et en milieu homogène (sans émulsification) est présentée. Cette étude permet d'expliquer la spécificité d'appliquer les émulsions de Pickering en photocatalyse hétérogène.

Références.

- [1] J.C. Boeglin, Pollution industrielle de l'eau : Caractérisation, classification, mesure, Techniques de l'Ingénieur G1210 (2007).
- [2] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catal. Today* 17 (1-2) (1993) 7-20.
- [3] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today* 24 (1-2) (1995) 157-164.
- [4] S. U. Pickering, Emulsions, *J. Chem. Soc.* 91 (1907) 2001-2021
- [5] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A* 2013, 439, 23-34.
- [6] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Catastrophic phase inversion of water- in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica, *Langmuir* 16 (2000) 2539-2547.
- [7] H.W. Duan, D.Y. Wang, N.S. Sobal, M. Giersig, D.G. Kurth, H. Mohwald, Magnetic colloidosomes derived from nanoparticle interfacial self-assembly, *Nano Letters* 5 (2005) 949-952.
- [8] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, J.-P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier, Y. Chevalier, Pickering o/w emulsions: Drug release and topical delivery, *Int. J. Pharm.* 368 (2009) 7-15.
- [9] B. Tigges, M. Moller, O. Weichold, ZnO nanoparticle-containing emulsions for transparent, hydrophobic UV-absorbent films, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 41-45.

**PARTIE A : MISE AU POINT
BIBLIOGRAPHIQUE**

Chapitre A.I. La photocatalyse

A.I.1. Définition et historique

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

Historiquement, la première publication admettant le terme « Photocatalyse » dans son titre remonte à 1911 dans un journal allemand par Bruner et al. [1]. Cette publication a traité de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium. Entre 1918 et 1927, Baur et al. [2] ont montré l'oxydation et/ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension d'oxyde de zinc (ZnO) irradiée sous lumière solaire. En France, la photocatalyse fut introduite par Marc Landau en 1913 [3, 4]. La photocatalyse se serait ainsi développée en Europe avec le travail de Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence de ZnO publié en anglais dans *Journal of Catalysis* [5, 6]. Les auteurs ont parlé de « photocatalyse hétérogène » pour la première fois dans une revue internationale. En 1970 à Lyon, cette notion de photocatalyse hétérogène a été développée par l'équipe de Teichner à partir d'un grand nombre de travaux de recherche. Leurs premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [7], sur l'oxydation partielle et complète des hydrocarbures [8, 9] et sur les mécanismes de formation d'intermédiaires lors de la dégradation du méthylbutanol [10]. En 1972, un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été développé par Fujishima et Honda sur la photolyse de l'eau pour la production d'hydrogène [11]. Les travaux de Frank et Bard [12] sur la décomposition des cyanures ont également marqué l'évolution de la photocatalyse. Une référence lyonnaise, Jean-Marie Herrmann, remporte le prix des 10 articles les plus cités du journal *Catalysis Today* en 1999 [13]. Les publications sur la photocatalyse se multiplient et augmentent chaque année. Une extraction du nombre de publications dont le titre contient la troncature photocatal* depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge, nous permet

d'apprécier cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années (figure A-I-1).

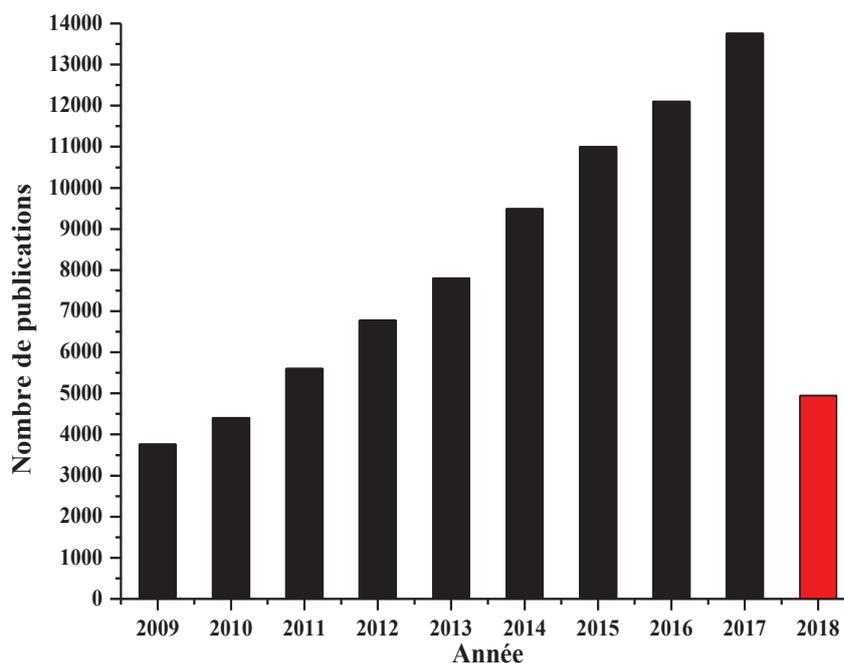


Figure A.I.1. Évolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photocatal (au 25 avril 2018 - ISI Web of Knowledge).*

La photocatalyse hétérogène apparaît comme un procédé de détoxification de l'eau et de l'air [14, 15]. Elle permet l'élimination de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les engrais, les pesticides, les colorants, les solvants et les composés organiques volatils (COV) en les dégradant en espèces minérales non toxiques [16, 17].

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et l'objet de ce paragraphe n'est pas de présenter une liste exhaustive mais simplement d'avoir une idée des nombreuses perspectives que nous offre ce procédé : traitement de l'air et de l'eau, production d'hydrogène, chimie fine, utilisation du rayonnement solaire, décontamination et matériaux autonettoyants. Ces différentes pistes sont actuellement explorées par plusieurs chercheurs dans le domaine de la photocatalyse. Depuis la publication de Fujishima et Honda en 1972, plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène [18]. L'absorption des photons émis dans le visible par des photocatalyseurs en utilisation le rayonnement solaire présente un des enjeux majeurs dans la production d'hydrogène [19, 20]. La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [22, 23]. Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans

évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau [21]. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent.

A.1.2. Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène

A.1.2.1. Principes et mécanismes

Jusqu'à nos jours, le traitement des eaux par procédé photocatalytique présente un centre d'intérêt de nombreuses publications et brevets. Dans le cas du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont dissous dans la matrice aqueuse et le photocatalyseur est présenté sous forme solide. En photocatalyse hétérogène, il existe cinq étapes réactionnelles [28] :

- (i) transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur, c'est ce qu'on appelle la diffusion des matériaux.
- (ii) adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
- (iii) réactions de surface (la photoréaction).
- (iv) désorption des produits de la réaction.
- (v) transfert des produits réactionnels vers la phase fluide.

La spécificité de la photocatalyse hétérogène par rapport à la catalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) qui nécessite une activation du photocatalyseur par absorption des photons. La figure A.1.2 présente le principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) comme photocatalyseur.

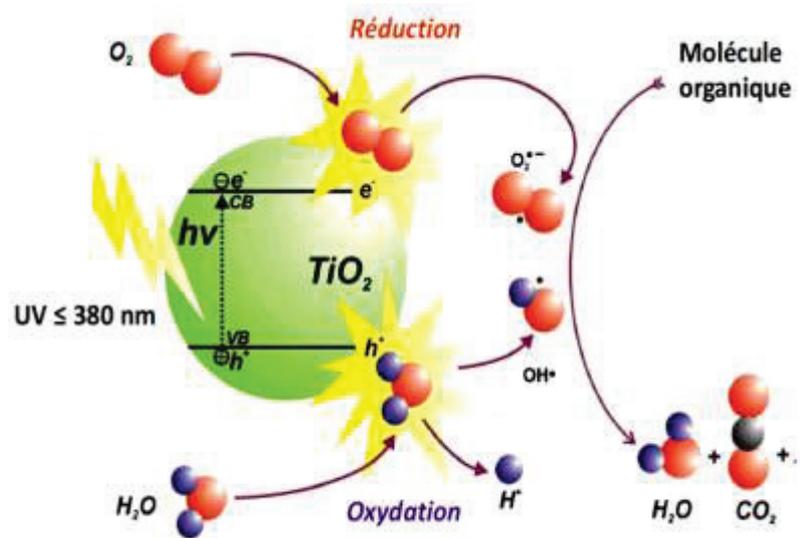


Figure A.1.2. Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement des eaux en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur.

A.1.2.2. Les étapes clés en photocatalyse hétérogène

A.1.2.2.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur présente l'un des étapes les plus importantes en photocatalyse hétérogène puisque l'efficacité du procédé dépend d'un aspect qualitatif et aussi quantitatif au cours de la photodégradation des polluants.

Avant de mentionner les différents types d'adsorption. Faisons un petit rappel sur la différence entre l'adsorption et l'absorption. Le premier désignant un phénomène de surface alors que le dernier s'applique à tout transfert de matière ou d'énergie à l'intérieur, même d'un autre volume de masse ou d'énergie (figure A.I.3).

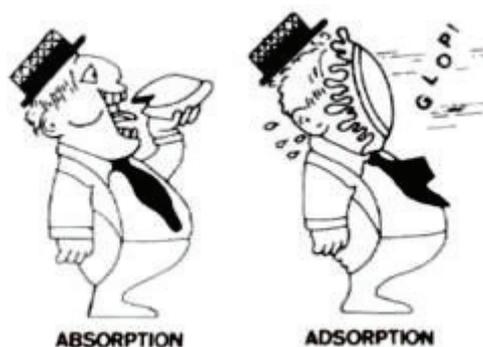


Figure A.I.3. Dessin explicatif des termes absorption et adsorption [24].

Généralement, il existe deux types d'adsorption : (i) adsorption physique ou « physisorption » elle a lieu grâce à des forces de van der Waals ou bien électrostatiques. Elle est réversible, non spécifique, généralement rapide et a une enthalpie de 8 à 10 kcal·mol⁻¹. Les composés s'adsorbent en formant des couches simples ou multiples. (ii) Adsorption chimique ou « chimisorption ». Elle s'effectue par la formation de liaisons covalentes, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal·mol⁻¹. Elle est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface.

Plusieurs modèles d'adsorption ont été décrits dans la littérature. Fréquemment, la vitesse d'adsorption en photocatalyse hétérogène obéit souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle est applicable lorsque : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité, (ii) un site n'adsorbe qu'une seule molécule, (iii) la surface est recouverte par une seule monocouche, (iv) la réaction d'adsorption est réversible, (v) la surface est énergétiquement homogène, (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. De plus, une telle loi n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique.

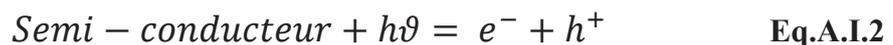
A.1.2.2.2. Activation du semi-conducteur

Comme on a mentionné précédemment, la photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Dans le cas de TiO₂ anatase, l'énergie de la bande interdite est $\cong 3,2$ eV, la valeur de la longueur d'onde équivalente se calcule par la formule de Planck

$$E = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad \text{Eq.A.I.1}$$

où E (J) est l'énergie du photon, h ($6,62 \times 10^{-34}$ J·s) est la constante de Planck, C (3×10^8 m·s⁻¹) est la célérité de la lumière et λ (nm) est la longueur d'onde.

Lorsque le semi-conducteur est photoexcité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (équation A.I.2) [25].



Ces paires (e^-/h^+) photogénérées sont responsables des réactions d'oxydoréduction en formant des espèces radicalaires capables de dégrader les molécules organiques. Le phénomène de photoexcitation est illustré sur la figure A.I.4.

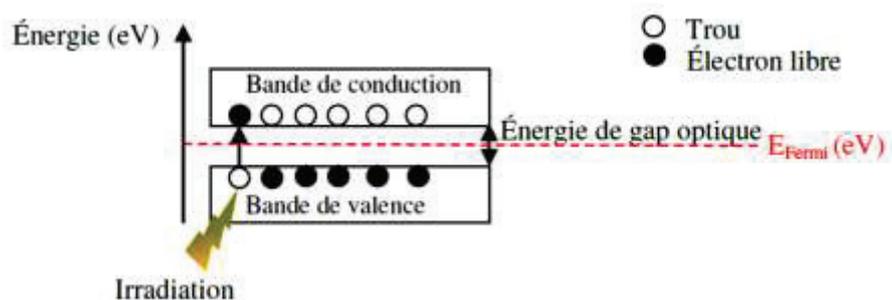


Figure A.I.4. Schéma du principe de la formation d'une paire e^-/h^+ .

Une fois créées, ces paires (e^-/h^+) peuvent être recombinées en quelques nanosecondes [27] suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges. Cette recombinaison annihile la paire (e^-/h^+) et empêche la diffusion vers la surface pour effectuer la réaction d'oxydoréduction. Elle peut se produire par différents mécanismes, radiative ou bien à la surface si l'électron ou le trou ne sont pas consommés rapidement. La recombinaison électron-trou pose un vrai problème puisque elle limite l'efficacité du procédé photocatalytique. La figure A.I.5 montre les mécanismes de recombinaison des charges intervenant à la surface ou dans le volume du semi-conducteur [26].

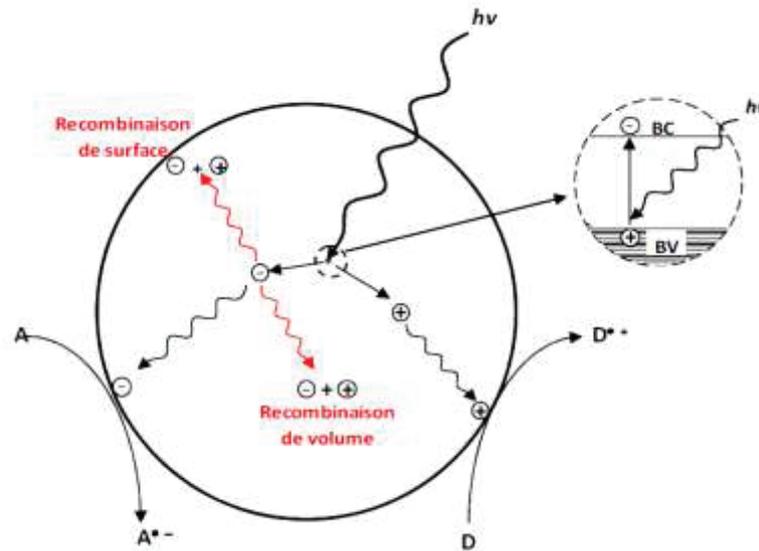


Figure A.I.5. Recombinaison des charges photo-induites en surface et en volume.

Pour minimiser ce phénomène, il est mentionné que le semi-conducteur doit notamment avoir une constante diélectrique ϵ_r élevée pour favoriser la séparation entre les charges. C'est le cas de TiO_2 qui, malgré une grande valeur de bande interdite ($E_g \cong 3.2$), reste le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse à l'heure actuelle grâce à sa constante diélectrique ($\epsilon_r = 184$ contre 3.7 pour ZnO).

A.1.2.2.3. Réactions d'oxydo-réduction

Après activation du photocatalyseur, les charges photogénérées donnent au solide des propriétés oxydoréductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux. Parmi ces radicaux, on trouve le radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$, dont le potentiel d'oxydation à pH 7 est environ 2,7 V/ENH [29, 30], l'oxygène atomique (2,42 V/ENH) et le fluor ($E^\circ = 3,03$ V/ENH).

Durant une réaction photocatalytique en milieu liquide et en présence d'oxygène, le radical $\text{OH}\cdot$ se forme à partir d'une simple oxydation de l'eau ou d'ion hydroxyde (OH^-) par les trous photogénérés h^+ :



Parallèlement, des radicaux superoxydes peuvent être formés dans l'eau à partir d'une réaction de réduction du dioxygène dissous dans l'eau par les électrons photo-générés :



La protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde le $\text{HO}_2\cdot$



La réaction de réduction de dioxygène limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé.

Par contre, les composés organiques (P) peuvent être oxydés directement par les trous photogénérés et former des radicaux cations (P[•]). Ces derniers peuvent également réagir avec les espèces actives afin d'obtenir des produits d'oxydation responsables de la dégradation du polluant.



A.I.2.3. Paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales en photocatalyse hétérogène

Selon les travaux de recherche menés par Jean-Marie Herrman en 1999 [13], il existe cinq paramètres qui influencent la vitesse de la réaction photocatalytique illustrées dans la figure A.I.6.

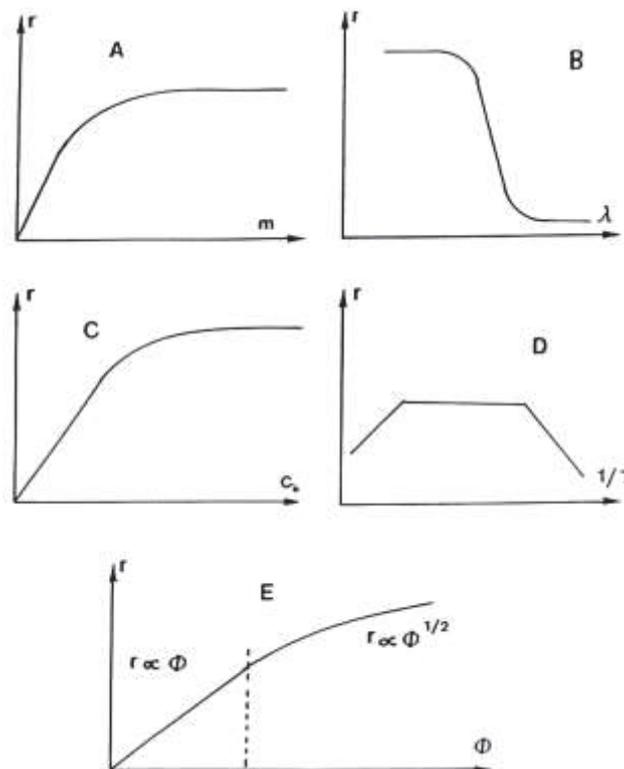


Figure A.I.6. Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif ; D : température ; E : flux photonique).

- **La masse du photocatalyseur (A)**

Généralement, la vitesse initiale de dégradation photocatalytique est proportionnelle à la masse du photocatalyseur. Néanmoins, cette linéarité n'est valable que jusqu'à une certaine

valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse. C'est la masse optimale qui dépend de la géométrie du réacteur et les conditions expérimentales. L'excès de particules dans le réacteur provoque une limitation de la pénétration des rayonnements de la source lumineuse utilisée.

- ***La longueur d'onde (B)***

La réaction photocatalytique est certainement dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. L'activation du semi-conducteur est directement corrélée avec son spectre d'absorption. En effet, il est nécessaire d'avoir une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir la bande interdite du photocatalyseur ; dans le cas de TiO_2 , $\lambda < 400 \text{ nm}$. Afin d'avoir une activation optimale du catalyseur, les polluants ne doivent pas absorber dans les mêmes gammes de longueurs d'onde.

- ***La concentration initiale du réactif (C)***

En photocatalyse hétérogène, la concentration et la nature des polluants influent sur la vitesse de dégradation du polluant. Généralement, pour une faible concentration initiale du polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. C'est le régime cinétique défini par l'ordre 1 par rapport à la concentration. Contrairement, pour une concentration plus élevée, la vitesse de réaction atteint un palier (ordre 0) jusqu'à devenir indépendante de la concentration. La présence de ce palier est due à une saturation du catalyseur en polluant couplée à la présence des sous-produits générés durant le procédé photocatalytique. Cette saturation provoque une diminution de la vitesse de réaction.

Plusieurs travaux de recherche ont traité ce phénomène [31-35]. Ils ont montré que la compétition entre les polluants initiaux et les sous-produits induit la limitation de l'efficacité du procédé photocatalytique. À titre d'exemple, les études de l'effet de la concentration initiale en *phénol* et *triphénylméthane* ont montré que la vitesse de réaction du *phénol* atteint un palier pour une concentration de 75 ppm. Ces travaux concernent les catalyseurs TiO_2 et ZnO en suspension.

En conclusion, il convient d'être très prudent lors de l'interprétation des données cinétiques mesurées expérimentalement.

- ***La température (D)***

Généralement, la cinétique de dégradation photocatalytique ne dépend pas de la température de milieu réactionnel puisque l'activation de ce processus se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur pour la création de paires électrons-trous. Par

contre, pour une basse température ($-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$) la désorption des produits devient une étape limitante. Cette gamme de température empêche l'adsorption du réactif initial. De même pour une température supérieure à 80°C , la vitesse de dégradation diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables. L'adsorption du polluant devient alors l'étape limitante.

- ***Le flux photonique (E)***

Dans la littérature, les performances des procédés photo-catalytiques sont principalement évaluées et décrites à partir des mesures de vitesse de dégradation du polluant [36]. Ces cinétiques expérimentales sont directement influencées par le flux photonique à l'origine du processus de photodégradation du polluant. D'après la figure A.I.5.E, la vitesse de dégradation est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme la nature photo-induite du processus d'activation du semi-conducteur. En revanche, au-delà d'une valeur estimée à 25 mW/cm^2 , la vitesse devient constante due à une élévation du nombre des paires (e^-/h^+) photogénérées augmentant leur recombinaison [13]. Il est donc conseillé de travailler dans le domaine où cette proportionnalité est effective.

Chapitre A.II. Le dioxyde de titane (TiO₂)

A.II.1. Développement de TiO₂

Actuellement, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans plusieurs branches industrielle tels que la cosmétique, l'automobile, l'alimentaire...etc.

Cet élément a été découvert en 1791 à partir de l'ilménite par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne [37]. Sa première commercialisation a eu lieu en 1923 en tant que pigment blanc dans les peintures [38]. Le TiO₂ a été sélectionné comme le composé le plus important et le plus utile [39] grâce à ses propriétés physiques : indice de réfraction et constante diélectrique élevés [40], stabilité chimique et biocompatibilité [41]. Dès 1938, le TiO₂ a commencé à être utilisé industriellement pour le photo-blanchiment des colorants [42] puis a été massivement employé pour former le peroxyde d'hydrogène dans des conditions ambiantes par auto-oxydation de solvants sous irradiation UV [43]. Cependant, son utilisation en photocatalyse est restée limitée jusqu'à 1972 où Fujishima et Honda ont montré le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ sous irradiation ultraviolet [11]. Cette découverte ouvre la porte à toutes les applications du TiO₂ qui font appel à ses propriétés photocatalytiques surtout dans les domaines des cellules photoélectrochimiques [44], du traitement des eaux, des cellules photovoltaïques [45, 46], des capteurs chimiques [47], des batteries lithium-ion ...etc. Les publications sur le TiO₂ se multiplient et augmentent chaque année. Une extraction du nombre de publications dont le titre contient la troncature TiO₂* depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge nous permet d'apprécier cette multiplication des travaux avec ce matériau dans les dix dernières années (figure A-II-1).

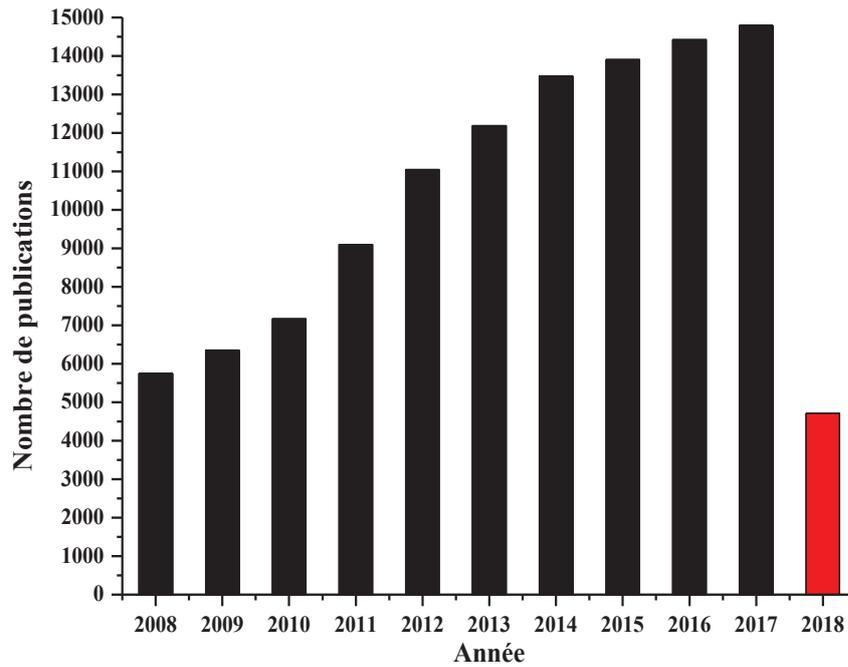


Figure.A.II.1. Évolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature TiO_2^* (au 29 avril 2018 - ISI Web of Knowledge).

A.II.2. Propriétés structurales de TiO_2 anatase

Le dioxyde de titane cristallise selon 11 variétés allotropiques adoptant une structure iono-covalente tridimensionnelle distincte. Sept d'entre elles sont stables à température et pression ambiante : le rutile [50], l'anatase [51], la brookite [52], la hollandite ($TiO_2(H)$) [53], le $TiO_2(B)$ [54], la ramsdellite ($TiO_2(R)$) [55] et la columbite isotype à $\alpha-PbO_2$ (ou TiO_2-II , columbite) [56] et les quatre autres ne sont stables qu'à haute pression. Pour toutes ces variétés de TiO_2 , le titane est en coordination octaédrique TiO_6 . La structure des différentes variétés de TiO_2 diffère par l'arrangement de ces octaèdres TiO_6 , qui sont reliés entre eux soit par les arêtes et/ou par les sommets. Parmi les onze variétés du TiO_2 , le rutile et l'anatase sont les deux phases cristallines les plus répandues et sont utilisées pour les applications photocatalytiques.

Le TiO_2 anatase possède une structure quadratique de groupe d'espace $I4_1/amd$. La structure de l'anatase (Figure A.II.2) résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zig-zag (selon l'axe **a**). L'association des chaînes par mise en commun des sommets (selon l'axe **b**) constitue des feuillets dans le plan (001). Les couches s'associent entre elles par mise en commun d'arêtes (selon l'axe **c**) pour former un réseau tridimensionnel.

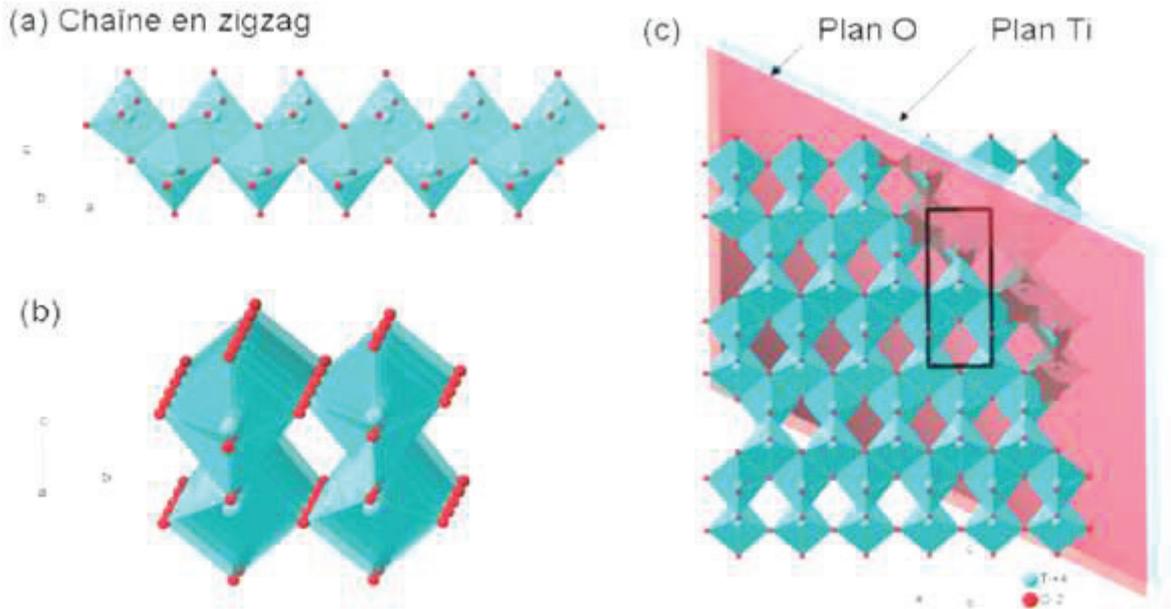


Figure.A.II.2. Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag selon l'axe a, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag et (c) structure dans le plan (010).

Dans la nature, les monocristaux de TiO_2 anatase s'exposent souvent sous la forme d'octaèdres plus ou moins tronqués selon l'axe [001] (Figure A.II.3).



Figure.A.II.3. Photographie de cristaux d'anatase à l'état naturel (Mine Falls Park, Nashua, New Hampshire) [57].

D'après la construction de Wulff (Figure A.II.4a), le TiO_2 anatase montre une forme d'équilibre d'un octaèdre légèrement tronqué dominé par huit $\{101\}$ facettes sur les côtés (plus de 94%) et deux $\{001\}$ facettes sur le haut et le bas (moins de 6%) [58-60]. Ces différentes facettes conduisent à des énergies de surface différentes. D'après les lois de

Donnay-Harker, l'ordre des énergies libres de surface est $\{110\}$ ($1,09 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) $>$ $\{001\}$ ($0,90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) $>$ $\{010\}$ ($0,53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) $>$ $\{101\}$ ($0,44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) [61, 62]. Ici, on remarque que l'énergie libre de surface nue de la face $\{001\}$ est environ deux fois plus grande que celle de la face $\{101\}$. Cela explique en partie pourquoi la construction de Wulff conduit à des faces exposées avec plus de 94% de la face la plus stable $\{101\}$. Les différentes faces exposées par l'anatase n'ont pas la même structure ce qui implique des physico-chimies et des réactivités différentes [63]. L'énergie de surface de TiO_2 anatase est très élevée, ce que montre son pouvoir d'attraction avec différents liquides.

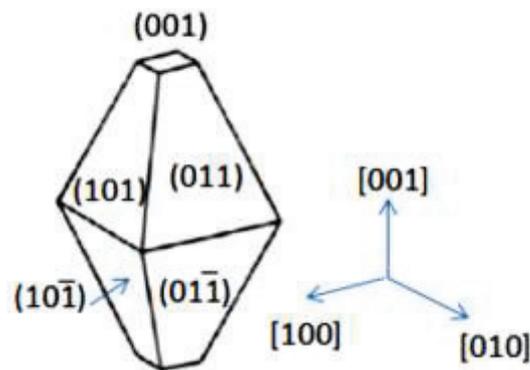


Figure.A.II.4. Forme à l'équilibre d'un cristal d'anatase d'après la construction de Wulff et le calcul des énergies de surface.

A.II.3. Propriétés électroniques et optiques de TiO_2 anatase

À la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, les semi-conducteurs comme TiO_2 se caractérisent par une bande interdite de quelques électrons-volt (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction. Le dioxyde de titane est un semi-conducteur de type n. La figure A.II.5 présente le diagramme de liaison d'orbitales moléculaires de TiO_2 anatase [64]. Cette figure montre que la bande de valence de TiO_2 (BV) est dominée par l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène. L'orbitale 3d de l'atome de titane est principalement située en bas de la bande de conduction (BC). Pour l'anatase, l'énergie gap entre BV et le bas de la bande de conduction est de 3,2 eV. Cette valeur de la bande interdite nous montre que le TiO_2 sous la forme anatase absorbe les photons en dessous de 380 nm de longueur d'onde. Par conséquent, le TiO_2 est une poudre blanche qui peut absorber la lumière dans la région ultraviolette, ce qui en fait par la suite un bon candidat pour absorber les UV et améliorer les applications en cosmétiques. Cependant, la largeur de cette bande peut varier par l'effet quantique de taille [65].

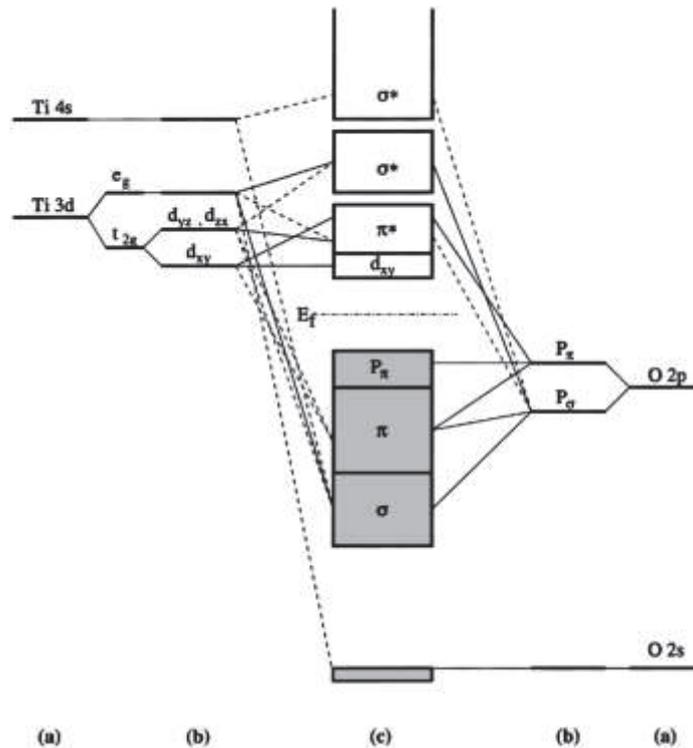


Figure.A.II.5. Structure de liaison moléculaire-orbitale de l'anatase TiO_2 [64].

Du fait de ces propriétés, de son faible coût et de sa faible toxicité, le TiO_2 a été toujours utilisé dans un grand nombre d'applications tels que la photocatalyse, la protection solaire, le stockage de l'énergie et l'application photovoltaïque...etc.

A.II.4. Mécanisme photocatalytique par TiO_2 .

Le procédé photocatalytique utilisant le TiO_2 repose sur un processus électronique basé sur des étapes successives : (i) l'adsorption des molécules à la surface des particules activées par la lumière. Contrairement aux réactions photochimiques, la dégradation photocatalytique des molécules organiques nécessite l'adsorption de ces molécules à la surface des particules du photocatalyseur au cours de la réaction. (ii) Production de paires électron/trou. Lorsque le TiO_2 est soumis à un rayonnement de photons d'énergie supérieure à sa bande interdite, un électron passe de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie (LUMO) de la bande de conduction (BC), en laissant un trou. (iii) Transfert des charges photogénérées vers la surface. Les espèces chargées (e^-/h^+) ont une durée de vie très courte de l'ordre de quelques nanosecondes. Leur recombinaison peut avoir lieu à l'intérieur du volume ou à la surface de TiO_2 . Cette recombinaison peut être évitée par le transfert, le piégeage, la séparation des charges vers des niveaux d'énergies intermédiaires (défauts de structure, de surface...). (iv) Réactions d'oxydation et de réduction. Après la migration des charges à la surface du photocatalyseur,

elles peuvent réagir avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons à condition que ces substances possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (Figure A.II.6). Ceci conduit à des réactions d'oxydation et de réduction. (v) La dernière étape consiste à la désorption des produits de la réaction photocatalytique.

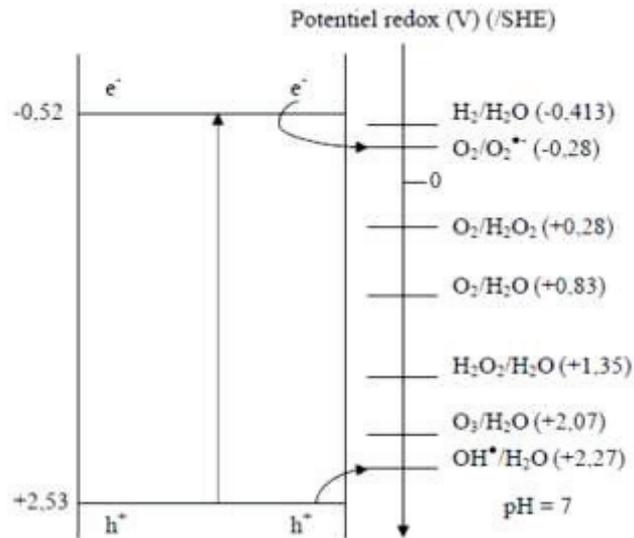


Figure.A.II.6. Schéma des potentiels pour différents processus redox à la surface de TiO_2 (SHE : électrode standard d'hydrogène) [66].

A.II.4.1. Les facteurs affectant l'activité photocatalytique de TiO_2 .

L'activité photocatalytique de TiO_2 anatase peut être fortement affectée par plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- **La taille de particules**

Généralement le rendement des réactions photocatalytiques augmente avec la réduction de la taille des particules du photocatalyseur [67-69]. Cependant, les tailles de particules trop faibles provoquent une augmentation de la recombinaison des espèces photogénérées [70]. Il n'y a pas de linéarité entre l'augmentation de l'efficacité photocatalytique et la taille des particules mais l'activité photocatalytique de TiO_2 apparaît optimale pour des tailles comprises entre 3,8 et 40 nm.

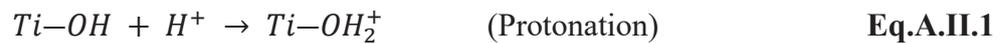
- **Les défauts de la surface**

L'activité photocatalytique de TiO_2 dépend également de la nature des défauts présents au sein du réseau ou en surface. Les défauts et les lacunes d'oxygène peuvent améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur. En effet, la présence de lacunes d'oxygène contribue à créer des sites Ti^{3+} [71, 72] qui, suite à la capture des photoélectrons, sont transférés à la

surface pour former des entités Ti³⁺—OH. Ils peuvent donc empêcher la recombinaison des charges et prolonger la durée de vie des électrons photogénérées [73, 74]. De plus, le processus d'adsorption des molécules d'oxygène à la surface est favorisé sur ces sites Ti³⁺. Cependant, ces défauts peuvent intervenir en tant que centres de recombinaison des charges, cet effet provoque limitation au niveau de la durée vie de ces espèces et par conséquent réduit l'activité photocatalytique [75, 76].

- ***Le pH***

Le pH du milieu réactionnel affecte de manière importante la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface du photocatalyseur est nulle est le Point de Charge Nulle (PCN), qui est à l'ordre de 6,2 pour le TiO₂ [77]. La charge de surface de TiO₂ est négative pour des pH > 6.2 et positive pour pH < 6.2. Les groupements hydroxyle à la surface de TiO₂ peuvent être protonés ou déprotonés selon les équations [78] :



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très influencée par le pH.

A.II.5. La méthode sol-gel pour la synthèse de nanoparticules de TiO₂.

A.II.5.1. La méthode sol-gel : généralités.

L'année 1845 présente l'année de la première utilisation du procédé sol-gel pour la polymérisation de l'acide silicique Si(OH)₄ en verre solide sous air humide. Après, il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit appliquée en industrie, et cela par la firme allemande Schott Glaswerke, pour la fabrication de récipients en verre. Le premier brevet «sol-gel» fut déposé en 1939.

Actuellement, cette méthode s'est développée de façon importante, elle est la méthode la plus utilisée aux laboratoires vu le grand nombre de publications par an. Elle permet de synthétiser des matériaux par une réaction chimique simple à la température proche de la température ambiante.

Brièvement, les sols sont des suspensions colloïdales formées de fines particules (1-300 nm) dispersées dans un solvant. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules. Les gels se forment à partir des sols, ce sont des réseaux tridimensionnels renfermant du solvant et résultant des liaisons entre les particules

indépendantes les unes des autres dans l'état sol. Le solvant s'insère alors dans les interstices du réseau formant ce que l'on peut considérer comme un polymère dont les liaisons sont faibles.

La méthode sol-gel comme étant un procédé de « chimie douce » en solution liquide permet l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides dans une large variété de structures telles que des verres monolithiques, des films minces, des nano-poudres ou encore des fibres optiques, comme le présente la figure A.II.7.

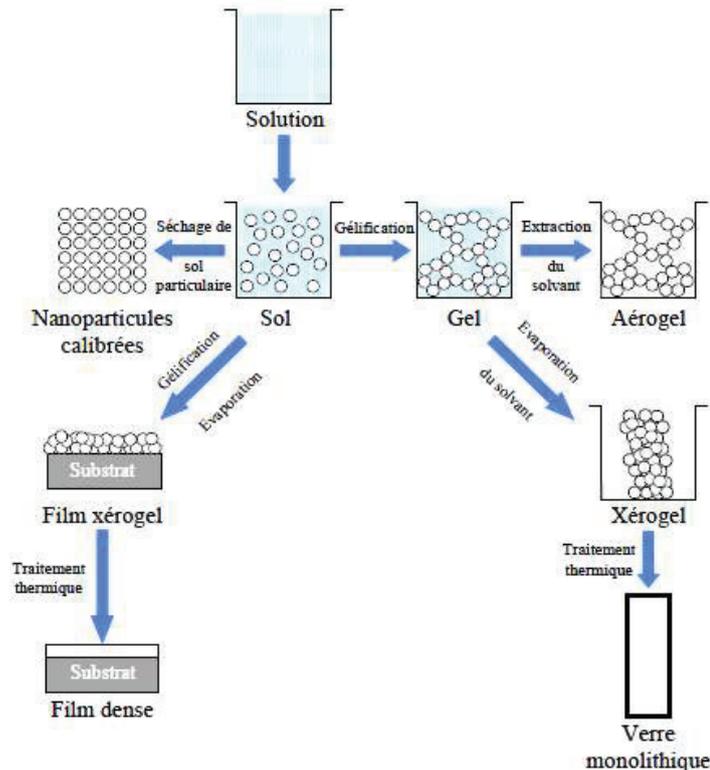


Figure.A.II.7. Potentiel de la méthode sol-gel.

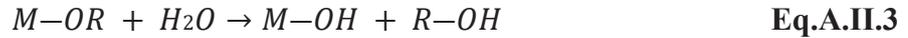
A.II.5.2. Principe de la transition sol-gel.

La méthodologie de synthèse est basée sur deux étapes qui sont l'hydrolyse et la polycondensation des précurseurs alcoxydes métalliques de forme $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, W$, et les lanthanides) et R une chaîne alkyle $-C_nH_{2n+1}$ ou aryle.

- **L'hydrolyse**

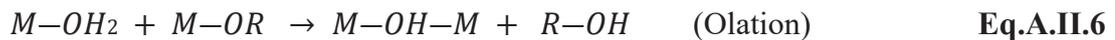
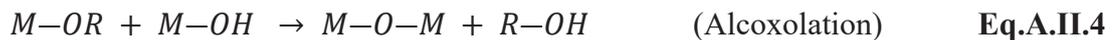
L'hydrolyse consiste une substitution nucléophile des ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH) en réagissant avec l'eau (Eq.A.II.3). Généralement, les alcoxydes métalliques sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs et π -donneurs qui stabilisent le métal dans son état d'oxydation le

plus élevé et le rendent très réactif aux groupements nucléophiles. C'est pourquoi les alcoxydes métalliques sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et nécessitent soit une manipulation en atmosphère contrôlée [79], soit l'utilisation d'agents stabilisants [80], et souvent les deux.



- **La condensation**

Cette étape commence généralement avant que l'hydrolyse est totalement achevée. Ce phénomène est très complexe car trois réactions peuvent entre en concurrence : l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation. Au cours de l'hydrolyse, les groupements OH générés entraînent la création des ponts oxo entre deux atomes métalliques permettant la formation de groupe M—O—M avec une augmentation de la coordinence du métal. Alors, deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation (Eq.A.II.4) et l'oxolation (Eq.A.II.5).



La morphologie et la structure de l'oxyde résultant de ces réactions dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu tels que les groupements alkyles, la structure des précurseurs moléculaires, la réactivités des alcoxydes et la nature de l'atome métallique et des paramètres externes tels que le taux d'hydrolyse et de complexation, la présence du catalyseur, la concentration de l'alcoxyde métallique, le solvant et la température.

Bien que le procédé sol-gel permette d'obtenir des matériaux solides à température ambiante, il est souvent nécessaire de recourir à un traitement thermique du gel sec obtenu afin de provoquer de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde. Par exemple, la synthèse de TiO₂ anatase nécessite une cristallisation pour tirer profit les propriétés semi-conductrices. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxy (ou des ligands organiques ajoutés).

A.II.6. Modification de TiO₂ : État de l'art.

Malgré la valeur ajoutée du dioxyde de titane dans plusieurs domaines industriels, ce semi-conducteur présente encore de nombreux points faibles. Précisément, le procédé de dégradation photocatalytique en utilisant le TiO₂ comme photocatalyseur montre des

limitations au niveau de l'efficacité liées à la morphologie et la structure du photocatalyseur. Ces limites concernent principalement, la recombinaison des charges en surface et la faible activité sous lumière visible.

Pour cette raison, les travaux de recherche actuels portent sur l'amélioration de l'activité de TiO₂ sous irradiation UV et le développement de photocatalyseurs à base de TiO₂ capables de fonctionner sous irradiation visible [81-83].

A.II.6.1. Amélioration de l'activité de TiO₂.

Ces dernières années, plusieurs travaux de recherche sur l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂ dans l'UV ou/et le visible ont été publiés. Ces statistiques reflètent l'actualité de ce sujet ainsi que son importance.

Parmi ces travaux on peut citer : le dopage de TiO₂ par des métaux nobles comme Pt ou Rh [84, 85] pour l'élaboration de matériaux photocatalytiques efficaces dans l'UV. Le dopage de TiO₂ par ces éléments entraîne la diffusion préférentielle des électrons vers ces particules et la localisation des trous photogénérées à la surface de TiO₂. Ceci a pour conséquence de différencier les sites réactionnels des réactions de réduction et d'oxydation, et par la suite améliore l'activité photocatalytique. L'activité photocatalytique de TiO₂ peut être également améliorée par un couplage avec des matériaux aux propriétés adsorbantes comme le dépôt de TiO₂ sur des zéolites [86], sur SiO₂ [87] ou sur WO₃ [88]. Ce couplage permet de réduire la taille des particules et d'exacerber l'acidité de TiO₂, ce qui améliore la capacité d'adsorption des composés organiques hydrophiles à sa surface. Un des enjeux majeurs actuels aussi pour l'amélioration de l'activité de TiO₂ est l'utilisation de la lumière visible solaire. Plusieurs approches ont été développées à ce sujet parmi lesquelles, le dopage avec des colorants comme le bleu de méthylène [89] et la rhodamine B ou avec les photosensibilisateurs aromatiques tels que les porphyrines [90].

Le dopage cationique ou anionique aussi présente une alternative prometteuse pour l'amélioration de l'activité de TiO₂. À titre d'exemple, le dopage avec des métaux de transition V, Cr, Mn, Fe, Ni... sur les sites Ti⁴⁺ de TiO₂ [91, 92] par diverses méthodes [93, 94] est l'une des approches la plus répandue. Cette approche permet de réduire la largeur de la bande interdite mais il semble que ce type de dopage augmente la recombinaison des charges. Les travaux de recherche menés par Asahi et al. en 2001 sur l'activité photocatalytique de TiO₂ dopé par l'azote a permis le développement d'une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV et dans la région du visible : il s'agit de TiO₂ dopé par l'azote N-TiO₂, le soufre S-TiO₂ et le fluor F-TiO₂.

D'après cette recherche bibliographique l'introduction de nouveaux sites actifs dans le TiO₂ devrait être une approche réalisable pour améliorer son activité photocatalytique. Bien que la modification de surface de TiO₂ par la fluoration semble être très efficace, simple et peu coûteuse, peu de travaux de recherche sur ce sujet ont été publiés [95-98].

A.II.6.2. Modification de la surface de TiO₂ par fluoration.

Récemment, des résultats significatifs ont mis en évidence une augmentation de l'activité photocatalytique sous irradiation UV et visible lors de l'utilisation de fluor pour modifier la surface ou la structure de TiO₂. La présence de cet élément à la surface ou au sein de la structure modifie de manière significative les propriétés électroniques du dioxyde de titane ainsi que ses propriétés d'adsorption de TiO₂ [99].

A.II.6.2.1. Méthodes de fluoration de TiO₂.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse qui permettent d'élaborer des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane fluoré telles que la méthode hydrothermale et le sol-gel... etc.

La fluoration de TiO₂ peut être réalisée également par un simple échange de ligands entre le fluorure de sodium (NaF) et les groupements hydroxyles (OH) de la surface de TiO₂ pour former les espèces ≡Ti-F (équation.A.II.7) [100-102]. C'est la méthode de la modification de la surface de TiO₂ par fluoration.



La quantité de fluor à la surface de TiO₂ dépend fortement du pH du milieu réactionnel. Dans la suite de ce travail nous utiliserons la méthode de modification de la surface pour la synthèse de TiO₂-F.

A.II.6.2.2. Influence sur l'activité photocatalytique dans la zone UV

L'influence de la fluoration de la surface de TiO₂ sur l'activité de dégradation photocatalytique fait encore l'objet de plusieurs débats. Diverses hypothèses ont été avancées : d'une part, le fluor peut occuper les lacunes d'oxygène ce qui réduit la cinétique de recombinaison des paires électron/trou, et d'autre part, la fluoration peut être responsable de l'augmentation du nombre de ces lacunes [103]. Lors de l'adsorption des anions F⁻ à la surface de TiO₂, la vitesse de dégradation photocatalytique augmente, provoquant la formation de radicaux OH[·] libres [104].

Chapitre A.III. Les émulsions de Pickering

A.III.1. Développement des émulsions de Pickering.

Une émulsion est généralement définie comme étant la dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide. Ces deux liquides doivent être non miscibles et avoir des solubilités différentes. Le liquide sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée (ou discontinue), tandis que l'autre liquide est appelé phase dispersante (ou continue). Les émulsions sont considérées comme étant des systèmes dispersés. Au niveau macroscopique, une émulsion apparaît comme homogène mais au niveau microscopique, elle reste hétérogène. Les émulsions sont des systèmes instables qui se séparent plus ou moins rapidement. C'est pourquoi la plupart des émulsions contiennent un troisième ingrédient nommé émulsifiant afin d'assurer leur stabilité (Figure A.III.1).

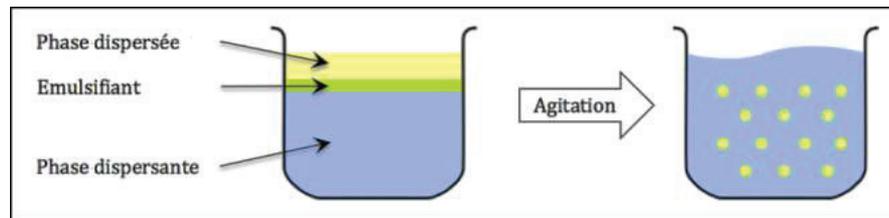


Figure A.III.1. Schéma d'une émulsion avec un émulsifiant.

Les émulsions sont généralement stabilisées par des molécules amphiphiles (tensioactifs). Un cas particulier de stabilisation est lorsque ces émulsions sont stabilisées par des particules solides colloïdales en créant une barrière physique à la coalescence des gouttelettes formées. Ces émulsions sont appelées « émulsions de Pickering » d'après les travaux de S.U. Pickering dont l'article [105] a été considéré comme le premier rapport qui a établi que les particules solides peuvent agir comme des tensioactifs et stabilisent des émulsions huile dans eau. Cependant, Ramsden en 1903 a aussi signalé ce phénomène [106].

L'adsorption des particules à l'interface des deux phases est responsable de la stabilisation des émulsions de Pickering. Ces dernières peuvent être de type huile dans eau (H/E), ou eau dans huile (E/H) (figure A.III.2).

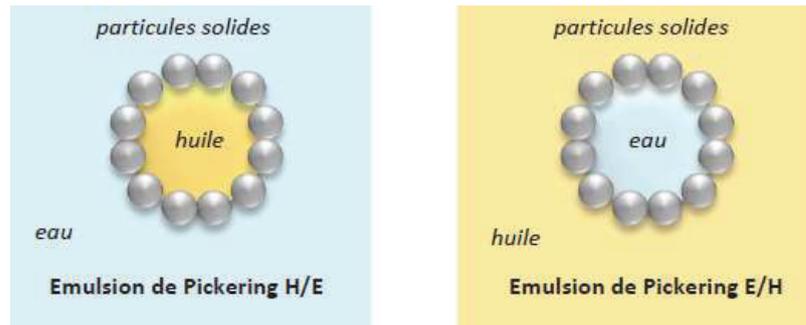


Figure A.III.2. Schémas des émulsions de Pickering : huile-dans-eau et eau-dans-huile.

Aujourd'hui, les émulsions de Pickering amènent un regain d'intérêt. Leur caractère «sans tensioactif» les rend attrayantes pour différentes applications [31]. De plus, l'adsorption forte et irréversible des particules solides à l'interface huile-eau rend les émulsions de Pickering plus stables par rapport aux autres types d'émulsions. Cette adsorption qui forme une barrière physique autour des gouttelettes leur confère une haute résistance contre la coalescence, contrairement aux émulsions classiques pour lesquelles un équilibre thermodynamique est présent entre les tensioactifs en solution et ceux adsorbés à l'interface huile-eau. Plusieurs paramètres peuvent influencer la stabilité des émulsions de Pickering. Parmi ces paramètres on trouve les caractéristiques des particules solides (la taille, la concentration, la forme et la mouillabilité), les propriétés rhéologiques des phases et la polarité de l'huile.

À propos de procédé de la formulation des émulsions de Pickering, le choix des particules solides à utiliser représente l'étape clé de ce dernier. En effet, pour avoir une adsorption des particules à l'interface huile-eau, chacune des deux phases liquides doit mouiller partiellement la surface du solide. Cette notion de mouillage est caractérisée par ce que l'on appelle communément un angle de contact (détaillé en partie A.III.2.1). Généralement, les matériaux possèdent des affinités sélectives avec l'une de deux phases. Alors, ceci peut amener à l'utilisation de molécules adsorbées ou greffées pour la modification de surface des particules dont le but est d'ajuster les propriétés hydrophile/hydrophobe de ces dernières. Plusieurs types de particules peuvent donc être utilisés pour la stabilisation des émulsions de Pickering tels que les oxydes métalliques, les silices et les argiles...etc.

Si ces particules stabilisantes ont des propriétés photocatalytiques, on peut penser que l'application des émulsions de Pickering pourrait servir à résoudre les limites de la photocatalyse au niveau de la dégradation des polluants organiques non miscibles. Actuellement, les émulsions de Pickering sont utilisées dans des applications très variées, par exemple on cite : l'industrie alimentaire [107], l'industrie pétrolière [108], l'industrie

pharmaceutique [109] et les cosmétiques [110]. Les émulsions de Pickering peuvent également servir de matrices afin de fabriquer des matériaux poreux [111], des matériaux composites [112] ou encore pour faire de la polymérisation en émulsion [113].

Depuis les travaux de recherche menés par Crossley et al. en 2010 à travers lesquels ils ont montré la possibilité de réaliser des réactions catalytiques hétérogènes dans des émulsions de Pickering stabilisées par un catalyseur [114], plusieurs exemples de réactions catalytiques dans des émulsions de Pickering ont été rapportés [115-118]. Cependant, il y a peu de travaux de recherche sur la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des contaminants organiques dans des émulsions de Pickering [119-121]. ZnO et TiO₂ ont été considérés dans ces applications [46, 47] mais, à notre connaissance, seuls les semi-conducteurs à surface modifiée ont été utilisés jusqu'à présent [120, 121]. Ce chapitre se concentrera sur les travaux les plus récents, ayant pour principal objet la stabilisation des émulsions par des particules solides inorganiques.

A.III.2. Propriétés physico-chimiques des émulsions de Pickering

Généralement, le concept de stabilisation des émulsions de Pickering est basé sur un principe selon lequel les particules solides dispersées s'adsorbent à l'interface huile-eau en formant une barrière physique à la coalescence par un mécanisme stérique. L'efficacité de cette stabilisation est principalement liée au mouillage partiel des particules adsorbées.

A.III.2.1. Angle de contact

Pickering a annoncé que les particules solides mouillées préférentiellement par l'eau tendent à stabiliser des émulsions H/E. Plus tard, Shulman et al. en 1954 [122] ont développé cette idée en montrant l'importance du mouillage des particules par les deux phases d'émulsion pour obtenir une adsorption à l'interface. Le mouillage partiel des particules est déterminé à travers la mesure de l'angle de contact θ entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la particule solide.

En pratique, le mouillage partiel décrit le positionnement des particules à l'interface huile-Eau. Ce positionnement des particules à l'interface provoque sa courbure, et par conséquent le sens de l'émulsion E/H ou H/E (Figure A.III.3).

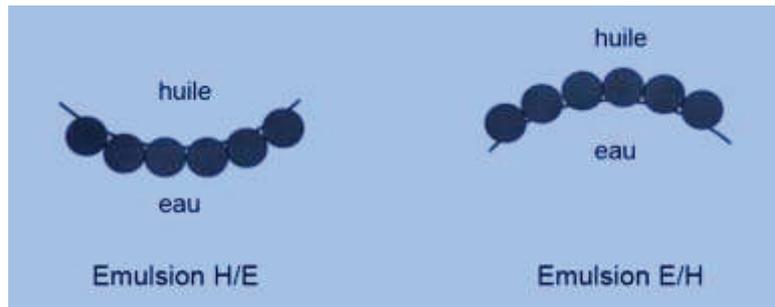


Figure A.III.3. Le mouillage des particules détermine la courbure de l'interface huile/eau et le type des émulsions.

Généralement, l'angle de contact décrit la nature des particules et le type des émulsions (H/E ou bien E/H) (figure A.III.4). Dans le cas des particules hydrophiles cas des oxydes métalliques, l'angle de contact défini dans l'eau est $\theta < 90^\circ$, la majeure partie de chaque particule est immergée dans la phase aqueuse et stabilise des émulsions de type Huile dans Eau. En revanche, pour des particules hydrophobes $\theta > 90^\circ$, les particules sont majoritairement mouillées par la phase huileuse, ce qui favorise la formation des émulsions E/H. Une stabilité optimale des émulsions de Pickering est assurée lorsque l'angle de contact est proche de 90° . Cet angle correspond également au maximum d'énergie d'ancrage des particules à l'interface [123]. Pour des particules qui ont un équilibre hydrophile-hydrophobe à la surface, les deux types d'émulsions peuvent avoir lieu, selon les différentes proportions en eau et huile. Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses. Le sens de l'émulsion est aussi fixé par le milieu où les particules solides sont introduites lors de la préparation de l'émulsion [124].

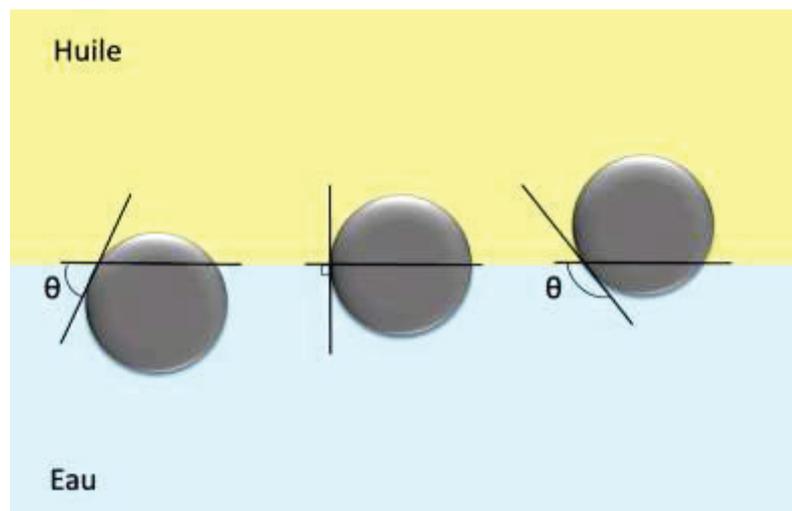


Figure A.III.4. Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact ϑ inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite) [125].

D'un point de vue thermodynamique, l'angle de contact est relié à l'équilibre entre les énergies libres de surface aux interfaces suivantes : particule-eau, particule-huile et huile-eau (Figure A.III.5) [126].

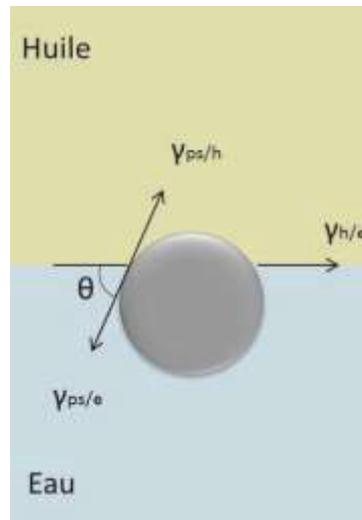


Figure A.III.5. Angle de contact sur une particule à l'interface huile-eau : $\gamma_{h/e}$ – énergie de surface huile-eau, $\gamma_{ps/e}$ – énergie de surface particule solide-eau, $\gamma_{ps/h}$ – énergie de surface particule solide-huile.

La valeur de l'angle de contact peut être calculée à partir de la loi de Young en fonction des énergies interfaciales du solide et des deux liquides [127] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{ps/h} - \gamma_{ps/e}}{\gamma_{h/e}} \quad \text{Eq.A.III.1}$$

où θ est l'angle de contact entre huile-eau-solide défini dans la phase aqueuse, $\gamma_{ps/h}$, $\gamma_{ps/e}$ et $\gamma_{h/e}$ représentent les énergies de surface entre : la particule solide et l'huile, la particule solide et l'eau, l'huile et l'eau, respectivement. Expérimentalement, la mesure de l'angle de contact est de façon générale problématique en raison de la petite taille des particules. Il existe plusieurs méthodes conventionnelles bien développées pour mesurer l'angle de contact, telles que les techniques de microscopie confocale [118], la méthode de Wilhelmy [119] et la microscopie à force atomique (AFM) [120, 121]. Avec le développement concomitant des techniques d'analyse d'images ces dernières années, la méthode de la mesure de l'angle de contact par observation optique des gouttes déposées sur une surface solide est la plus utilisée [122]. Elle présente les avantages d'un processus de fonctionnement facile, de l'aptitude à divers matériaux et de faibles besoins en liquide. Cependant cette méthode nécessite des surfaces planes et lisses, ou au moins des surfaces de faibles courbures observables au microscope optique.

A.III.2.2. Aspect énergétique d'adsorption des particules solides

La stabilisation des émulsions de Pickering résulte de la forte adsorption des particules solides à l'interface huile/eau. Les particules solides sont souvent irréversiblement adsorbées à l'interface huile/eau. Pour interpréter cette irréversibilité, il est nécessaire de comprendre l'aspect de l'énergie d'ancrage qui est défini comme étant l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface. Généralement, cette énergie dépend de la mouillabilité des particules exprimée par la valeur de l'angle de contact. Lorsqu'une particule solide sphérique de rayon r est assez petite pour que l'effet de la gravité puisse être négligé (submicronique), l'énergie nécessaire pour déplacer cette particule de l'interface huile/eau vers une des phases volumiques est donnée par l'équation suivante [128, 129] :

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos\theta)^2 \quad \text{Eq.A.III.2}$$

Selon le signe de l'équation à l'intérieur des parenthèses on peut savoir le type d'extraction. S'il est positif, il correspond à l'extraction vers la phase huileuse et s'il est négatif il correspond à l'extraction vers la phase aqueuse. D'après cette équation, l'adsorption d'une particule à la surface peut être forte ou faible en fonction de l'angle de contact. Elle est faible ($10 kT$) pour des angles compris entre 0 et 20° ou 160 et 180° et maximale pour des angles proches de 90° . Pour une valeur proche de 90° , l'énergie nécessaire pour désorber une particule de l'interface est de l'ordre de quelques $1000 kT$. D'après ces valeurs d'énergie, on peut conclure que l'adsorption des particules à l'interface huile/eau peut être considérée comme irréversible.

Cependant, pour des particules assez petites ayant un rayon inférieur à $0,5 \text{ nm}$ (l'ordre de la taille de tensioactifs), l'énergie d'adsorption est inférieure à $10 kT$ (figure A.III.6) [130]. Les particules peuvent donc se désorber facilement de l'interface et ces particules ne sont pas efficaces comme émulsifiants.

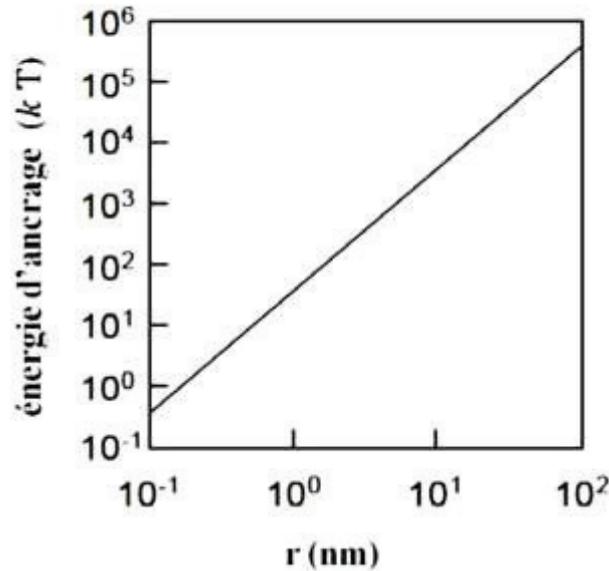


Figure A.III.6. Évolution de l'énergie libre d'adsorption d'une particule sphérique de rayon r adsorbée à une interface plane eau/huile ($\gamma_{he} = 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) avec un angle de contact de 90° ($T = 298^\circ\text{K}$) [130].

Un autre phénomène important a été indiqué par Tambe et Sharma en 1994 [131]. Ils ont montré que l'énergie nécessaire pour déplacer des particules latéralement à l'interface huile/eau est plus faible que celle nécessaire pour les déplacer vers une phase volumique. Il est donc possible que des particules à l'interface aient une certaine mobilité. Mais cette mobilité sera réduite, en particulier quand l'interface est très courbée [132].

A.III.3. Mécanisme de stabilisation des émulsions de Pickering

Les particules solides s'adsorbent à l'interface huile/eau de façon irréversible. Leur arrangement à l'interface n'est pas unique, il existe plusieurs possibilités. Encore, les particules peuvent recouvrir l'interface huile/eau de différentes manières : partiellement, intégralement, ou bien en multicouches. Le terme « taux de couverture » est défini pour caractériser ce phénomène. À partir de simples considérations géométriques, si toutes les particules sont adsorbées à l'interface, la surface couverte est déterminé selon l'équation suivante [123, 133] :

$$C = \frac{m_p * D}{4 * \rho_p * d_p * V_d} \quad \text{Eq.A.III.2}$$

où m_p est la masse des particules, D est le diamètre de la gouttelette d'émulsion, ρ_p est la densité de la particule, d_p est le diamètre de la particule et V_d est le volume de phase

dispersée. Grâce à ce paramètre, il sera plus facile de comprendre l'organisation des particules à l'interface huile/eau.

A.III.3.1. L'arrangement des particules à l'interface

Les particules solides adsorbées à l'interface huile/eau peuvent être organisées selon plusieurs configurations. Généralement, l'organisation des particules à l'interface dépend de la compétition entre les différentes forces attractives et répulsives existantes entre elles à cause des interactions électrostatiques, capillaires ou de van der Waals. Le mouvement Brownien peut également intervenir dans le cas des particules de petite taille [134]. Brièvement, il existe deux catégories principales d'arrangements des particules à l'interface huile/eau, tout dépend du recouvrement des particules à l'interface. La première catégorie est définie par un recouvrement total, les particules adsorbées s'organisent sous forme de monocouche, multicouche ou pontées à l'interface [137]. On peut voir aussi que les particules se propagent dans la phase continue en formant un réseau tridimensionnel dense (figure A.III.7).

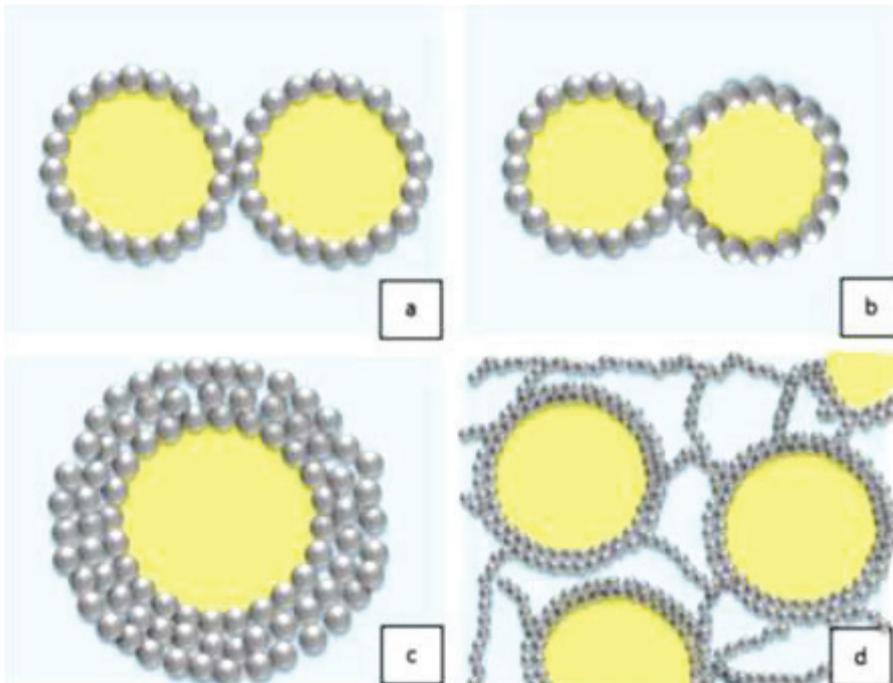


Figure A.III.7. Arrangement des particules à l'interface huile/eau avec un recouvrement total. Arrangement monocouche(a), ponté à l'interface (b), multicouche(c) et avec un réseau tridimensionnel dense(d) [135].

Le deuxième type d'arrangement est décrit par un recouvrement partiel. Les particules ne recouvrent pas l'intégralité des interfaces, elles forment alors des agrégats bidimensionnels [138] ou s'arrangent en domaines denses à l'interface des gouttes tout en laissant une partie de l'interface dénudée (figure A.III.8).

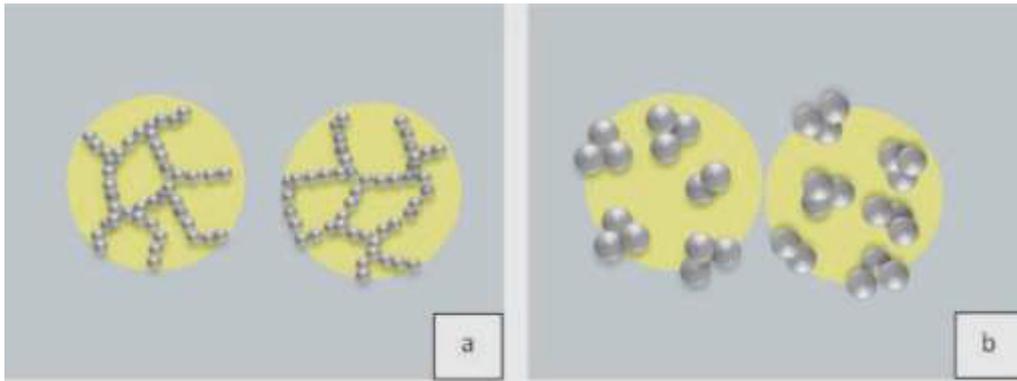


Figure A.III.8. Arrangement des particules à l'interface huile/eau avec un recouvrement partiel. (a) Agrégats bidimensionnels à l'interface des gouttes (b) domaines denses à l'interface [136].

A.III.3.2. Les interactions entre les particules à l'interface

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les interactions entre les particules solides sont responsables de la plupart des propriétés physico-chimiques des émulsions [139-141]. Il existe deux principaux types d'interactions. Les interactions attractives qui permettent aux particules solides de s'agréger et les interactions répulsives qui leur permettent de rester à l'état d'entités individuelles [139]. Ceci revient à dire que la stabilité des émulsions de Pickering peut être assurée par plusieurs façons.

Pour un recouvrement total de la surface des gouttelettes par les particules solides, la stabilisation est assurée grâce à la formation d'une barrière mécanique qui empêche la coalescence. Cette barrière a des propriétés viscoélastiques [131]. La formation d'une barrière rigide permet aussi d'obtenir des gouttelettes déformées [142]. Dans le cas où les particules sont pontées à l'interface, les gouttelettes peuvent rester intactes [143]. Généralement, l'effet stérique peut empêcher le mouvement des particules de l'interface vers le volume (bulk). Cet effet est valable pour les particules arrangées en monocouches et en multicouches.

Concernant les interfaces non complètement recouvertes, le mécanisme de la stabilisation est un peu compliqué. Les travaux de recherche menés par Leunissen ont souligné que la stabilisation provient uniquement des effets électrostatiques entre des particules, même si ces particules sont complètement hydrophobes.

A.III.4. Phénomènes de déstabilisation des émulsions de Pickering

Les émulsions sont des systèmes métastables. Généralement les gouttes tendent à se rassembler au cours du temps. Les phénomènes de déstabilisation peuvent être réversibles (crémage, sédimentation et floculation) ou irréversibles (mûrissement d'Ostwald et coalescence) (Figure A.III.9).

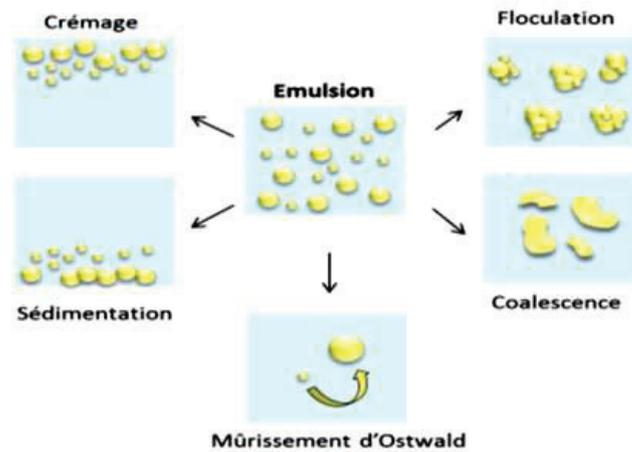


Figure A.III.9. Mécanismes de déstabilisation d'une émulsion.

- **Migration des gouttelettes (crémage/sédimentation).**

Généralement, les migrations des gouttelettes (le crémage et la sédimentation) sont des phénomènes gravitationnels réversibles. Suivant leurs densités, les gouttelettes peuvent remonter à la surface ou bien tomber au fond. La vitesse de migration des gouttelettes est régit par la loi de Stokes qui décrit le déplacement d'une gouttelette isolée pour les dispersions diluées :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta\rho}{9\eta} \quad \text{Eq.A.III.3}$$

Avec v : la vitesse de migration de la goutte (crémage ou coalescence) ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), g : l'accélération due à la pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), $\Delta\rho$: différence entre les masses volumiques des phases ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), r rayon de la goutte (m) et η_c : viscosité dynamique de la phase continue ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Le crémage et la sédimentation sont des phénomènes réversibles. Une simple agitation permet la redistribution des gouttelettes de façon homogène.

- **Floculation.**

La floculation est également un phénomène réversible qui correspond à l'association des gouttelettes les unes aux autres sans rupture des films interfaciaux. Lors de la floculation, les gouttes sont maintenues entre elles par des faibles liaisons. Il suffit de procéder à une légère ré-homogénéisation pour la redistribution des gouttelettes de façon homogène. Généralement la floculation est souvent suivie d'un phénomène gravitationnel. À partir d'une certaine taille les floccs entraînent le crémage ou la sédimentation.

- **Coalescence.**

La coalescence est un phénomène basé sur la fusion des gouttelettes dispersées dans la phase continue par rupture du film interfacial. La taille des gouttelettes augmente et leur nombre diminue dans la phase continue. Ceci entraîne une séparation de phase par crémage ou sédimentation. Ce phénomène est irréversible. La coalescence est également due à l'instabilité de l'interface. Le phénomène se produit pour passer d'un état initial métastable à un autre plus stable d'un minimum d'énergie. La taille des gouttelettes étant d'un ordre de grandeur nettement supérieur à celui des molécules d'émulsifiant. La courbure spontanée du film interfacial, liée à la structure moléculaire de l'émulsifiant, ne devrait guère influencer sur la coalescence. Cependant, l'existence d'une barrière énergétique due à l'énergie de courbure permet de retarder la coalescence.

- ***Mûrissement d'Ostwald.***

Un autre phénomène qui intervient dans la déstabilisation des émulsions est le mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène se traduit au cours du vieillissement des émulsions par la diffusion des molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Ce phénomène est dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttelettes de diamètres différents. Il est donc régi par la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma * \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2}{r_{moyen}} * \gamma \quad \text{Eq.A.III.4}$$

avec ΔP est la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle de gaz (en Pa), γ est la tension superficielle (en $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et r_1 et r_2 sont les rayons de courbure principaux (en m).

Ce phénomène de destruction des émulsions est très peu fréquent dans les émulsions de Pickering. Particulièrement, au cours du mûrissement, la densité surfacique des particules augmente au niveau des plus petites gouttes jusqu'à un point où la rigidité interfaciale bloque le phénomène. Ce blocage est due à l'adsorption des particules à l'interface qui était irréversible. En plus, la majorité des émulsions de Pickering stabilisées par des particules solides ont des diamètres moyens initiaux largement supérieurs au micromètre.

Généralement, la stabilité des émulsions de Pickering dépend de plusieurs facteurs parmi les queles on cite [144] : (i) la température, toute élévation de la température cause des problèmes au niveau la stabilité des émulsions. Elle provoque une diminution de la viscosité et l'émulsifiant risque d'être détruit. L'agitation thermique multiplie aussi les collisions et donc favorise la coalescence. (ii) Une tension interfaciale élevée ou basse entraine une démixtion

rapide. (iii) Une large distribution de tailles des gouttes est déconseillée car elle favorise le mûrissement d'Ostwald. (iv) La coalescence et la floculation sont facilitées par une grande différence de masses volumiques entre les phases, une viscosité faible de la phase continue et une taille moyenne élevée des gouttelettes.

Références bibliographiques.

- [1] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis in the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures, *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 17 (1911) 354-360.
- [2] E. Baur, A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide, *Helv. Chem. Acta*, 7 (1924) 910-915.
- [3] M. Landau, Action of ultraviolet rays on lactic acid, *Comptes Rendus Chim.*, 152 (1912) 1308-1309.
- [4] M. Landau, Le phénomène de la photocatalyse, *Comptes Rendus Chim.*, 156 (1913) 1894-1896.
- [5] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 3 (1964a) 156-170.
- [6] W. Doerffler, K. Hauffe. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 3 (1964b) 171-178.
- [7] M. Formenti, S. J. Teichner, Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis, 2 (1973) 1011-1023.
- [8] A. Walker, S. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis: Photooxidation of methylbutanol, *J. Catal.*, 50 (1977) 237-243.
- [9] N. Djeghri, J. S. Teichner, Heterogeneous photocatalysis: the photooxidation of 2-methyl butane, *J. Catal.*, 62 (1980). 99-106.
- [10] N. Serpone, V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 11 (2012) 1121-1150.
- [11] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [12] S. N. Frank and A. J. Bard, Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 303-304.
- [13] J.-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [14] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 (2000) 1-21.
- [15] B. I. Stefanov, N. V. Kaneva, G. Li Puma, D. Dushkin, Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin films: Case of methylene blue degradation on TiO₂ and nickel modified TiO₂ under UV and visible light, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 382 (2011) 219-225.

- [16] Y. Cao, Y. Yu, P. Zhang, L. Zhang, T. He, Y. Cao, An enhanced visible-light photocatalytic activity of TiO₂ by nitrogen and nickel–chlorine modification, *Separation Purification Technol.*, 104 (2013) 256-262.
- [17] C. B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity, *J. Catal.*, 212 (2002) 145-156.
- [18] J. M. Herrmann, from catalysis by metals to bifunctional photocatalysis, *Catalysis* 39 (2006) 3-10.
- [19] A. Mukherji, C. H. Sun, S. C. Smith, G. Q. Lu, L. Z. Wang. Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 15674-15678.
- [20] Shimura K., H. Yoshida. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. *Energy Environ. Sci.*, 4: (2011) 2467-2481.
- [21] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1-59.
- [22] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progr. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177.
- [23] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, B. T. Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat, C. Guillard. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazardous Materials*, 146 (2007) 624-629.
- [24] J.M. Miller. *Chromatography: Concepts and contrasts*. Wiley, New-York (1988).
- [25] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108, (1997) 1-35.
- [26] C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries, *Appl. Catal. B Environ.*, 67 (2006) 257-269.
- [27] Chong Meng Nan, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [28] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, *Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et Documentation, Lavoisier*. (1996).
- [29] H. A. Schwarz, R. W. Dodson. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium (II) and the oxidation potential of hydroxyl(aq). *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3643-3647.
- [30] P. M. Wood. The potential diagram for oxygen at pH 7. *Biochem. J.*, 253 (1988) 287-289.
- [31] 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*, 77 (2003) 65-82.

- [32] M. Saquib, M. Muneer. TiO₂/mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments*, 56 (2003) 37-49.
- [33] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal. B Environ.*, 36 (2002), 75-85.
- [34] S.K. Pardeshi, A.B. Patil. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Sol. Energy*, 82 (2008) 700-705.
- [35] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177.
- [36] A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 133 (2000) 89-97.
- [37] A. Russell, "The mineralogical magazine," *Mineral. Mag.*, no. 229, 1955.
- [38] F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett. Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 8 (2011) 194-209.
- [39] R. M. McKinney, W. H. Madson, Titanium and its more useful compounds. *J. Chem. Educ.*, 13 (1936) 155.
- [40] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, S. Jobic. Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 2246-2251.
- [41] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings. *Appl. Surface Sci.*, 172 (2001) 167-177.
- [42] H. Sun, S. Liu, S. Liu, S. Wang, A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue, *Appl. Catal. B*, 146 (2014) 162-168.
- [43] D. H. Wang, D. W. Choi, J. Li, Z. M. Nie, R. Kou, D. H. Hu, C. M. Wang, L. V. Saraf, J.G. Zhang, I. A. Aksay, J. Liu, Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano* 3 (2009) 904-907.
- [44] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6716.
- [45] X. Chen, S. S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2891.

- [46] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.*, 114 (2014) 9919.
- [47] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. *Chem. Rev.*, 114 (2014) 10095.
- [48] T. Ohzuku, T. Kodama, T. Hirai. Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium non aqueous cells. *J. Power Sources*, 14 (1985) 153.
- [49] X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, Y. Li. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. *Nano Lett.*, 12 (2012) 1690.
- [50] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson, H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile, *American Mineralogist*, 80 (1995) 448-453.
- [51] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, *TiO₂ Ultramicroscopy*, 81 (2000) 263-270
- [52] E. Meagher, G. A. Lager. *Canadian Mineralogist*, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature 17 (1979) 77-85.
- [53] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, New hollandite oxides: TiO₂ (H) and K_{0.06}TiO₂, *J. Solid State Chem.*, 81 (1989) 78-82.
- [54] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, TiO₂ (B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 1129-1133.
- [55] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Takei, Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R), *J. Solid State Chem.* 1994, 113 (1), 27-36.
- [56] K. Bendeliani, New modification of titanium dioxide obtained at high pressures, *Geochem. Int.*, 3 (1966) 387.
- [57] <http://mindatnh.org/MineFalls Gallery>.
- [58] C. Chen, R. Hu, K. Mai, Z. Ren, H. Wang, G. Qian, Z. Wang. Shape evolution of crystalline anatase TiO₂ nanobipyramids, *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011) 5221-5226.
- [59] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15297-15302.
- [60] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets, *Nature*, 453 (2008) 638-641.

- [61] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Marcel, C. Sanchez, Solid-state organic/inorganic hybrid solar cells based on poly(octylthiophene) and dye-sensitized nanobrookite and nanoanatase TiO₂ electrodes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008 (2008) 903-910.
- [62] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporté, Brookite TiO₂ nanoparticle films for dye-sensitized solar cells. *Chem. Phys. Chem.*, 12 (2011), 2461-2467.
- [63] JP Jolivet, S Cassaignon, C Chanéac, D Chiche, O Durupthy, D Portehault. Design of metal oxide nanoparticles: control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chimie*. 2010 13(1):40–51
- [64] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman. Electronic and optical properties of anataseTiO₂. *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 7459.
- [65] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2555-2560.
- [66] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium Dioxide Photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C*, 1 (2000) 1.
- [67] C.B. Almquist, P. Biswas, Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity, *J. Catal.*, 212 (2002) 145.
- [68] H. Lin, C.P. Huang, W. Li, C. Ni, S.I. Shah, Y.-H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol *Appl. Catal. B*, 68 (2006) 1-11.
- [69] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová, Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂, *Appl. Catal. B*, 89 (2009) 494.
- [70] Z. Zhang, C.-C.Wang, R. Zakaria and J.Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts *J. Phys. Chem.* 102, 10871 (1998).
- [71] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates Jr, Ti³⁺ Defect Sites on TiO₂ (110): Production and Chemical Detection of Active Sites *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11733.
- [72] V. Henrich, R.L. Kurtz, Surface electronic structure of TiO₂: Atomic geometry, ligand coordination, and the effect of adsorbed hydrogen, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 6280.
- [73] D.R. Park, J. Zhang, K. Ikenue, H. Yanashita, M. Anpo, Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts in the Presence of O₂ and H₂O *J. Catal.*, 185 (1999) 114.
- [74] S.H. Szczepankiewicz, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9842.
- [75] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B Environ*, 23 (1999) 89.

- [76] K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka, T. Nakashima, Y. Kubota, A. Fujishima, Effect of nitrogen on the photocatalytic activity of TiO_xN_y thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24 (2006) 1156.
- [77] M.S. Vohra, S. Kim, W. Choi, Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 160 (2003) 55-60.
- [78] M. Mrowetz, E. Selli, Enhanced photocatalytic formation of hydroxyl radicals on fluorinated TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 1100-1102.
- [79] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D.P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic Press, London, 1978, pp. 149.
- [80] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 65.
- [81] Y. Matsumoto, H. Nagai, E.-I. Sato, Photocatalytic oxidation of sulfur on titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 4664.
- [82] M. Anpo, Preparation, Characterization, and Reactivities of Highly Functional Titanium Oxide-Based Photocatalysts Able to Operate under UV-Visible Light Irradiation: Approaches in Realizing High Efficiency in the Use of Visible Light Bull, *Chem. Soc. Jpn.*, 77 (2004) 1427.
- [83] M. Anpo, Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 1265.
- [84] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle Titania: size quantization effects and reaction intermediates, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4305.
- [85] K-C. Cho, K.-C. Hwang, T. Sano, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 161 (2004) 155.
- [86] P. Monneyron, M.H. Manero, J.N. Foussard, F. Benoit-Marquie, M.T. Maurette. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003) 971.
- [87] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes, *Appl. Catal. B*, 30 (2001) 277.
- [88] H. Yang, D. Zhang, L. Wang, Synthesis and characterization of tungsten oxide-doped titania nanocrystallites, *Mater. Lett.*, 57 (2002) 674.
- [89] D. Chatterjee, A. Mahata, Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 153 (2002) 199.
- [90] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano, J.M. Coronado, M.D. Hernandez-Alonso, C. Malitesta, M.R. Guascito, TRMC, XPS, and EPR Characterizations of Polycrystalline TiO₂ Porphyrin Impregnated Powders

- and Their Catalytic Activity for 4-Nitrophenol Photodegradation in Aqueous Suspension, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 12347.
- [91] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto, M. Anpo. Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst, *Catal. Lett.*, 66 (2000) 185.
- [92] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki, M. Anpo, Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method, *J. Synchrotron Rad.*, 8 (2001) 569.
- [93] S. Klosek, D. Raferty, Visible Light Driven V-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Photooxidation of Ethanol, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 2815.
- [94] A. Fuerte, M.D. Hernandez-Alonso, A.J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.S. Conesa, J. Soria, Visible light-activated nanosized doped-TiO₂ photocatalysts *Chem. Commun.*, (2001) 2718.
- [95] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide–Fluoride System, *Langmuir*, 16 (2000) 2632-2641.
- [96] H. Park, W. Choi, Effects of TiO₂ Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4086-4093.
- [97] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, L. Zhang, Effects of F⁻ Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3808-3816.
- [98] A. Hattori, M. Yamamoto, H. Tada, S. Ito, A Promoting Effect of NH₄F Addition on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO₂ Films, *Chem. Lett.*, 27 (1998) 707-708.
- [99] J. Yu, W. Wang, B. Cheng, B.-L. Su, Enhancement of Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Powders by Hydrothermal Surface Fluorination Treatment *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6743.
- [100] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Ions. 2. Competitive Reactions of Phenol and Alcohols on a Titanium Dioxide–Fluoride System *Langmuir*, 16 (2000) 8964.
- [101] S.Y. Yang, Y.Y. Chen, J.G. Zheng, Y.J. Cui, Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by surface fluorination in degradation of organic cationic compound, *J. Environ. Sci.*, 19 (2007) 86.
- [102] Y. Chen, F. Chen, J. Zhang, Effect of surface fluorination on the photocatalytic and photo-induced hydrophilic properties of porous TiO₂ films, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 6290.

- [103] D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO₂ powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3293.
- [104] A. Vijayabalan, K. Selvam, R. Velmurugan, M. Swaminathan, Photocatalytic activity of surface fluorinated TiO₂-P25 in the degradation of Reactive Orange 4, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 914.
- [105] S. U. Pickering. *J. Chem. Soc.*, 91 (1907) 2001-2021.
- [106] W. Ramsden, Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). Preliminary account, *Proc. R. Soc.*, 72 (1903) 156-164.
- [107] A. Timgren, M. Rayner, M. Sjöo, P. Dejmek, Starch particle for food based Pickering emulsion, *Procedia Food Sci.*, 1 (2011) 95-103.
- [108] R. F. Lee, Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Sci. Technol. Bull.*, 5, (1999) 117-126.
- [109] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, J.-P. Valour, H. Mouaziz, J. Pelletier, Y. Chevalier, Pickering w/o emulsions: drug release and topical delivery, *Int. J. Pharm.*, 368 (2009) 7-15.
- [110] S. Stiller, H. Gers-Barlag, M. Lergenmueller, F. Pflucker, J. Schulz, K. P. Wittern, R. Daniels, Investigation of the stability in emulsions stabilized with different surface modified titanium dioxides, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 232 (2004) 261-267.
- [111] M. Destribats, B. Faure, M. Birot, O. Babot, V. Schmitt, R. Backov, Tailored silica macrocellular foams: Combining limited coalescence-based Pickering emulsion and sol-gel process, *Adv. Functional Mater.*, 22 (2012) 2642.
- [112] Q. Xiao, X. Tan, L. Ji, J. Xue, Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe₃O₄ composites via a novel Pickering emulsion route, *Synth. Metals*, 157 (2007) 784-791.
- [113] H. D. Liu, W. L. Zhang, H. J. Choi, Pickering emulsion polymerization of core-shell-structured polyaniline SiO₂ nanoparticles and their electrorheological responses, *Colloid and Polym Science*, 290, (2012) 855-860.
- [114] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco, Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface, *Science* 327 (2010) 68-72.
- [115] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Pickering emulsion stabilized by catalytic polyoxometalate nanoparticles: A new effective medium for oxidation reactions, *Chem. Eur. J.*, 18 (2012) 14352-4358.
- [116] R.G. Holdich, I.Y. Ipek, M. Lazrigh, G. Shama, Production and evaluation of floating photocatalytic composite particles formed using Pickering emulsions and membrane emulsification, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 12509-12516.

- [117] H. Yang, L. Fu, L. Wei, J. Liang, B.P. Binks, Compartmentalization of incompatible reagents within Pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 1362-1371.
- [118] L. Leclercq, A. Mouret, S. Renaudineau, V. Schmitt, A. Proust, V. Nardello-Rataj. Self-assembled polyoxometalates nanoparticles as Pickering emulsion stabilizers. *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 6326-6337.
- [119] W. Wu, S. Gao, W. Tu, J. Chen, P. Zhang. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles. *Particuology*, 8 (2010) 453-457.
- [120] M.F. Nsib, A. Maayoufi, N. Moussa, N. Tarhouni, A. Massouri, A. Houas, Y. Chevalier. TiO₂ modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 251 (2013) 10-17.
- [121] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, S. Lee. Stabilization of Pickering emulsion with surface-modified titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of Direct Red 80. *Catal. Today*, 282 (2017) 38-47.
- [122] J.H. Schulman, J. Leja. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. Emulsions stabilized by solid particles (BaSO₄). *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 598-605.
- [123] M. Destribats, S. Gineste, E. Laurichesse, H. Tanner, F. Leal-Calderon, V. Héroguez, V. Schmitt. Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties, *Langmuir*, 30, (2014) 9313-9326.
- [124] B. P. Binks, S. O .Lumsdon. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil–water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 2959-2967.
- [125] S. Arditty, Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales. Bordeaux, France, 2004.
- [126] B. P. Binks, T. S. Horozov. Colloidal particles at liquid interfaces. Cambridge University Press (2006)
- [127] B. P. Binks, J. Clint, Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions. *Langmuir*, 18, (2002) 1270-1273.
- [128] S. Levine, B. D.Bowen, S. J. Partridge. Stabilization of emulsions by fine particles I.Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids Surfaces*, 38 (1989) 325-343.
- [129] J. H. Clint, S. E. Taylor. Particle size and interparticle forces of overbased detergents: a Langmuir trough study. *Colloids Surfaces*, 65 (1992) 61-67.
- [130] B. P. Binks. Particles as surfactants - similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7 (2002) 21-41.

- [131] D. E. Tambe, M. M. Sharma. The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 52 (1994) 1-63.
- [132] S. Tarimala, L. L. Dai. Structure of microparticles in solid-stabilized emulsions. *Langmuir*, 20 (2004) 3492-3494.
- [133] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Materials based on solidstabilized emulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 659.
- [134] S. Fouilloux. Nanoparticules et microfluidique pour un système modèle d'émulsions de Pickering. Etude des mécanismes de stabilisation et déstabilisation. Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- [135] M. De Luca, P. Rocha-Filho, J.-L. Grossiord, A. Rabaron, C. Vaution, M. Seiller, Review: Les émulsions multiples. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 13 (1991) 1-21.
- [136] R. Thomas, J. Forbus. Oil-in-oil emulsion lubricants for enhanced lubrication. US Brevet US 6972275 B2, 6 Dec 2005.
- [137] C. A. Prestidge. Nanoparticles of varying hydrophobicity at the emulsion droplet-water interface: adsorption and coalescence stability. *Langmuir*, 20 (2004) 8357–8365.
- [138] E. Vignati, R. Piazza, T. P. Lockhart. Pickering emulsions interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion. *Langmuir*, 19 (2003) 6650-6656.
- [139] D. J. Mc Clements. *Food Emulsions; Principles, Practice, and Techniques*, CRC Press LLC, 1999.
- [140] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science. Vol 1*, Oxford, UK: Oxford University Press, 1986.
- [141] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*, London, UK: Academic Press, 1992.
- [142] S. A. F. Bon, S. D. Mookhoek, P. J. Colver, H. R. Fischer, S. van der Zwaag. Route to stable non-spherical emulsion droplets. *Eur. Polym. J.*, 43 (2007) 4839-4842.
- [143] N.P. Ashby, B.P. Binks, V.N. Paunov. Bridging interaction between a water drop stabilized by solid particles and a planar oil/water interface. *Chem. Commun.*, 4 (2004) 436-437.
- [144] J. P. Canselier, M. Poux. Procédés d'émulsification - Mécanismes de formulation des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur*, J2152, 10 Juin 2004.

STRATÉGIE DU TRAVAIL

La stratégie du travail durant cette thèse a été basée sur trois tâches principales. Ces étapes ont été réalisées de façon successive afin de répondre aux différents critères.

i. Préparation des catalyseurs à base de dioxyde de titane (porteur URCMEP).

Cette tâche a été réalisée au sein de l'UR/Catalyse et Matériaux pour l'Environnement et les Procédés (URCMEP) de l'université de Gabès (Tunisie).

Durant cette étape, le dioxyde de titane a été traité comme photocatalyseur modèle et élaboré sous la forme de nanoparticules par voie sol-gel. Les propriétés de surface de TiO₂ préparé ont été modifiées par fluoration par un simple échange de ligands entre le fluorure de sodium (NaF) et les groupements hydroxyles (OH) de la surface de TiO₂.

L'objectif découlant de cette modification de surface était d'avoir un équilibre hydrophile/hydrophobe à la surface du photocatalyseur dont le but est de stabiliser une large série de polluants organiques à travers les émulsions de Pickering. Pour cela, cette tâche a été considérée comme la clé de réussite dans la formation et la stabilité des émulsions de Pickering. Selon les besoins, le protocole de synthèse a été ajusté pour modifier la taille des particules TiO₂. Le protocole de la modification de la surface a été étudié en liaison avec la quantité et la nature des molécules greffées et leur influence sur les propriétés de mouillage.

ii. Formulation des émulsions de Pickering (porteur LAGEP).

Cette tâche a été réalisée au sein du Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) de l'université Claude Bernard, Lyon 1 (France).

Le travail expérimental de cette étape a été initialisé par la sélection d'une série d'huiles modèles à différentes polarités. Cette série comprend des polluants organiques aromatiques modèles non ou peu solubles dans l'eau tels que le 1-méthylnaphtalène, le toluène et le nitrobenzène. Ensuite, différentes émulsions de type H/E ont été formulées dans différentes conditions expérimentales (nature et concentration de la phase huileuse, pH, ...) en utilisant les différents photocatalyseurs préparés comme stabilisateurs des émulsions. Ces essais ont visé à tester la faisabilité et la stabilité des émulsions de Pickering en liaison avec différentes caractéristiques des particules solides. Des études physico-chimiques (angle de contact, distribution de taille des gouttes...) ont été réalisées afin de comprendre l'influence des différents traitements sur la stabilité des émulsions de Pickering à long terme.

Cette étape avait pour objectif de sélectionner le photocatalyseur adéquat pour la stabilisation de chaque émulsion.

iii. Photodégradation catalytique des émulsions de Pickering (porteur IRCELYON).

Les tests de photodégradation des émulsions de Pickering ont été réalisés au sein de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) (France). Cette étape avait pour objectif de montrer l'utilité des émulsions de Pickering dans la photocatalyse hétérogène.

Les émulsions de Pickering répondant au mieux aux critères de la tâche précédente ont fait l'objet d'études approfondies sur la dégradation de polluants organiques aromatiques modèles en émulsion. Cette étape a permis de mettre en faveur les avantages de l'utilisation des émulsions de Pickering pour la photocatalyse à travers une étude comparative entre la dégradation des polluants en émulsion et en milieu homogène (sans émulsification). Cette étude a permis aussi d'expliquer la spécificité des émulsions de Pickering en photocatalyse et d'identifier les sous-produits générés par la photo décomposition.

La figure 1 présente un schéma simplifié de ce concept de travail nommé « Dégradation photocatalytique des polluants organiques dans des émulsions de Pickering ».

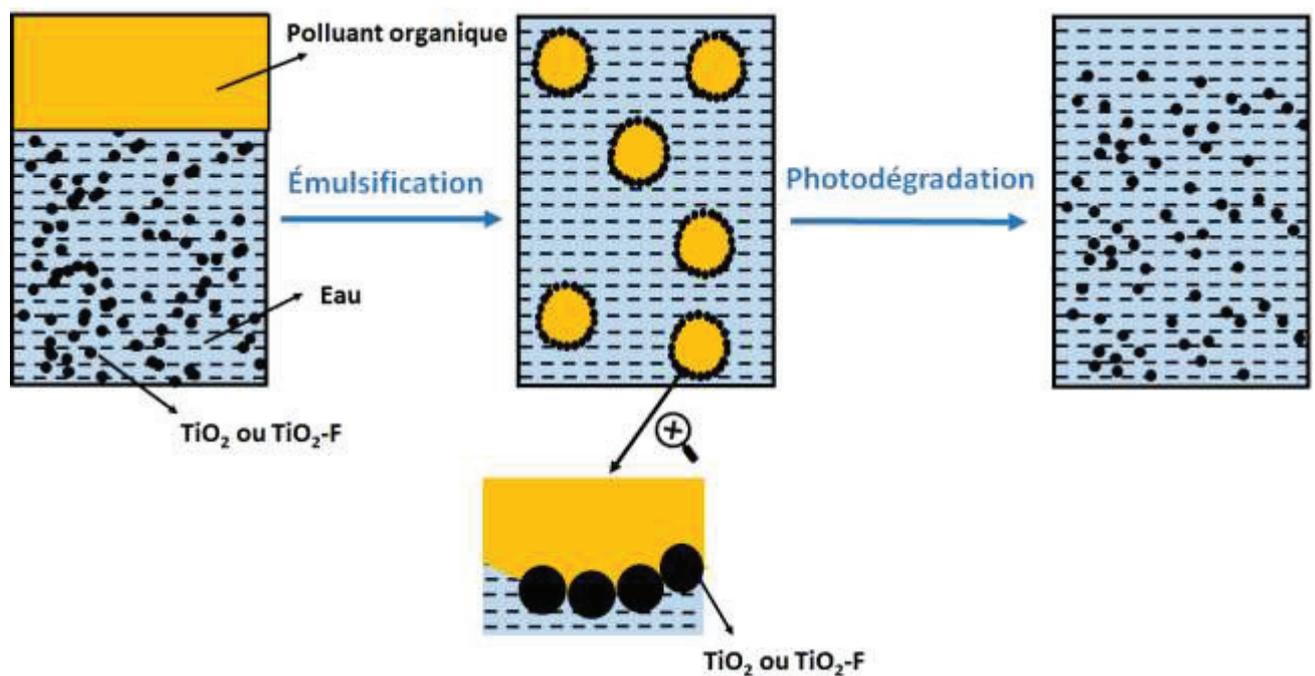


Figure 1. Schéma simplifié de concept de travail nommé « Dégradation photocatalytique des polluants organiques dans des émulsions de Pickering »

**PARTIE B: PARTIE
EXPÉRIMENTALE**

Chapitre B.I : Préparation et techniques de caractérisation des catalyseurs

B.I.1. Préparation des catalyseurs.

B.I.1.1. Préparation des nanoparticules de TiO_2 .

La synthèse de nanoparticules de TiO_2 par voie sol-gel résulte de transformations physiques et chimiques du précurseur (généralement un alcoolate de titane) dans un solvant adéquat. Cette méthode est basée sur deux étapes nécessaires, l'hydrolyse et la condensation [1]. Durant cette synthèse [2], 19 mL de tétraisopropoxyde de titane ($\text{Ti} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$, 97%, Alfa Aesar) a été dissoute dans 4 mL de méthanol (MeOH , 99,9%, Aldrich). Pour avoir une solution incolore et homogène, le mélange obtenu a été traité dans un bain à ultrasons (Elma, T460/H, 35 kHz et 170 W) pendant 5 min. Ensuite, l'hydrolyse a été effectuée en ajoutant goutte à goutte 74 mL d'eau d'ionisée sous reflux et avec une agitation magnétique. Après une filtration et des lavages successives avec l'éthanol et l'eau, le précipité blanc a été séché à 100°C pendant 18 h afin d'évaporer l'eau et les composés organiques volatils résiduels. Finalement, la poudre obtenue a été calcinée dans un four à moufle à 400°C pendant 4 h pour obtenir les nanoparticules de TiO_2 . Le mode opératoire de synthèse du TiO_2 synthétisé par sol-gel est schématisé sur la figure B.I.1.

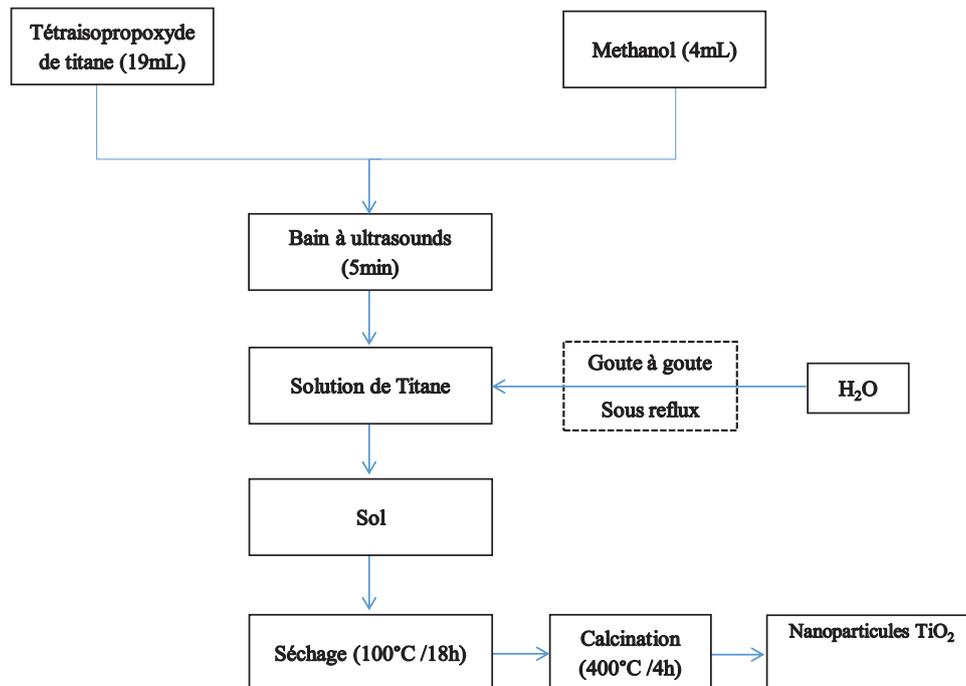


Figure B.I.1. Mode opératoire de la synthèse des nanoparticules de TiO_2 par la méthode sol-gel.

B.I.1.2. Modification de la surface de TiO_2 par fluoration.

Le photocatalyseur TiO_2 -F a été préparé par la dispersion de nanoparticules de TiO_2 dans une solution de Fluorure de sodium (NaF, 99%, Aldrich). 1 g de TiO_2 a été mélangé avec 50 mL de la solution NaF (4%) à pH 3,2. L'ajustement de pH a été fait par l'ajout d'acide nitrique (HNO_3 , 99,5%, Fisher Scientific). Le mélange a été réalisé sous agitation magnétique pendant 48h à température ambiante. Après une centrifugation, un lavage avec une solution de HNO_3 à pH 3,2 a été effectué. Finalement, le TiO_2 -F a été par la suite séché dans l'étuve à $80^\circ C$ pendant 2 h.

B.I.2 Caractérisation des catalyseurs.

B.I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).

i. Principe

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive qui permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau grâce à la position des pics présents sur le diffractogramme. Cette technique permet également d'évaluer la taille des cristallites en utilisant la relation de Scherrer. Pour chaque matériau cristallin, les atomes du réseau sont organisés selon une structure précise dans l'espace avec des distances caractéristiques entre les plans atomiques qui sont proches de la longueur d'onde de rayons X (0.1 à 10 nm). Lorsque un faisceau de rayons X rencontre un matériau cristallin, il est diffracté et des interférences constructives sont observées suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq.B.I.1}$$

avec n : ordre de diffraction, λ : longueur d'onde, d : distance réticulaire et θ : l'angle de diffraction.

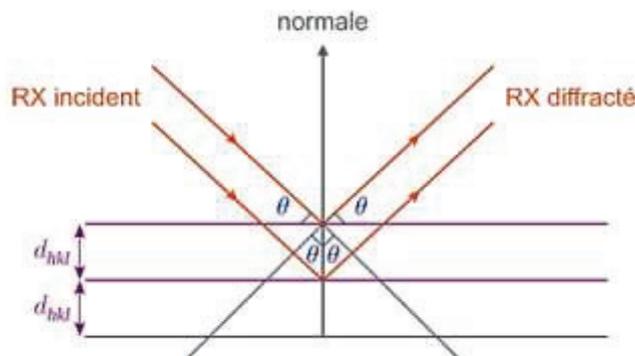


Figure B.I.2. Démonstration graphique de la loi de Bragg [3].

Suite à l'interaction entre les rayons X et le matériau cristallin, le diffractogramme obtenu nous permet d'identifier les phases cristallines ainsi de déterminer la taille des cristallites en utilisant l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = \lambda \beta \cos\theta \quad \text{Eq.B.I.2}$$

où D est la taille des particules en (nm), λ est la longueur d'onde de la radiation des rayons X (0,154 nm), β est la largeur à mi-hauteur des principaux pics et θ est l'angle de Bragg en (radian).

ii. Appareil et conditions utilisés.

Les analyses DRX ont été développés en utilisant les diffractomètres Bruker-AXS D8 et ItaiStructures APD 2000. Toutes les analyses ont été réalisées à température ambiante avec la radiation $\text{CuK}\alpha$ à 30 kV et 30 mA. La préparation d'échantillonnage consiste à compresser la poudre dans un creuset plat pour former un film de 1 mm d'épaisseur qui est ensuite inséré à l'intérieur du diffractomètre.

B.I.2.2 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible (DRS).

i. Principe

Cette technique est largement utilisée en photocatalyse pour l'étude de quelques propriétés optiques des matériaux, en particulier leur domaine d'absorption et leur énergie de la bande interdite. Cette technique a été considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire. En réflexion diffuse, le faisceau UV-Vis est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente (KBr par exemple). La radiation UV-Vis interagit avec les particules en entraînant un phénomène de diffusion à travers l'échantillon, tout au long du trajet du faisceau. En fait, lors de l'absorption des photons, le matériau passe d'un état fondamental vers un état excité, c'est ce que l'on appelle transition électronique. D'autre part, les énergies de la bande interdite ont été déterminées en se basant sur la théorie de Kubelka-Munk [4, 5]. Le tracé de l'allure $(F(R_\infty).h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ permet de déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite en extrapolant la partie linéaire de la courbe vers l'axe des abscisses. La grandeur $(h\nu)$ est l'énergie des photons et $F(R_\infty)$ est la fonction de Kubelka-Munk :

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{R_\infty} \quad \text{Eq.B.I.3}$$

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur à bande interdite indirect. Son gap E_g peut être relié au coefficient d'absorption par la relation de Tauc [6] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad \text{Eq.B.I.4}$$

Où B est une constante. Si l'on trace la courbe (figure B.I.3).

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) = f(h\nu) \quad \text{Eq.B.I.5}$$

L'intersection de l'axe des abscisses avec la tangente à la partie linéaire de la courbe (droite bleue sur la graphique B.I.3) correspond donc à : $E_g = h\nu$. Le gap peut donc être obtenu graphiquement, dans une première approximation.

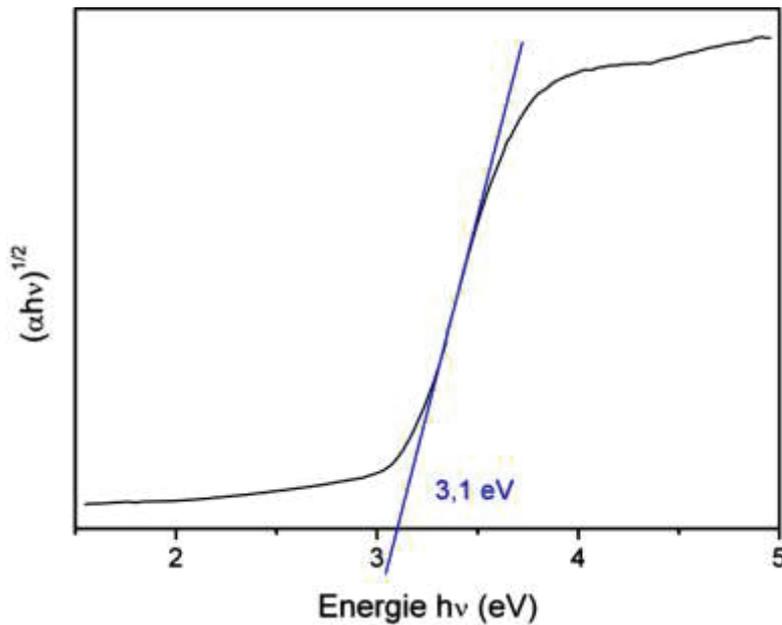


Figure B.I.3. Exemple de détermination du gap sur une poudre commerciale TiO_2 anatase (Alfa Aesar - 44690). Le gap se positionne dans ce cas à 3,1 eV [7].

ii. Appareil et conditions utilisées.

Les analyses ont été réalisées par les spectrophotomètres Shimadzu UV-2401PC équipé d'une sphère d'intégration et Shimadzu UV-vis-NIR. Les deux appareils permettent de mesurer les spectres d'absorption des échantillons sur une large gamme de longueurs d'onde allant de l'UV vers le visible. Dans toutes les mesures, le sulfate de baryum (BaSO_4) a été pris comme référence.

B.I.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).

i. Principe

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est utilisée pour étudier les objets dont la taille est inférieure à la résolution maximale d'un microscope optique. Cette technique permet de visualiser des images de la surface des particules à fort grossissement. Suivant le type de

particules détectées, le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires. Le principe repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons primaires pour balayer la surface d'un échantillon et détecter les électrons secondaires (analyse topographique), les électrons rétrodiffusés (imagerie avec contraste de phase) ou les rayons X (analyse EDX de la composition chimique). La figure B.I.4 présente un schéma de différents constituants d'une Microscopie Electronique à Balayage MEB.

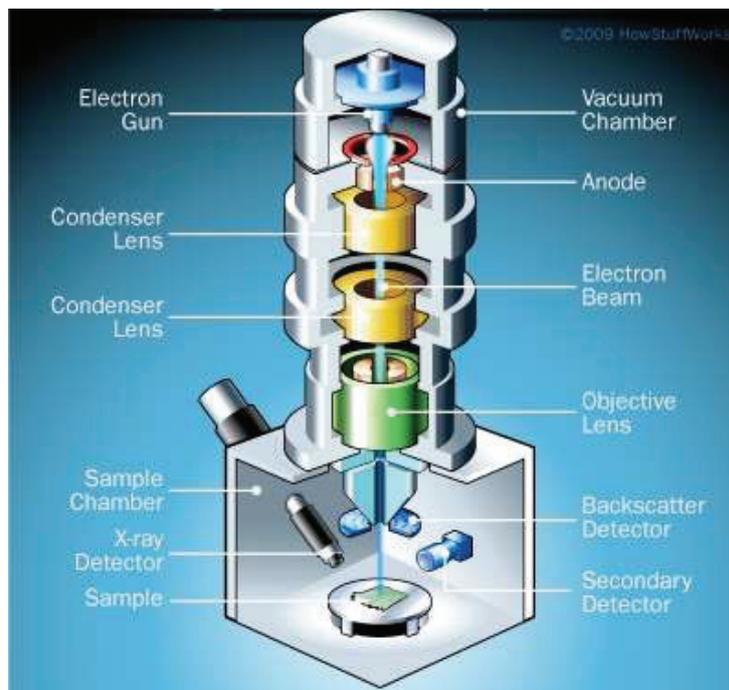


Figure B.I.4. Schéma de différents constituants d'une Microscopie Electronique à Balayage MEB [8].

ii. Appareil et conditions utilisées.

Dans le but d'avoir des informations sur la morphologie de surface des particules de TiO_2 ainsi que leurs tailles, des examens MEB ont été réalisés à l'aide d'un appareil Philips XL30 ESEM travaillant à 30 kV sur des échantillons couverts d'or.

B.I.2.4. Microscopie électronique à transmission (MET).

i. Principe

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) est la technique la plus fiable pour l'obtention des clichés à haute résolution de la nanostructure des matériaux. Elle utilise un faisceau d'électrons à haute énergie transmis à travers un échantillon très mince pour capturer et analyser la nanostructure des matériaux avec une résolution à une échelle atomique. Les électrons sont focalisés par des lentilles électromagnétiques et l'image est observée sur un écran fluorescent, ou enregistrée sur un film ou un appareil photo-numérique (figure B.I.5). Les électrons sont accélérés à plusieurs centaines de kV en donnant des longueurs d'onde

beaucoup plus faibles que celles de la lumière. À 200 kV les électrons ont une longueur d'onde de l'ordre de 0,025 Å. Cependant, alors que la résolution du microscope optique est limitée par la longueur d'onde de la lumière, le microscope électronique est limité par les aberrations inhérentes dans les lentilles électromagnétiques à environ 2,1 Å.

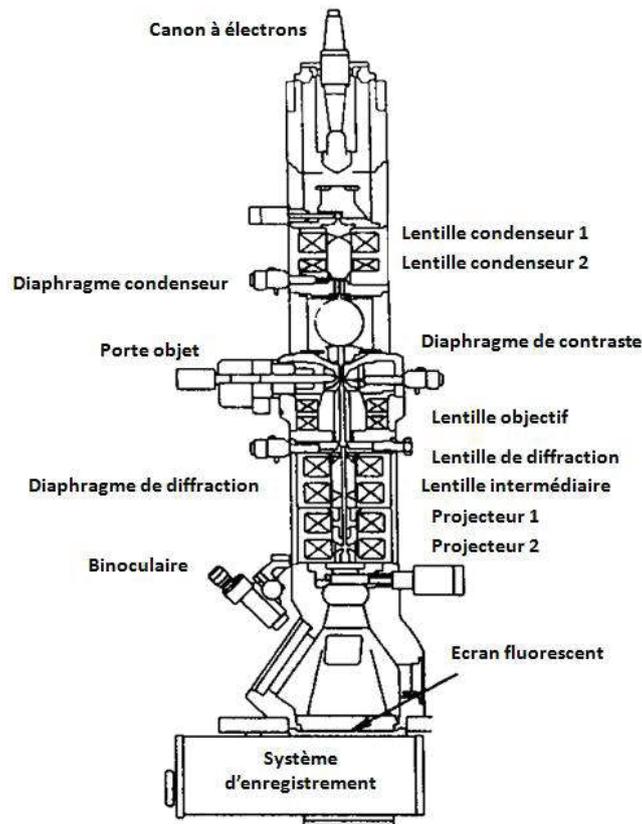


Figure B.1.5 Schéma simplifié du principe de la MET.

ii. Appareil et conditions utilisées.

Les analyses TEM à haute résolution ont été réalisées sur un microscope JEOLJEM 1220 fonctionnant à 120 kV comme tension d'accélération, équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X (EDS, Oxford, Royaume-Uni) adapté pour l'identification des éléments des échantillons. La préparation des échantillons consiste à disperser les poudres dans l'eau puis déposer une goutte de la solution à la surface d'une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone amorphe. L'identification des nanoparticules a été faite par FFT (Fast Fourier Transform).

B.1.2.5. Spectrométrie de photons X (XPS)

i. Principe

La Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectrometry) est une technique performante pour caractériser l'extrême surface de tout

matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont analysés en énergie (aspect qualitatif) et en nombre (aspect quantitatif). Si le photon incident a une énergie supérieure à l'énergie de liaison (E_L) d'un électron, celui-ci est éjecté avec une certaine énergie cinétique (E_C). L'énergie de liaison, nécessairement inférieure à l'énergie du photon incident, est directement accessible par une mesure d' E_C en utilisant la relation de conservation de l'énergie :

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad \text{Eq.B.I.6}$$

$h\nu$ correspond à l'énergie des photons X excitateurs. De plus, l'électron connaît une perte d'énergie cinétique constante en sortant du matériau. Cette perte d'énergie est exprimée par le terme ϕ désignant le travail de sortie du spectromètre, lequel est déterminé par une calibration du détecteur à partir d'étalons.

Le résultat d'une caractérisation par XPS se traduit par un spectre de raies. La position de chacune de ces raies est caractéristique d'un élément de surface dont les valeurs sont tabulées dans la littérature [9]. Les informations obtenues par XPS permettent donc :

- ✓ d'identifier tous les éléments (sauf H et He).
- ✓ de déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et/ou le degré d'oxydation de la plupart des éléments.
- ✓ de déterminer leur concentration atomique (limite de détection : 0,1%).

ii. Appareil et conditions utilisées.

Le dispositif est muni d'une source X utilisant les raies d'Aluminium polychromatique d'énergie 1486,6 eV et opérant à 15 kV pour un courant de 20 mA. Les photoélectrons sont collectés par un analyseur hémisphérique.

B.I.2.6. Spectroscopie de photoluminescence (PL).

i. Principe

La photoluminescence est une méthode de spectroscopie utilisée dans l'étude des matériaux semi-conducteurs ou isolants. Elle fournit des renseignements sur les propriétés électroniques (nature du gap optique, recombinaison des paires (e^-/h^+), présence de défauts et des impuretés). Au cours de ces travaux de thèse, la photoluminescence a été utilisée dans le cadre de l'étude de l'influence des modifications apportées à la surface de TiO_2 par fluoration, en

particulier pour la compréhension des transferts et/ou de la séparation des charges photo-générées.

Cette méthode repose sur la photo-excitation du matériau. Dans le cas d'un semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un délai, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect).

ii. Appareil et conditions utilisées.

Les analyses par spectroscopie de photoluminescence ont été réalisées à l'Institut Lumière Matière ILM à l'Université Lyon 1, à l'aide d'un spectromètre Edinburgh Instruments (FLS980). L'excitation a été réalisée principalement à 300 nm en régime continu à l'aide d'une lampe au Xénon de 450 W monochromatée (bande passante de l'ordre de 1,5 nm). L'émission a été détectée dans la région 200-870 nm à l'aide d'un détecteur Hamamatsu refroidi. Les échantillons sous la forme de poudre ont été analysés à l'aide d'un support en quartz utilisé dans une configuration à 45°.

B.I.2.7. Mesure de la surface spécifique et la porosité.

i. Principe

La méthode Brunauer, Emmett et Teller, est une technique de caractérisation permettant d'étudier les propriétés texturales du matériau synthétisé. Elle permet de collectée des informations sur la surface spécifique, la porosité et le volume poreux des matériaux [10]. Son principe repose sur le calcul de la quantité de diazote adsorbée pour former une monocouche à la surface de l'échantillon (figure B.I.6).

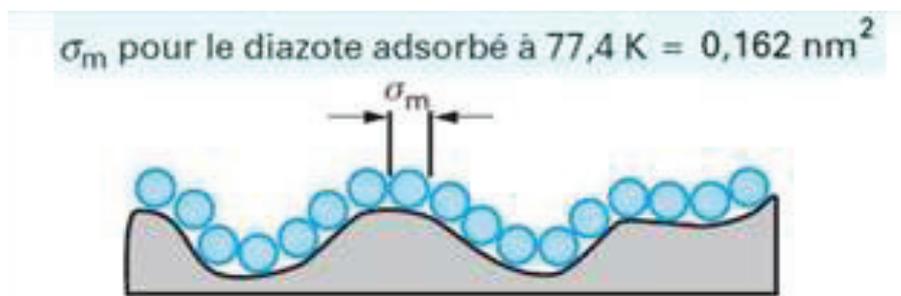


Figure B.I.6. Détermination de la surface active par adsorption de molécules de N₂ [11].

La surface d'une molécule de diazote étant connue ($\sigma_m = 16,2 \text{ \AA}^2$), il est possible de remonter à la surface totale du matériau, appelée surface BET (S_{BET}).

Le modèle de Langmuir a permis d'établir les approches théoriques de l'adsorption d'une monocouche de molécules de gaz à la surface d'un échantillon selon l'équation suivante [11]

$$\theta = \frac{b.p}{1+b.p} \quad \text{Eq.B.I.7}$$

- On appelle le taux de recouvrement ' θ ' le rapport entre le nombre de molécules adsorbées N^a sur le nombre de sites d'adsorption total N^s ($\theta = \frac{N^a}{N^s}$).
- ' b ' Une constante qui dépend de l'énergie d'adsorption E .
- ' p ' la pression du gaz.

Brunauer, Emmett et Teller ont développé une théorie plus complète basée sur les travaux de Langmuir puisque ce dernier ne prend pas en compte l'adsorption multicouche. En partant du principe que l'énergie d'adsorption de chaque couche supplémentaire est égale à l'énergie de liquéfaction du gaz, le principe de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) repose sur l'équation [12] :

$$\frac{P}{V*(P_0-P)} = \frac{1}{V_m*C} + \frac{C-1}{V_m*C} * \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.B.I.8}$$

P_0 : pression de saturation,

P : pression d'adsorption,

V : volume de gaz adsorbé (cm^3 , CNTP),

V_m : volume de gaz correspondant à une monocouche adsorbée à la surface du solide,

C : constante.

En traçant $\frac{P}{V(P_0-P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$, on peut déterminer la valeur de V_m et C . La relation entre la surface BET (S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et V_m (cm^3 CNTP) est décrite par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N \sigma_m}{V_0} \quad \text{Eq. B.I.9}$$

N : nombre d'Avogadro,

σ_m : la surface occupée par une molécule adsorbée en monocouche,

V_0 : volume de 1 mole de gaz dans les conditions de gaz parfait ($V_0 = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Pour l'adsorption de l'azote à -196°C , la surface spécifique est calculée par la relation :

$$S_{\text{BET}} = 4,35V_m (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}) \quad \text{Eq. B.I.10}$$

Le diamètre des pores peut être calculé en utilisant différentes méthodes. Cela dépend de la porosité du matériau : macroporeux ($> 50 \text{ nm}$), mésoporeux ($2 \text{ à } 50 \text{ nm}$) et microporeux ($< 2 \text{ nm}$). Il existe 6 types d'isothermes dans la nomenclature IUPAC [13] qui sont présentés dans la figure B.I.7.

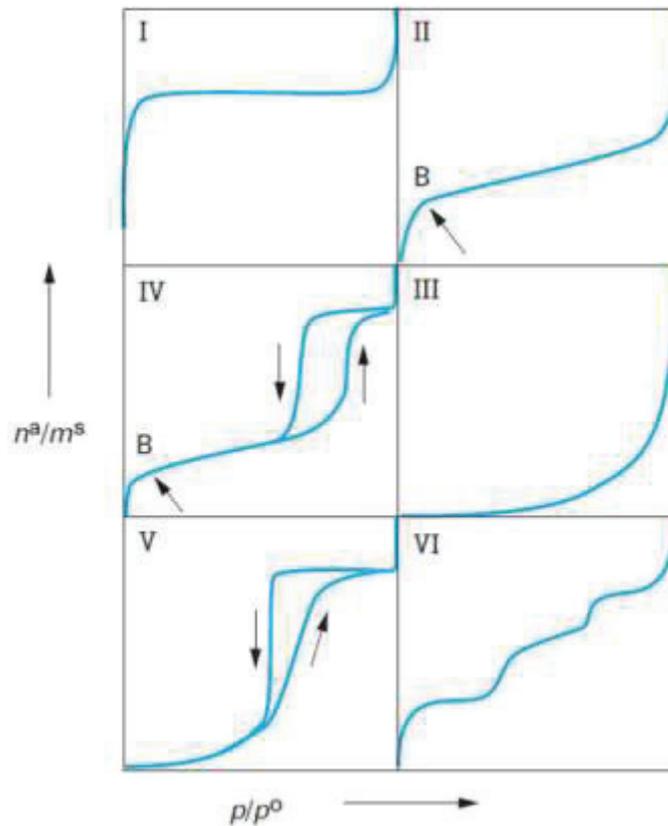


Figure B.I.7. Nomenclature IUPAC d'isotherme d'adsorption. I : Matériaux microporeux (ex. zéolite, carbone activé). II : Matériaux non poreux (ex. alumine et silice non poreuses). III : Matériaux non poreux et qui ont une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (ex. graphite/eau). IV : Matériaux mésoporeux (ex. alumine et silice mésoporeuse). V : Matériaux poreux et qui ont une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (ex. carbone activé/eau). VI : Matériaux ayant une surface homogène (ex. graphite/Kr et NaCl/Kr) [14].

Dans le cas de matériaux mésoporeux (isothermes de type IV), Barrett, Joyner et Halenda (BJH) ont développé une méthode de détermination de la porosité fondée sur le phénomène de condensation capillaire qui a lieu dans la région des grandes pressions [12]. Cette méthode qui compare les isothermes d'adsorption du matériau poreux à celui d'un matériau poreux hypothétique est utilisée pour déterminer les distributions de tailles et de volume poreux.

ii. Appareil et conditions utilisées.

L'analyse BET de nanoparticules de TiO_2 préparé par la méthode sol-gel a été faite avec un instrument Micrometrics TRISTAR 3000.

Environ 0,45 g de dioxyde de titane ont été traité sous vide avant l'analyse. Cela nous permet d'éliminer les traces de solvants présents dans l'échantillon qui risqueraient d'abimer l'appareil pendant les mesures. Le tube contenant l'échantillon est introduit dans un bain d'azote liquide et mis sous vide. L'azote gazeux est ensuite rajouté par des petites quantités dans le tube. La variation de pression mesurée nous permet d'obtenir l'isotherme correspondant.

L'analyse d'isotherme d'adsorption-désorption des nanoparticules de TiO_2 montre un isotherme de type IV (figure B.I.8).

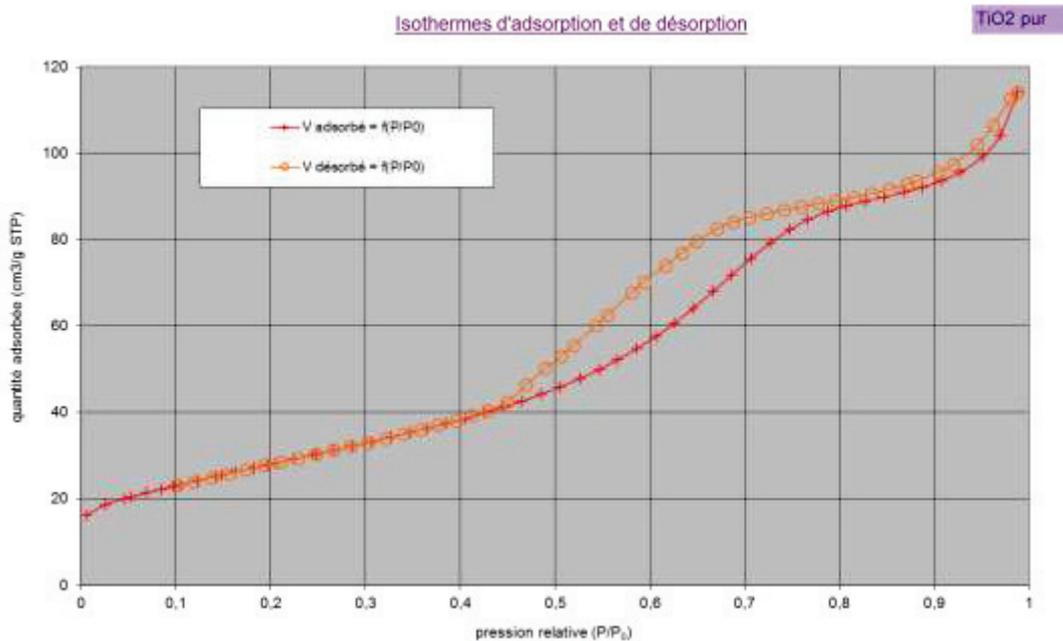


Figure B.I.8. Isotherme d'adsorption-désorption de nanoparticules de TiO_2 préparées par la méthode sol-gel.

Trois augmentations de pression peuvent être observées ; à faible, moyenne et haute pression relative. Ces augmentations sont dues respectivement au remplissage des micropores, mésopores et volume inter-grain. L'isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H2 liée à la différence des mécanismes de remplissage et de vidage des pores. En effet, le remplissage s'effectue couche par couche, tandis que le vidage se fait par le déplacement d'un ménisque d'azote liquide. Comme étant l'échantillon était mésoporeux on a utilisé la méthode Barrett, Joyner et Halenda pour calculer la distribution des pores (Figure B.I.9).

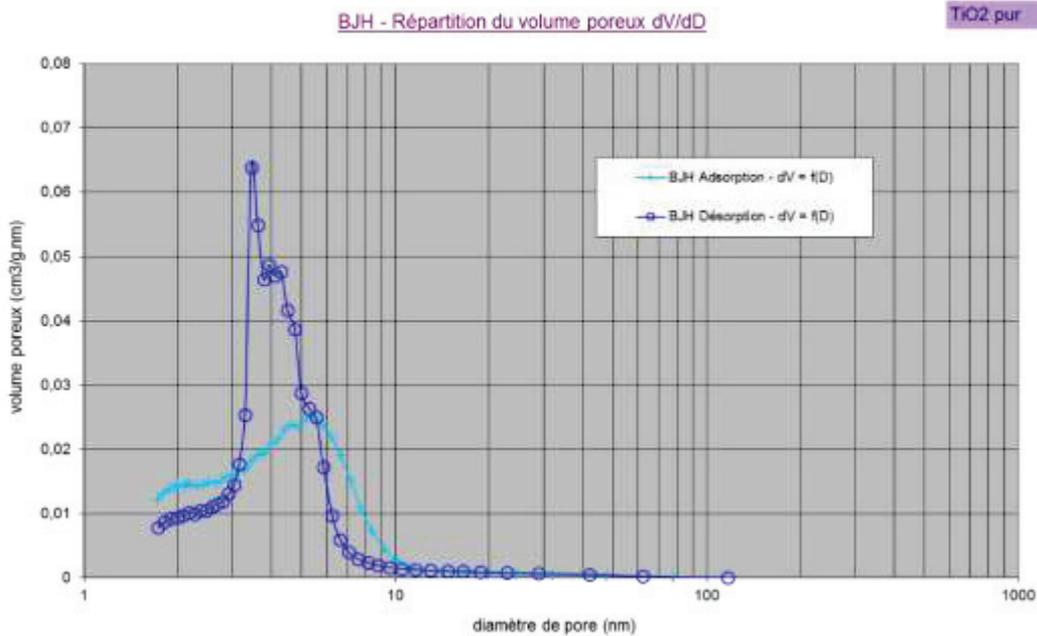


Figure B.I.9. Répartition du volume poreux calculée par la méthode BJH.

B.I.2.8. L'analyse TG-TD-MS.

i. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation des solides qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette méthode consiste à chauffer un échantillon et mesurer sa perte de masse en fonction du temps. Le chauffage de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 1100°C, élimine les résidus de solvants ainsi que toutes fonctions greffées. L'ATG est généralement associée à une analyse thermique différentielle (ATD) qui permet de déterminer les températures correspondant à des modifications du matériau ou des transitions de phase. Dans le but d'avoir une meilleure visibilité des différentes pertes de masse et une indication précise et globale ces deux techniques sont couplées à la spectroscopie de masse qui nous permet de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique.

ii. Appareil et conditions utilisées

Dans cette étude l'analyse ATG-ATD-MS a été réalisée à l'IRCELYON. L'appareil contient un thermoanalyseur SETARAM SETSYS Evolution 12 couplé avec un spectromètre de masse quadripolaire Pfeiffer Omnistar par un capillaire de silice fondue chauffé à 150°C.

Une masse de 40 mg de la poudre placée dans un creuset ouvert à base de Pt a été chauffée sous azote ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) jusqu'à 1100°C avec une vitesse constante de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La Figure B.I.10 montre les spectres d'ATG et d'ATD de TiO_2 préparé par la méthode sol-gel.

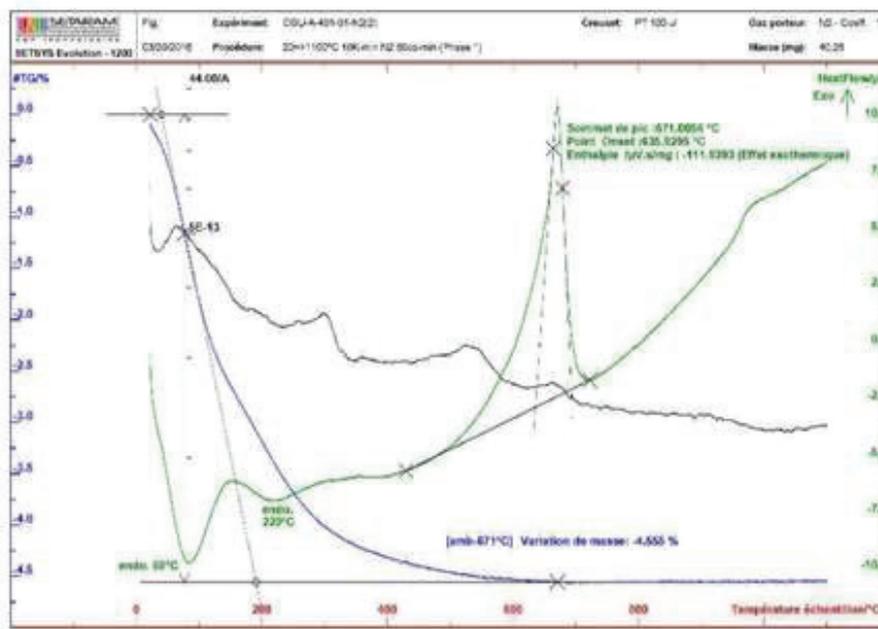


Figure B.I.10. Spectres d'ATG (bleu) et ATD (vert) de TiO_2 préparé par la méthode sol-gel.

B.I.2.9. Le potentiel Zeta.

i. Principe

Lorsqu'une particule chargée se déplace dans un liquide sous l'influence d'un champ électrique externe, on parle du phénomène d'électrophorèse. La vitesse à laquelle se déplace cette particule est connue comme la vitesse électrophorétique (v_e). De même, on définit le rapport de cette vitesse et l'amplitude du champ électrique comme la mobilité électrophorétique notée u_e ($m^2/V.s$). L'électrophorèse fait partie des phénomènes électrocinétiques. Lorsqu'une particule se déplace, elle déplace solidairement sa couche de Stern (la première couche) et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche de Stern et la couche diffuse qui marque une limite de la particule en terme de vitesse, ce plan est nommé plan de cisaillement (ou plan de glissement) (Figure B.I.11). Le fluide compris entre la surface de la particule et ce plan de cisaillement se déplace à la même vitesse que la particule, tandis que le fluide situé au-delà de ce plan possède une vitesse différente. La vitesse de la particule est liée à la viscosité et la constante diélectrique du fluide, et au potentiel électrique au niveau de ce plan de cisaillement. Donc, en mesurant cette vitesse il est possible de mesurer le potentiel au plan de cisaillement. La valeur moyennée du potentiel au niveau de la surface du plan de cisaillement est le potentiel zêta noté ζ . La valeur du potentiel zêta est comprise entre le potentiel associé à la couche de Stern et le potentiel de la couche diffuse. La position du plan de cisaillement pour une sphère ayant une surface lisse est proche du plan définissant la couche de Stern alors que pour une sphère sur la surface de

laquelle on a greffé une structure polymérique, le plan de cisaillement se situe plus loin et $\zeta \ll \Psi$ (plan de cisaillement).

Les mesures du potentiel Zêta en fonction du pH du milieu permettent ainsi l'optimisation de la formule et de sa stabilisation électrostatique. C'est pour cela on définit le point isoélectrique comme étant le pH d'une solution aqueuse dans laquelle un solide existe sous potentiel électrique neutre.

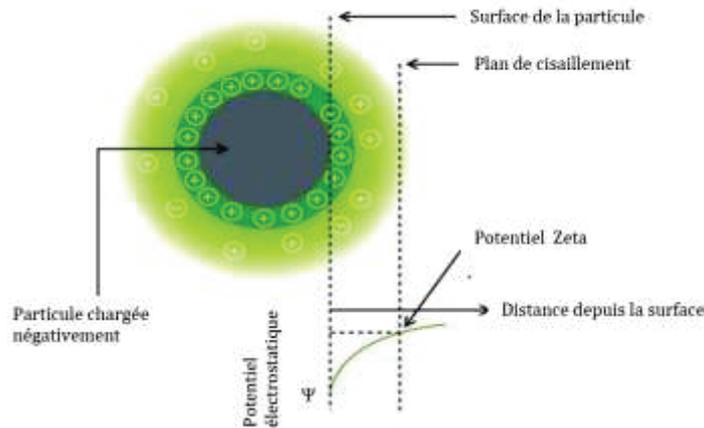


Figure B.I.11. Représentation schématique des couches électriques entourant une particule chargée et définition du potentiel Zêta.

ii. Appareil et conditions utilisées

Les mesures de potentiel zêta ont été utilisées pour déterminer les potentiels de surface des photocatalyseurs préparés ainsi que leurs points isoélectriques. Elles ont été réalisées en utilisant un Zetasizer NanoZS (Malvern, RU). Plusieurs suspensions diluées des catalyseurs ont été préparées à différents pHs. L'ajustement du pH a été fait par HCl ou bien NaOH. La valeur moyenne a été obtenue après une série de 3 mesures pour chaque pH. Le potentiel zêta, ζ , a été calculé à partir de la mobilité électrophorétique U_E en utilisant la relation Henry où η est la viscosité de l'eau ($\eta = 0,887 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C), \tilde{a} est le rayon des particules et κ le paramètre de Debye :

$$U_E = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{\eta} f(\kappa \tilde{a}) \quad \text{Eq.B.I.11}$$

Le Zetasizer NanoZS (Malvern, RU) nous permet aussi de mesurer les tailles des particules en suspension. Cette technique est basée sur la diffusion dynamique de la lumière. Elle permet de mesurer des particules et des macromolécules entre 1 nm et 2 μm . Figure B.I.12 présente la distribution de taille d'une suspension aqueuse de TiO_2 synthétisé mesuré par Zetasizer NanoZS.

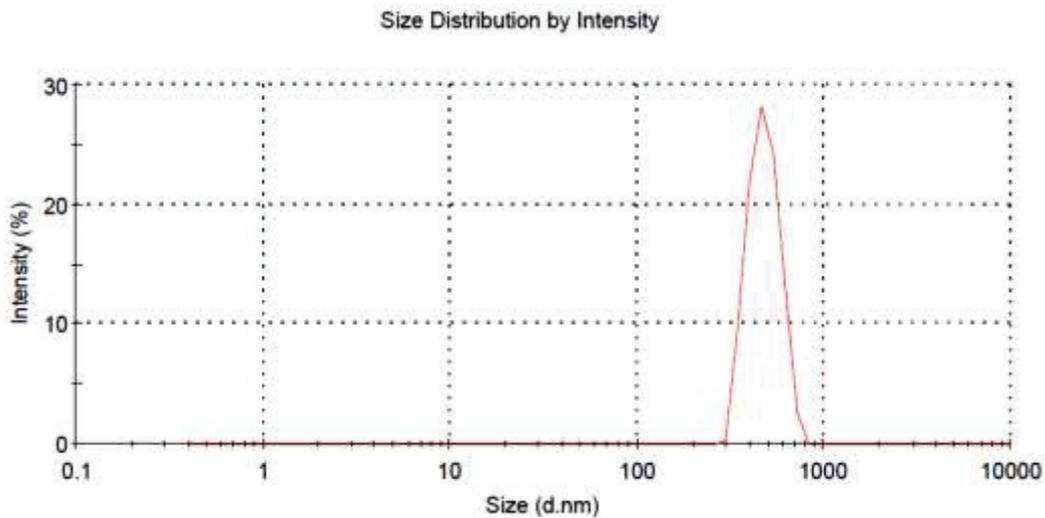


Figure B.I.12. Distribution de taille d'une suspension aqueuse de TiO_2 synthétisé.

B.I.2.10. Analyse élémentaire du fluor.

L'analyse élémentaire est un moyen rapide de donner une information efficace sur une matrice organique ou minérale. L'analyse d'un ou plusieurs éléments constitutifs d'un produit permet également de vérifier sa formulation ou sa qualité. Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux. Les échantillons subissent une minéralisation complète en solution aqueuse via une attaque acide oxydante à chaud. Le dosage s'effectue ensuite soit sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif soit sur un appareil à absorption atomique. L'élément principal à déterminer dans notre étude par cette technique est le fluor.

Pour déterminer le meilleur taux de fluoration à la surface du catalyseur, une série de synthèses de photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-F}$ a été effectuée à plusieurs pH. À chaque pH, on a déterminé la quantité de fluor à la surface de $\text{TiO}_2\text{-F}$ par analyse élémentaire.

Chapitre B.II : Formulation et techniques de caractérisation physico-chimique des émulsions de Pickering

B.II.1 Formulation des émulsions de Pickering.

i. Émulsifiants et huiles choisis

Dans cette partie, les deux photocatalyseurs TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-F}$ préparés précédemment ont été utilisés comme agents stabilisants pour la formulation des émulsions de Pickering. Concernant la phase huileuse, une série d'huiles à différentes polarités a été sélectionnée (Tableau.B.II.1).

Tableau.B.II.1. Liste des huiles choisies pour la formulation des émulsions de Pickering.

Nom	Tension de surface à 20°C ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Solubilité ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Indice de réfraction	Référence
Nitrobenzène	43,90	1,9	1,556	15
Toluène	28,40	0,53	1,494	15
1-Méthyl-naphtalène	38,60	26×10^{-3}	1,615	15
Huile minérale	29,3	insoluble	1,469	16
Huile de tournesol	33,82	insoluble	1,466	17
Triglycéride à chaîne moyenne (Miglyol 812)	23,3	$0,3\times 10^{-3}$	1,449	18

ii. Protocole expérimentale

Le procédé de la formulation des émulsions de Pickering a été fait sur deux étapes : la première consiste à disperser les stabilisateurs (TiO_2 ou bien $\text{TiO}_2\text{-F}$) dans l'eau à l'aide d'un mélangeur de type rotor-stator Ultra-Turrax® T25 (IKA, Allemagne), avec une tige S25N18G (IKA, Allemagne) de 18 mm de diamètre et à une vitesse de $22500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure B.II.1). Pour disperser 1 wt% de TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-F}$ dans des flacons contenant 160 mL d'eau distillé, l'agitation dure 5 minutes.



Figure B.II.1. Rotor-stator Ultra-Turrax® T25 (IKA, Allemagne).

La deuxième étape, l'émulsification, consiste à ajouter la phase huileuse dans la suspension aqueuse contenant le photocatalyseur et les disperser à l'aide de l'Ultra-Turrax® dans les mêmes conditions que l'étape précédente. Des tests préliminaires de formulation ont été réalisés afin de déterminer la stabilité des émulsions, autrement, définir le photocatalyseur adéquat pour stabiliser chaque huile. Après ces tests, deux séries d'expériences ont été réalisées sur les émulsions qui ont pu être formulées :

- Faire varier la fraction de volume de la phase huileuse (entre 20% et 80%) et garder la quantité du catalyseur fixe (1 wt%)
- Faire varier la quantité du photocatalyseur adéquat (0,5 wt% - 8 wt%) et garder la fraction de volume de la phase huileuse fixe (20 vol%)

Ces expériences ont pour objectif d'identifier le type d'émulsion (huile/eau ou eau/huile) et contrôler la distribution de la taille des gouttes des émulsions de Pickering.

iii. Test de contrôle de la stabilité des émulsions de Pickering

Afin d'évaluer la stabilité des émulsions formulées, nous avons stocké pendant deux mois un lot de chaque émulsion à température ambiante de 20°C. L'échantillonnage de contrôle se fait à différents temps après l'émulsification (t_0) : $t_0 + 1$ jour, $t_0 + 3$ jours, $t_0 + 7$ jours, $t_0 + 14$ jours, $t_0 + 28$ jours et $t_0 + 54$ jours. Les différentes analyses physicochimiques décrites ci-dessous ont été effectuées sur chaque échantillon d'émulsion et à chaque temps de vieillissement.

B.II.2 Techniques de caractérisation physico-chimique.

Les émulsions de Pickering stabilisées par les différents photocatalyseurs TiO₂ ou bien TiO₂-F ont été soumises à des caractérisations physico-chimiques afin de déterminer leur type, leur

stabilité, les tailles des particules et les angles de contact...etc. Nous mettrons en évidence pour chaque technique d'analyse, le principe de la mesure et les protocoles et les matériels utilisés.

B.II.2.1 Distribution de tailles des particules par granulométrie laser.

i. Principe

La granulométrie a pour concept la mesure de la taille et la répartition statistique des tailles des particules qui, selon le critère choisi pourra s'exprimer en pourcentage massique, volumique, surfacique ou encore en nombre. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion de la lumière lorsqu'un faisceau rencontre une particule. Les particules éclairées par la lumière laser dévient la lumière de la direction du faisceau incident. La mesure de l'intensité de lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion permet de déterminer avec précision la taille des particules (Figure B.II.2). La gamme des diamètres mesurables s'étend de 50 nm à 1 mm.

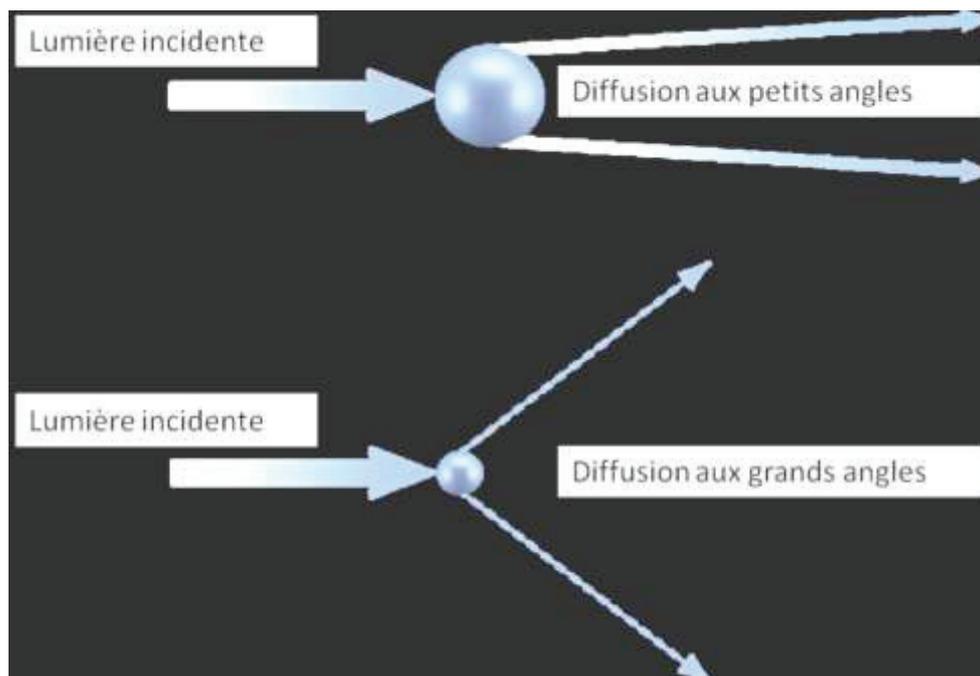


Figure B.II.2. Représentation schématique des phénomènes de diffusion de la lumière en fonction de la taille des particules.

L'angle et l'intensité du rayonnement diffusé sont fonction du diamètre des particules. La théorie de Fraunhofer repose sur plusieurs hypothèses fortes :

- les particules sont sphériques, opaques et non poreuses,
- Les particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde,
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres.

La théorie de Lorenz-Mie complète et remplace la théorie de Fraunhofer pour les particules de taille inférieures à 100 μm . Pour des particules de forme irrégulière, le diamètre mesuré est un diamètre équivalent qui correspond au diamètre de la particule sphérique présentant un motif de diffraction comparable.

ii. Appareil et conditions utilisées

Le granulomètre laser utilisé est le MS3000. Il permet de mesurer des particules dont les tailles sont comprises entre 50 nm et 1 mm. Les mesures peuvent se faire par voie humide avec l'Hydro EV ou en voie sèche avec le module Aéro.

L'appareil fournit une distribution volumique des tailles de particules par défaut. Plusieurs diamètres peuvent être déduits des mesures : le diamètre médian ($D(0,5)$) qui sépare la population en 2 (50% du volume des particules observées a un diamètre inférieur au $D(0,5)$), le diamètre moyen volumique $D(4,3)$ et le diamètre moyen en surface $D(3,2)$ (diamètre de Sauter). Pour des particules parfaitement sphériques et mono-dispersées, ces 3 diamètres sont égaux.

Les émulsions sont préparées la veille pour être sûr que la mesure soit représentative de l'échantillon. Pour les émulsions de Pickering, il faut augmenter progressivement la concentration dans la cellule de mesure jusqu'à ce que l'obturation soit satisfaisante (obturation d'environ 10%). Les paramètres importants sur lesquels qu'on doit renseigner sont les indices de réfraction des constituants. Par exemple, pour le 1-méthyl-naphtalène (1-MN), les indices de réfraction du modèle optique utilisé pour le traitement des données étaient de 1,332 pour l'eau et 1,615 pour 1-MN et zéro pour la partie imaginaire de l'indice de réfraction de 1-MN. Le résultat produit par l'analyse est une distribution en volume qui est la proportion volumique pour chaque catégorie de taille en fonction du volume total des particules. La figure B.II.3 représente une courbe type obtenue pour la distribution de taille des gouttes de l'émulsion de Pickering de 1-MN/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO_2

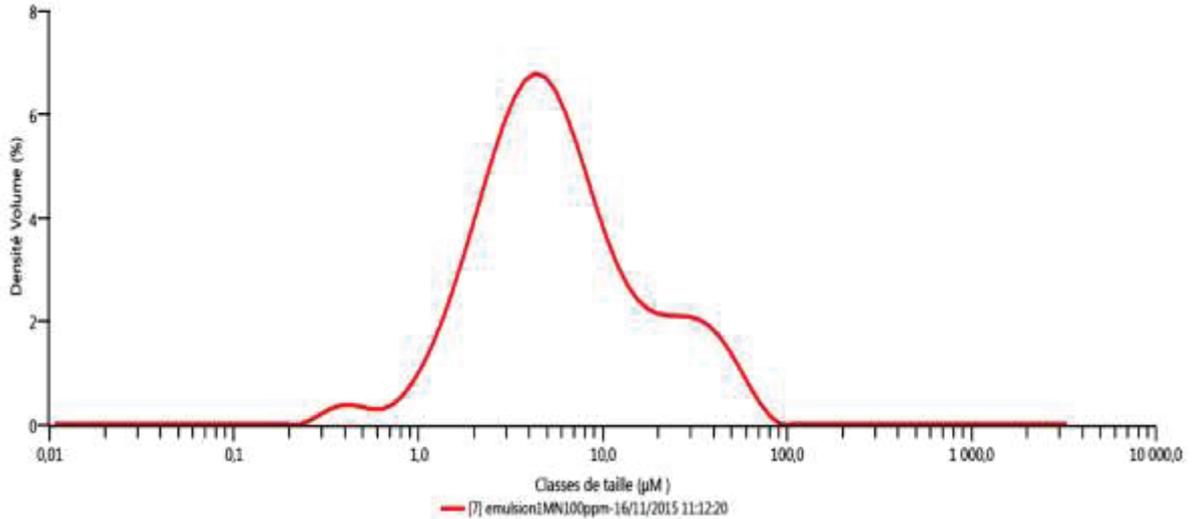


Figure B.II.3. Distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion de Pickering de (0,1 vol%) 1-MN/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO₂ (1 wt%).

B.II.2.2 Mesure de l'angle de contact.

i. Principe

L'étude de l'angle de contact nous permet de rendre compte de la mouillabilité des substrats solides par les liquides. Lorsqu'on dépose une goutte liquide sur une surface solide plane et homogène, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent à l'interface liquide/solide. En 1805, une représentation vectorielle des forces agissant sur la ligne de contact a été proposée par Young (Figure B.II.4). Elle décrit ainsi l'équilibre thermodynamique de ces forces qui donne l'angle de contact (θ) entre le solide et le liquide [19] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Eq.B.I.10}$$

où γ_{SV} représente l'énergie libre de l'interface entre le solide et la vapeur du liquide, γ_{SL} est la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_{LV} est l'énergie libre de l'interface entre le liquide et le solide et θ est l'angle de contact de la goutte du liquide sur le solide.

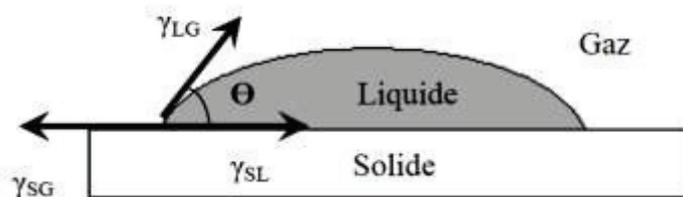


Figure B.II.4. Mouillage d'un solide par une goutte de liquide : représentation vectorielle de Young.

D'un point de vue pratique, la mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée est toutefois susceptible d'être altérée par les propriétés superficielles des matériaux étudiés, par exemple leur morphologie et leur rugosité. Dans ce travail, on s'intéresse à la mesure de l'angle de mouillage afin de qualifier l'état de surface des photocatalyseurs.

ii. Appareil et conditions utilisées

Les angles de contact étudiés dans ce travail ont été mesurés en utilisant la méthode de la goutte déposée. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre Krüss DSA 10 MK2 équipé d'un système d'analyse d'image se composant d'une caméra vidéo, d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur PC et d'un logiciel de traitement d'images Drop Shape Analysis (DSA). La figure B.II.5 présente un exemple de calcul de l'angle de contact à l'aide du logiciel DSA d'une goutte de toluène déposée à la surface de TiO₂ immergé dans l'eau.

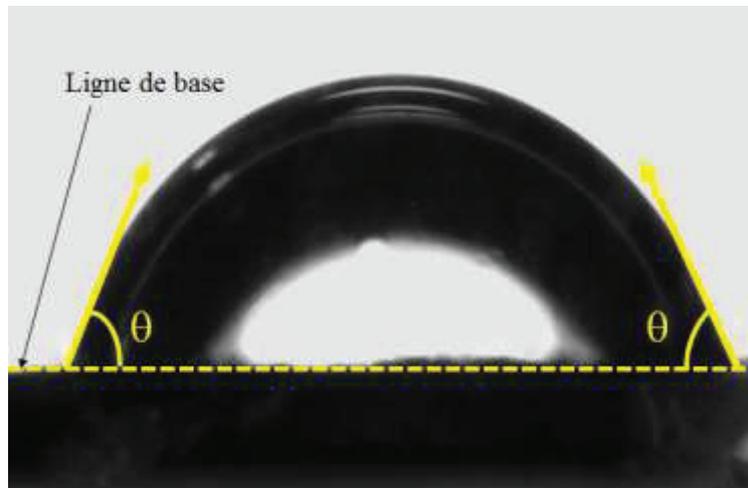


Figure B.II.5. Détermination de l'angle de contact à l'aide du logiciel DSA d'une goutte d'eau déposée à la surface de TiO₂ immergé dans le toluène.

B.II.2.3. Observations par microscopie optique.

Les analyses microscopiques des émulsions ont été réalisées sur un microscope optique Leica DMLP Microsystems équipé d'une caméra vidéo. Les émulsions concentrées ont été diluées et étalées entre une plaque de verre et couvertes une lamelle pour une observation microscopique en mode de transmission et une analyse d'image. La distribution de taille a été déterminée en utilisant le logiciel d'analyse d'image. La figure B.II.6 présente un exemple d'image de microscopie optique des gouttelettes d'émulsion 1-MN (20 vol%)/eau stabilisé par 1 wt% de TiO₂.

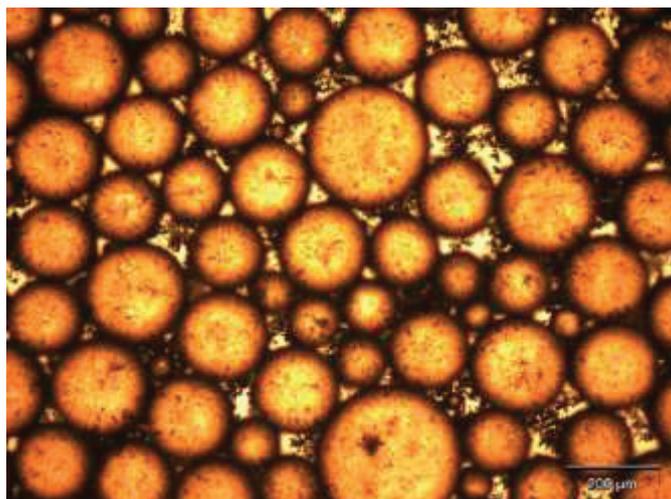


Figure B.II.6. Image des gouttelettes d'émulsion 1-MN (20 vol%)/eau stabilisée par 1 wt% de TiO₂ observées par microscopie optique.

Chapitre B.III : Évaluation de l'activité photocatalytique

Les tests photocatalytiques ont été effectués au sein de l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) avec l'équipe CARE. L'évaluation de l'activité photocatalytique consiste à suivre la photodégradation des composés organiques modèles dans un milieu homogène et en émulsion. Ce chapitre décrit le réacteur et la source d'irradiation utilisé. Il présente aussi les tests préliminaires effectués durant cette étape afin de déterminer le protocole de dégradation, la reproductibilité des solutions dans le réacteur et leurs courbes d'étalonnage. Ce chapitre illustre aussi les techniques d'analyse qui ont permis le suivi de la dégradation des polluants modèles et l'identification des produits intermédiaires.

B.III.1. Photoréacteur et source d'irradiation.

i. Photoréacteur

Un réacteur cylindrique en verre Pyrex de 10 cm de diamètre et d'une capacité de 1 L a été utilisé pour l'évaluation des réactions de photodégradation (Figure B.III.1). Ce réacteur fermé (batch) a été équipé d'une agitation mécanique (500 tr/min). Les expériences photocatalytiques ont été réalisées en utilisant 160 mL de mélange contenant les polluants en solution ou en émulsion.

Le réacteur a été éclairé par une lampe LLP UVA ($8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) placée horizontalement en dessous de sa face inférieure. Un bain d'eau en circulation a été utilisé pour contrôler la température à 298 K. Ce réacteur a été couplé par un nez-électronique qui mesure les pressions partielles des molécules présentes en phase gaz. Pour chaque expérience, des échantillons ont été recueillis à des intervalles de temps prédéterminés et filtrés à travers un filtre Millipore PTFE $0,45 \mu\text{m}$ avant les analyses.



Figure B.III.1. Photographie du réacteur IRCELYON (CARE).

✓ **Source d'irradiation**

Une lampe PLL (Figure B.III.2a) produisant un rayonnement dans le domaine UV a été utilisée pour effectuer les tests photocatalytiques. Elle émet des photons dans la gamme spectrale s'étendant de 200 à 600 nm avec un maximum d'émission situé à 365 nm. La figure B.III.2b montre le spectre d'émission de la lampe PLL mesuré à l'aide d'un spectromètre CCD de marque Avantes AvaSpec-2048.

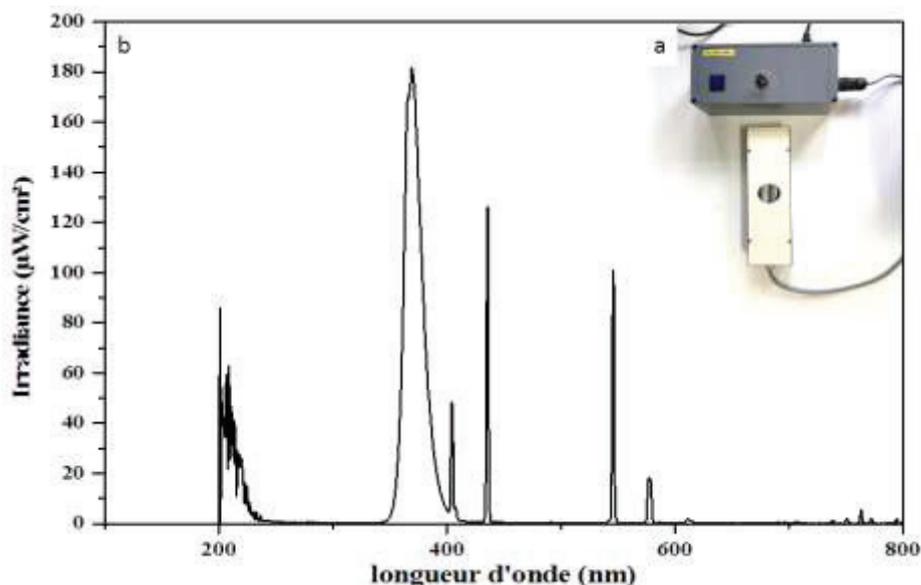


Figure B.III.2. Photographie de la lampe PLL IRCELYON (CARE)(a) et son spectre d'émission (b).

La puissance lumineuse de la lampe est régulièrement mesurée par un radiomètre VLX-3W doté d'une sonde CX-365 au début de chaque test de photodégradation (Figure B.III.3). Ainsi, la connaissance du flux lumineux ou l'irradiance (en mW/cm^2) émis par la lampe permet d'obtenir la puissance de travail souhaitée. L'irradiance a été fixée à $8 \text{ mW}/\text{cm}^2$.



Figure B.III.3. Radiomètre VLX-3W (sonde CX-365).

B.III.2. Les polluants modèles

B.III.2.1. 1-Méthyl-naphtalène

Le 1-méthyl-naphtalène est une substance chimique de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ (Figure B.III.4), de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ce polluant est connu

comme l'un des composés les plus toxiques parmi sa famille à cause de ses propriétés cancérigènes et mutagènes [20, 21].

Dans la bibliographie de la photocatalyse, il y a très peu de travaux de recherche qui traitent la photodégradation de ce composé. Cela peut être expliqué par sa faible solubilité dans l'eau ainsi que sa concentration initiale dans les réacteurs qui n'est pas toujours reproductible. Pour cette raison, l'utilisation d'un réacteur fermé couplé avec un nez électronique était indispensable. Plusieurs tests préliminaires ont été effectués sur ce composé afin de déterminer le protocole expérimental de dégradation, la courbe d'étalonnage et la reproductibilité de ces concentrations dans le réacteur.

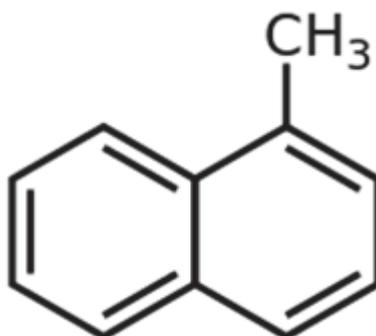


Figure B.III.4. Formule chimique du 1-méthyl-naphtalène.

i. Détermination de la courbe d'étalonnage pour l'analyse de 1-MN par HPLC.

La détermination expérimentale de la solubilité de 1-MN dans l'eau est une étape préliminaire de ce travail. Sa valeur a été déterminée à 20 ppm à 25°C. Par la suite, plusieurs solutions à différentes concentrations de 1-MN ont été préparées (2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm et 20 ppm). Ces solutions ont été analysées par HPLC afin de tracer sa droite d'étalonnage (Figure B.III.5).

Suite au traçage de cette courbe, la concentration de 10 ppm de 1-MN a été choisie comme la concentration initiale pour les tests d'évaluation de l'efficacité photocatalytique des catalyseurs.

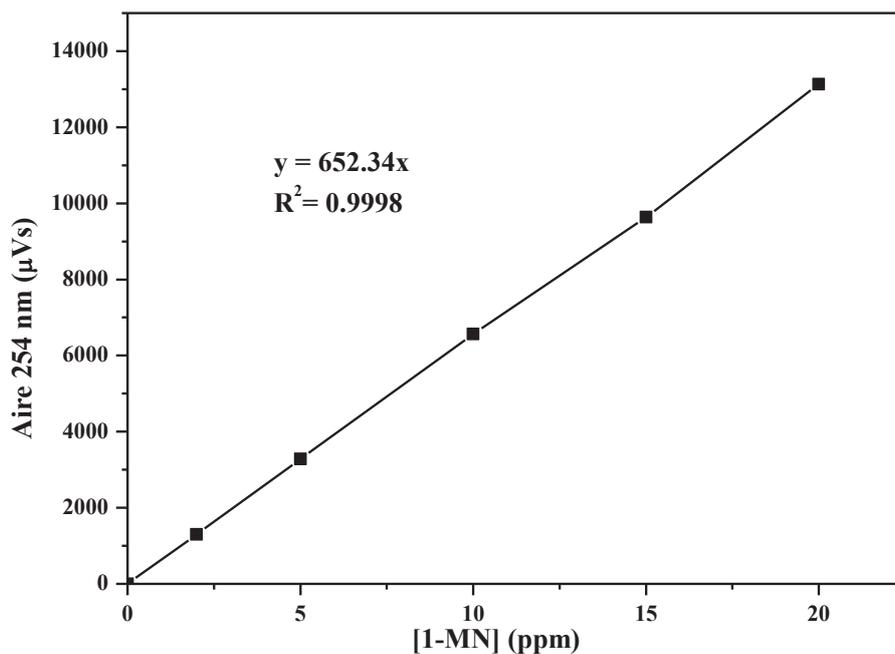


Figure B.III.5. Droite d'étalonnage pour 1-méthylnaphtalène analysé par HPLC.

ii. **Reproductibilité de la mesure de concentration initiale et stabilité photochimique de 1-MN dans le réacteur.**

La figure B.III.6 montre la reproductibilité de la mesure de concentration initiale de la solution 1-MN (10 ppm) dans le réacteur à différents temps d'agitation.

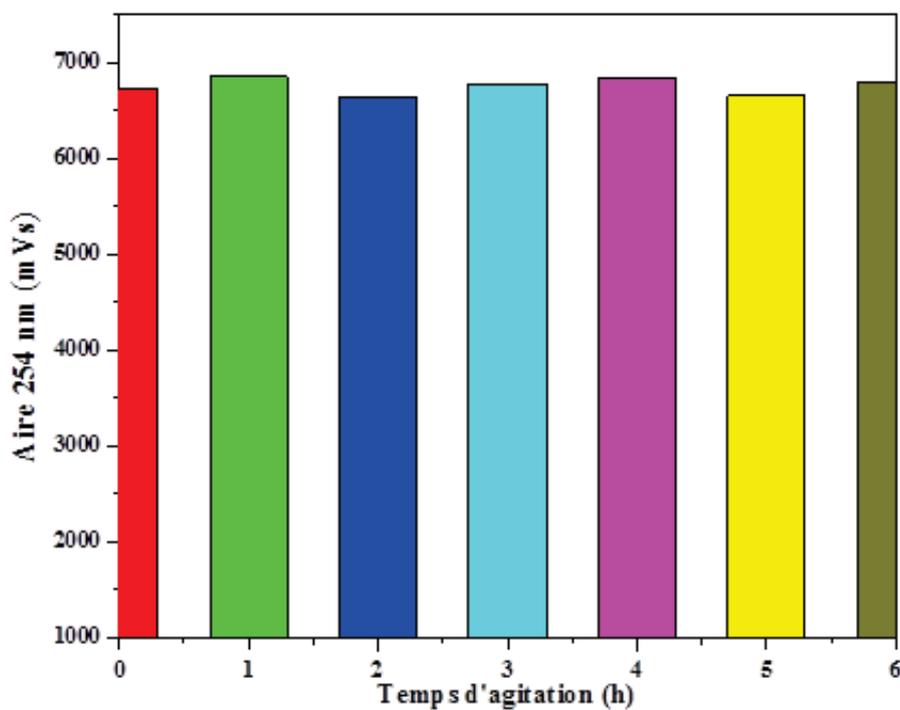


Figure B.III.6. Reproductibilité de la mesure de concentration de 1-MN (10 ppm) dans le réacteur analysé par HPLC.

La figure B.III.7 montre la stabilité chimique de la solution de 1-MN dans le réacteur sous irradiation UV. Cette figure a permis de mettre en évidence l'absence de phénomène photochimique pour le 1-MN.

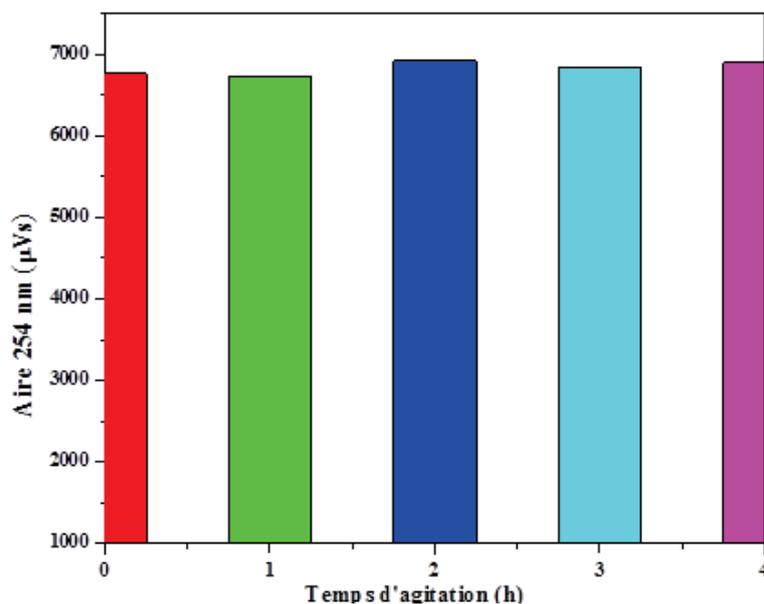


Figure B.III.7. Stabilité de 1-MN (10 ppm) dans le réacteur et sous UV analysé par HPLC.

La figure B.III.8 présente l'équilibre liquide-gaz de 1-MN dans le réacteur à différents temps d'agitation. Cette courbe permet d'identifier le temps d'équilibre de phase dans le réacteur grâce à une analyse par le nez-électronique.

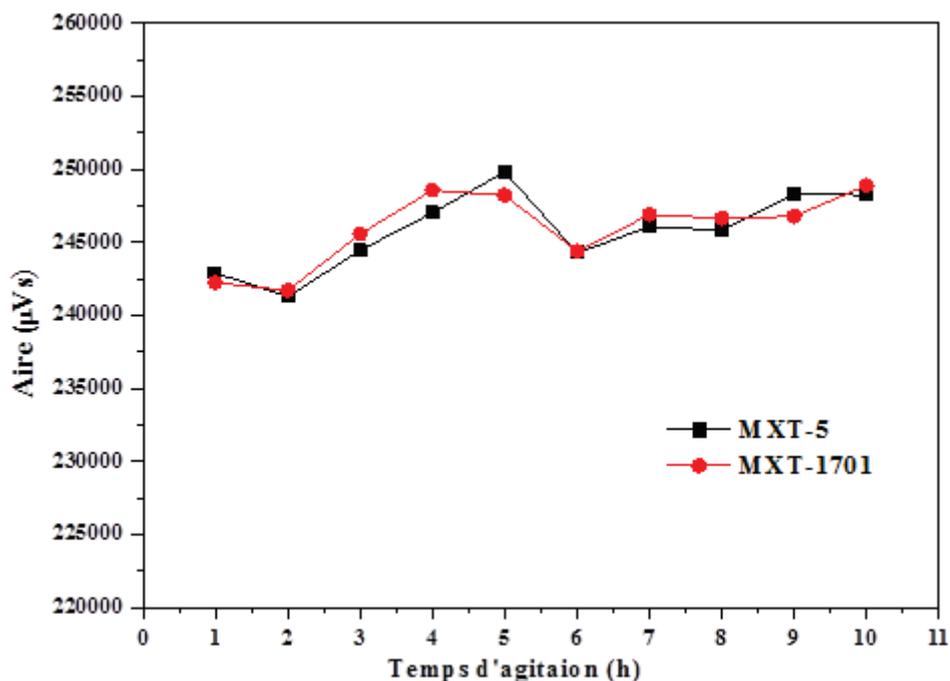


Figure B.III.8. Équilibre liquide-gaz de 1-MN dans le réacteur analysé par le nez-électronique.

B.III.2.2. Nitrobenzène.

Le deuxième polluant modèle utilisé dans ce travail est le nitrobenzène (NB), ce composé organique aromatique de formule brute $C_6H_5NO_2$ (Figure B.III.9) a été considéré comme l'une des substances les plus toxiques de sa famille [1]. Il constitue un danger pour la santé humaine et l'environnement. Ce liquide est un peu soluble dans l'eau, mais possède une bonne solubilité dans les alcools. Ce polluant a subi les mêmes tests préliminaires que le 1-MN afin de déterminer sa courbe d'étalonnage pour son analyse par HPLC, sa stabilité photochimique et son équilibre liquide-gaz dans le réacteur.

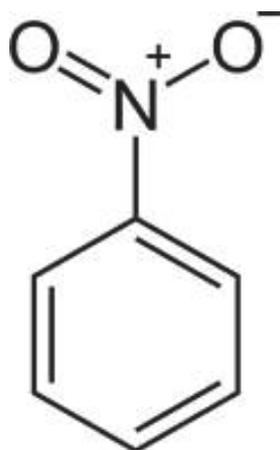


Figure B.III.9. Formule chimique du nitrobenzène (NB)

B.III.3. Protocole expérimental des tests photocatalytiques.

À propos des tests de photodégradation des polluants modèles sélectionnés dans cette étude, on a travaillé sur deux séries d'expériences pour chaque polluant :

- ✓ 1^{ère} série : Dégradation des polluants à faible concentration en solution

Le photocatalyseur à tester (1 g/L) est introduit dans le réacteur suivi d'un ajout de 160 mL d'une solution de concentration 10 ppm pour le 1-MN et 50 ppm pour le NB. La suspension est agitée dans l'obscurité et tout au long de l'irradiation afin d'homogénéiser la distribution de la poudre dans le milieu liquide et d'avoir un apport suffisant en oxygène pour l'oxydation photocatalytique. La vitesse d'agitation est de $500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Initialement, une étude d'adsorption des molécules du polluant en solution à la surface du catalyseur est réalisée. Cette étape consiste à agiter le mélange à l'obscurité pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du polluant. Dans cette étude, une durée de 90 min pour les deux polluants est considérée suffisante pour atteindre cet équilibre.

À partir de ce moment ($t = 0$), l'irradiation par la lampe est déclenchée et le suivi de la cinétique de la dégradation photocatalytique est commencé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers. Généralement, un volume de 1 mL est prélevé pour chaque mesure, il est

systématiquement filtré à travers un filtre Millipore PTFE dont la porosité est de 0,45 μm de manière à retenir les particules de photocatalyseur en suspension. Ensuite, les différents prélèvements sont analysés par des méthodes mise au point précédemment.

✓ *2^{ème} série : Dégradation des polluants en émulsion.*

Une fraction volumique de 0,1% du polluant et une quantité de 1 wt% du photocatalyseur sont sélectionnés pour formuler les émulsions H/E dans des flacons de volume total 160 mL. Après la formulation, l'émulsion est introduite dans le réacteur et soumis à une agitation mécanique de vitesse 500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensuite, le suivi de la cinétique de dégradation est commencé après l'allumage de la lampe source d'irradiation. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers et mélangés avec une solution d'acétonitrile/eau (50% / 50% vol) afin de libérer les émulsions piégées par les particules solides de photocatalyseur. Les échantillons sont filtrés à travers un filtre Millipore PTFE de 0,45 μm avant analyse.

B.III.4. Appareils d'analyse analytique.

B.III.4.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

L'HPLC est une technique d'analyse qui permet la séparation et la quantification des différentes molécules contenues dans une solution. Elle est fondée sur l'affinité des molécules pour une phase solide (colonne) et autre liquide (éluant). L'évolution de la cinétique de dégradation photocatalytique de 1-MN et de NB a été suivie en utilisant un système HPLC modèle 1290 Infinity. Cet appareil est équipé d'une pompe binaire (Agilent Technologies, G4220B), d'un échantillonneur automatique (Agilent Technologies, 1290 Sampler), d'un détecteur DAD (Agilent Technologies, G4212B) et d'un détecteur FID (Agilent Technologies, G1321B). Le volume d'échantillon injecté est de 50 μL . Pour l'analyse des échantillons de 1-MN on a utilisé une colonne HAP (Agilent, 4,6 \times 100 mm, 1,8 μm). Pour l'analyse des échantillons de NB, on a utilisé un détecteur PDA 1260 (à barrette de diodes) avec une détection à 230 nm et 270 nm, la colonne utilisée est une C18 NUCLEOSIL 100-5 de dimensions 250 \times 4.6 mm^2 et de marque Macherey Nagel. La phase mobile a été composée d'un mélange d'acétonitrile (60%) et d'eau ultra pure (40%) avec un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume d'échantillon injecté est 50 μL . La température du four de la colonne est 30°C.

B.III.4.2. Nez-électronique.

Le réacteur a été couplé par un nez électronique Heracles II (Alpha M.O.S France) équipé d'un auto-échantillonneur (CombiPal). Généralement, le nez électronique utilise la technologie de chromatographie en phase gazeuse ultra rapide. Il comprend deux colonnes de différentes polarités en parallèle ; une colonne non polaire (MXT5 : 5% diphényle, 95%

méthylpolysiloxane) et une colonne légèrement polaire (MXT1701 : 14% de cyanopropylphényl, 86% de méthylpolysiloxane). Les deux colonnes ont une longueur de 10 m et un diamètre de 180 μm , elles sont couplées à 2 détecteurs à ionisation de flamme (FID). Ainsi, deux chromatogrammes sont obtenus simultanément, permettant une caractérisation plus fine des composés chimiques. Un piège adsorbant intégré thermo-régulé par effet Peltier (0-260°C) pré-concentre les composés volatils légers et permet une grande sensibilité (de l'ordre du pg) avec des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600°C/min). Les résultats sont obtenus en quelques secondes et le cycle d'analyse est d'environ 5 à 9 minutes. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel AlphaSoft v14.



Figure B.III.10. Photographie du nez-électronique couplé au photoréacteur.

B.III.4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur un système GC-MS Hewlett Packard 6890/5973, avec une ionisation par impact électronique à 70 eV, un gaz porteur d'hélium et une colonne capillaire 100% polyéthylène glycol Zerbon ZB-Wax 30 mx 0,25. Les analyses ont été effectuées dans les modes SCAN et SIM (surveillance sélective des ions). La température de départ était de 60°C pendant 10 minutes ; puis augmentée linéairement à 5°C·min⁻¹ et maintenue à 220°C pendant 30 minutes. Les paramètres étaient $m/z = 15$ à 150 pour le mode SCAN, et $m/z = 97$ et 130 pour le mode SIM.

B.III.5. Test de vieillissement et photocatalyseur de référence.

Le test de vieillissement sert à déterminer la stabilité des catalyseurs préparés (TiO₂ et TiO₂-F) en réalisant plusieurs cycles de photocatalyse. Il suit le même protocole que celui utilisé pour le test de photocatalyse à la seule différence que la concentration du polluant est nulle.

B.III.5.1. Photocatalyseur de référence : TiO₂ DEGUSSA P25

Le dioxyde de Titane Degussa P25 a été utilisé comme référence dans les études photocatalytiques. Ce photocatalyseur est issu de l'oxydation du chlorure de titane TiCl₄ dans un réacteur à flamme qui produit le TiO₂ sous forme de poudre blanche. Le Tableau 2 illustre les caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de Titane Degussa P25.

Tableau B.III.1. Caractéristiques physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25

Nom commercial	Fournisseur	Structure cristalline	Surface spécifique (m ² /g)	Taille moyenne des particules (nm)	PZC
Degussa P25	Sigma	80% anatase 20% rutile	50	32	6,0–6,5

Références bibliographiques

- [1] J. Brincker, G.W. Scherer, *The Physics And Chemistry Of Sol Gel Processing*, AcademicPress, 1990.
- [2] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, Investigation of the effect of sol–gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 2011, 278, 10–17.
- [3] http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/module_SM.
- [4] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Tech. Phys.* 1931, 12, 593–601.
- [5] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures *Revist. Mexic. Fisic.* S53 (2006) 18.
- [6] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry, Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films* 2000, 358, 122-130.
- [7] S. Pardis, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique.
- [8] <https://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope>.
- [9] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (1983).
- [10] F. Thibaut-Starzyk, *Les matériaux micro et mésoporeux - Caractérisation*, 2004.
- [11] L. Luciani, G. Bouchoux. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, 2015
- [12] J.B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption : Measurements and Theory*. Elsevier Science, 2006.
- [13] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 2201.
- [14] H. Andy, in <http://particlessciences.blogspot.it/>, 2015.
- [15] www.surface-tension.de
- [16] J. Frelichowska, M.-A Bolzinger, Y. Chevalier, Pickering emulsions with bare silica, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2009, 343, 70–74.
- [17] A. Melo-Espinosa, Y. Sánchez, M. Errasti, Surface tension prediction of vegetable oils using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Procedia* 57 (2014) 886–895.

- [18] N.G. Eskandar, S. Simovic, C.A. Prestidge, Synergistic effect of silica nanoparticles and charged surfactants in the formation and stability of submicron oil-in-water emulsions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 6426–6434.
- [19] Young, T. Philos, An essay on the cohesion of fluids, *Trans. Soc.* 1805, 95, 65.
- [20] E.B Nilsen, R.J. Rosenbauer, C.C. Fuller, B.J. Jaffe, Sedimentary organic biomarkers suggest detrimental effects of PAHs on estuarine microbial biomass during the 20th century in San Francisco Bay, CA, USA, *Chemosphere* 2015, 119, 961-970.
- [21] Y.L. Feng, J.P. Nandy, Y. Hou, F. Breton, B. Lau, J. Zhang, J. Zhu, UV Light Induced Transformation of 1-Methylnaphthalene in the Presence of Air and Its Implications for Contaminants Research, *J. Environ. Protection* 2012, 3, 1519–1531.

PARTIE C : RÉSULTATS ET DISCUSSION

Chapitre C.I : Effet de la modification de la surface de TiO₂ par fluoration sur la dégradation photocatalytique du 1-méthyl-naphthalène.

C.I.1. Introduction.

Actuellement, la photocatalyse présente une alternative prometteuse et efficace pour les traitements des contaminants environnementaux [1-3]. Récemment, de nombreuses études ont été menées afin de développer de nouveaux photocatalyseurs pour améliorer l'efficacité de ce procédé dans les applications environnementales telles que : la stérilisation ou la désinfection [4], les capteurs de gaz [5], les surfaces autonettoyantes [6,7], les dispositifs électrochromiques [8], les cellules photovoltaïques [9] et la photodégradation des polluants dans l'eau et l'air [10].

Généralement, le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus utilisé et le plus étudié étant donné sa stabilité physico-chimique, son faible coût et ses propriétés écologiques [11].

Le procédé de traitement des eaux par photocatalyse en présence de TiO₂ est fortement lié à plusieurs paramètres tels que l'interaction entre le polluant et la surface du photocatalyseur, l'efficacité du transfert de charge dans le photocatalyseur photoexcité (recombinaison) et à la nature des espèces réactives d'oxygène photo-générées.

Étant donné que ces paramètres dépendent des propriétés de la surface de TiO₂, plusieurs méthodes de modification de la surface ont été développées tels que l'adsorption d'anions [13,14] et le dépôt de métaux [15,16] pour améliorer l'activité photocatalytique. De ce fait, l'introduction de nouveaux sites actifs sur la surface de TiO₂ devrait être une approche efficace pour améliorer l'activité photocatalytique. Bien que la modification superficielle de TiO₂ par fluoration soit efficace, simple et peu coûteuse, seuls quelques travaux traitant l'activité photocatalytique de TiO₂ fluoré (TiO₂-F) ont été publiés [17-25].

Généralement, la réaction de la modification de la surface de TiO₂ par fluoration résulte d'un simple échange de ligands entre les groupements hydroxyle à la surface de TiO₂ et les ions fluorure donnant des espèces Ti-F. Il est souvent rapporté que l'activité photocatalytique de TiO₂ est améliorée par la fluoration de sa surface. Cependant, il y a aussi quelques rapports signalant que la fluoration de la surface des photocatalyseurs entraîne une diminution de performance du procédé photocatalytique [19].

En ce qui concerne les considérations expérimentales, Minero et al. [18] ont montré l'intensification de la photodégradation du phénol en utilisant le photocatalyseur TiO₂-F par rapport au TiO₂ non modifié. De plus, ils ont expliqué que cette intensification est due à une amélioration au niveau de la production des espèces réactives d'oxygène de type OH[•] en présence de TiO₂-F.

La plupart des molécules étudiées jusqu'à présent sont polaires et pourraient s'adsorber assez facilement à la surface du photocatalyseur. De ce fait, ce chapitre porte sur la photodégradation de composés organiques neutre et non polaire en présence de deux photocatalyseurs ; TiO₂ non modifié et TiO₂-F en milieu aqueux.

Ce travail rapporte la préparation des nanoparticules de TiO₂ par la méthode sol-gel et la modification de sa surface par fluoration. L'effet de la fluoration sur l'efficacité photocatalytique sera principalement étudié. Les photocatalyseurs synthétisés seront caractérisés par des analyses physico-chimiques afin d'attribuer la différence entre les deux matériaux.

Le 1-méthyl-naphtalène (1-MN) sera utilisé comme un polluant modèle. En raison de ses propriétés cancérigènes et mutagènes [26,27], ce polluant est l'un des composés les plus toxiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). L'oxyde de titane Degussa P25 sera utilisé comme un photocatalyseur de référence pour une étude comparative sur l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs préparés TiO₂ et TiO₂-F.

C.1.2. Caractérisation des photocatalyseurs préparés TiO₂ et TiO₂-F.

C.1.2.1. Fluoration de la surface de TiO₂

- *Teneur en fluor à la surface du photocatalyseur.*

La modification de la surface de TiO₂ par fluoration a été réalisée à basse température par la dispersion des particules de TiO₂ dans une solution de fluorure de sodium. Généralement, cette synthèse résulte d'un simple échange de ligands entre les ions F⁻ et les groupes hydroxyles OH⁻ de la surface de TiO₂ dans l'eau (Rc.C.I.1) [29].



La modification de la surface de TiO₂ par fluoration est fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Dans ce cadre de recherche, la densité des ions F⁻ à la surface de TiO₂ a

été déterminée à différents pH à partir des analyses élémentaires du fluor, en tenant compte de la surface spécifique de TiO₂ (103 m²·g⁻¹) (Figure C.I.1).

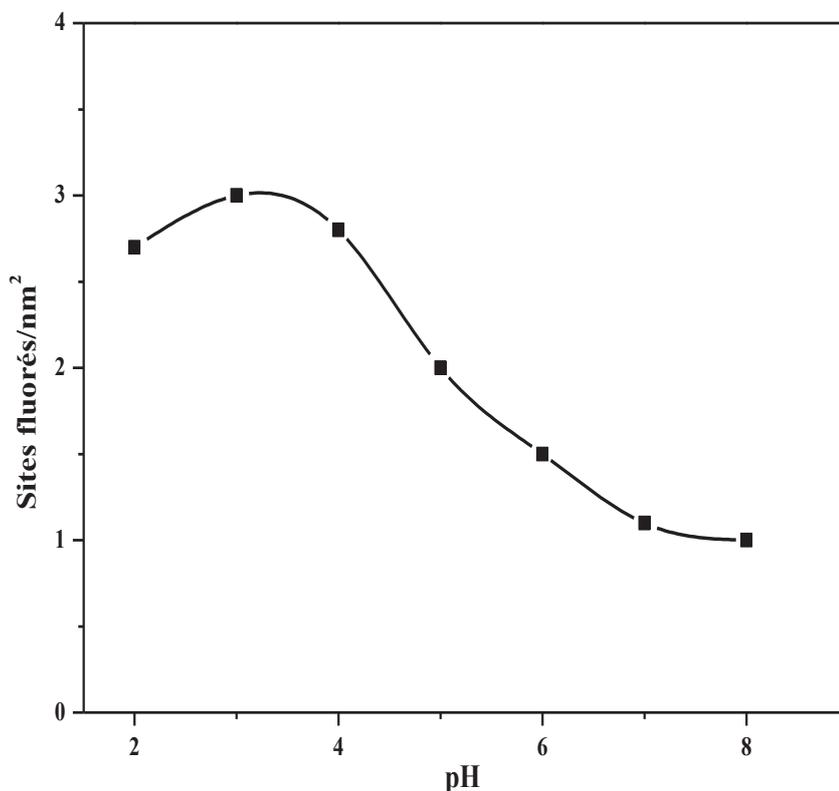


Figure C.I.1. Teneur en fluor à la surface de TiO₂ traité à 298 K dans des solutions de NaF à différents pH.

La figure C.I.1 montre que la quantité maximale de fluor présente à la surface des particules de TiO₂ a été repérée à pH = 3,2. Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par Minero et al [17]. Cette quantité correspond à 3 sites fluorés par nm². Sachant que la densité des groupes hydroxyles à la surface est estimée à 4,8-6,1 (Ti—OH/nm²) [30] pour le TiO₂ non modifié, le taux de groupes Ti—F correspond à 50-60% des groupes de surface totaux.

La réaction C.I.1 a été souvent définie par un processus d'équilibre. Cependant, il n'a pas été affirmé jusqu'à maintenant dans la littérature si cette modification a été considérée comme une simple adsorption d'ions fluorures [31,32] ou un échange de liaison anionique entre le fluor et le groupe hydroxyle ("complexation de surface") [17], ou bien une vraie réaction chimique. Par contre, il est clair que cette modification ne présente pas un équilibre d'adsorption rapide. Pour cette raison, tous les procédés de synthèse des photocatalyseurs dans ce travail de recherche comprennent une étape de lavage avec de l'eau afin d'éliminer les ions fluorures libres. Ce lavage ne diminue pas la teneur superficielle de fluor.

Généralement, la réaction inverse de la réaction C.I.1 nécessite des concentrations très élevées d'ions hydroxydes (NaOH 1 M) et souvent ces concentrations ne peuvent pas aboutir à une

élimination totale du fluor situé à la surface du photocatalyseur [21]. Par conséquent, une liaison chimique entre le titane et le fluor s'est formée, de sorte que la fluoration doit être considérée comme une réaction chimique, définie par une substitution nucléophile. La formation d'espèces Ti—OH₂⁺ à la surface de TiO₂ active la substitution nucléophile par des ions fluorures. En plus, un milieu acide diminue la concentration des ions fluorures nucléophiles lorsqu'il déplace la dissociation de HF vers la forme acide (pK_a = 3,2). Les effets de ces deux contributions opposées donnent un pH optimal comme déjà décrit par Minero et al. [17].

- **Analyses thermogravimétriques des photocatalyseurs.**

Les analyses thermogravimétriques des deux photocatalyseurs TiO₂ et TiO₂-F ont été réalisées à partir d'un chauffage jusqu'à 900°C (Figure C.I.2).

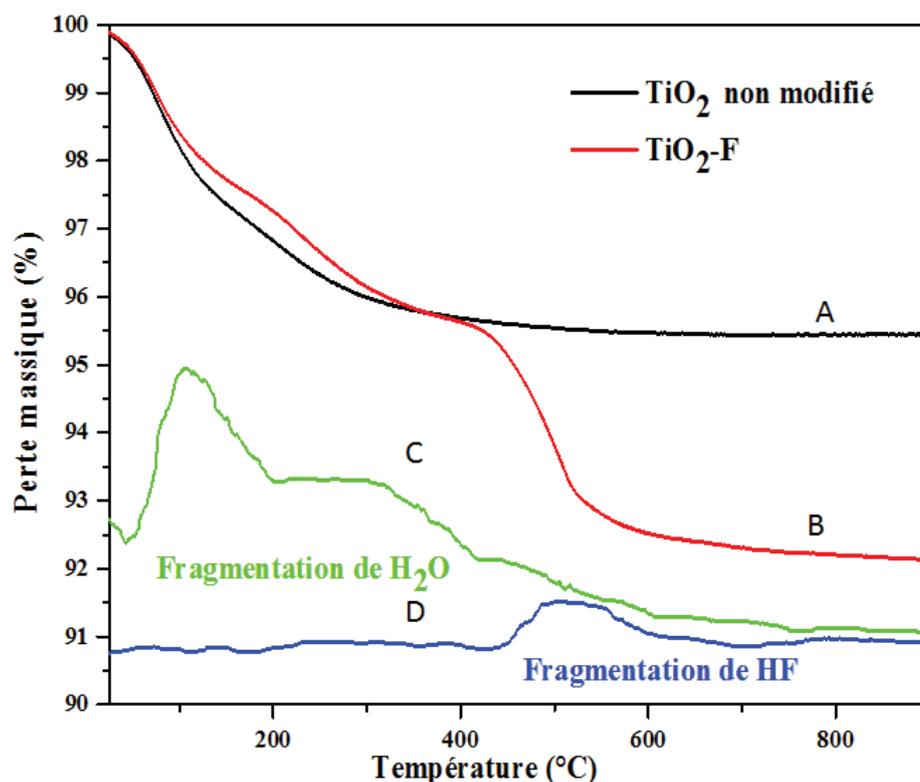


Figure C.I.2. Thermogrammes ATG de TiO₂ non modifié (A) et TiO₂-F (B). (C) et (D) correspondent au schéma MS de H₂O et HF libérés, respectivement.

Pour des températures inférieures à 400°C, des pertes de masse presque identiques de 4,5% ont lieu pour les deux échantillons. Au-dessous de 500°C, la perte de masse s'est produite en deux étapes : la première est située dans la zone de variation de température entre 40 et 180°C et a été attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface des photocatalyseurs [33]. Dans cette gamme de température, des pertes de masse égales à 2,0% ont été détectés pour TiO₂ et

2,5% pour TiO₂-F. Cette différence correspond à une légère différence dans l'hydratation de la surface des deux photocatalyseurs. La seconde étape de perte de masse a été détectée dans la gamme de température entre de 180-500°C. Cette perte est due à la perte des molécules d'eau formées par la condensation des groupes hydroxyles situés à la surface des photocatalyseurs (Ti—OH) [30, 34, 35]. La déshydratation des photocatalyseurs a été presque achevée à 500°C ; mais il y avait encore une légère perte de masse au-delà de 500°C, montrant une déshydratation supplémentaire à des températures plus élevées. Une troisième perte de masse d'environ 3% a été observée seulement avec l'échantillon TiO₂-F dans la gamme de température entre 450 et 600°C. On a supposé que cette perte correspond à la déshydrofluoration de la surface du photocatalyseur TiO₂-F.

Une analyse par spectroscopie de masse des gaz libérés du photocatalyseur TiO₂-F au cours de l'analyse thermogravimétrique a confirmé que la perte de masse autour de 500°C est due à une fragmentation du TiO₂-F produisant du HF. Une telle libération thermique a commencé à 450°C et s'est achevée à 600°C. La libération de H₂O a duré jusqu'à 600°C tandis que la libération de HF a commencé à 450°C. Des détections MS simultanées de HF et de H₂O ont été observées. Par conséquent, il n'a pas été possible d'utiliser la perte de masse au cours de la libération de HF entre 450°C et 600°C pour déduire la teneur en fluor car la perte d'eau contribuait également à la perte de masse dans la même gamme de température.

C.1.2.2. Caractérisation structurale et morphologique.

- *Analyses des photocatalyseurs par diffraction des rayons X.*

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des photocatalyseurs préparés TiO₂ non modifié et TiO₂-F sont représentés sur la figure C.I.3.

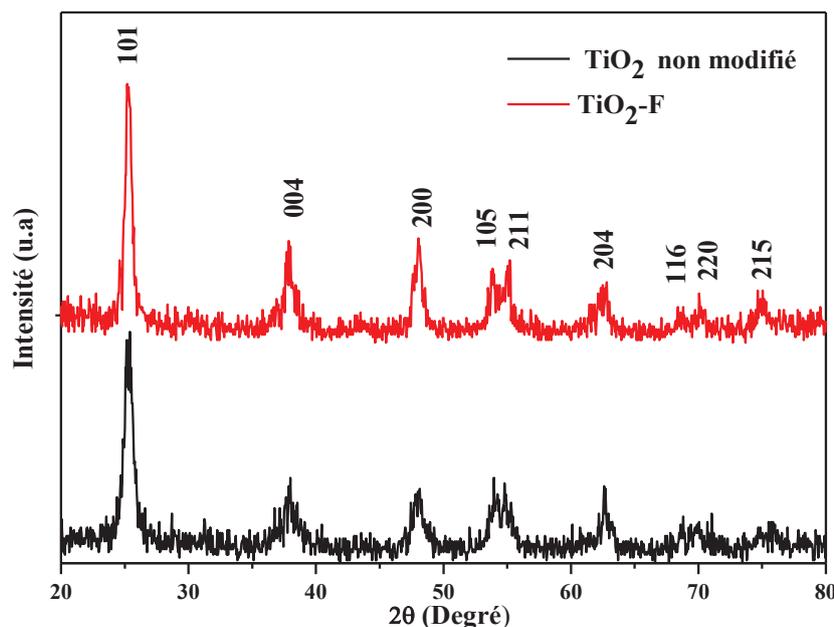


Figure C.I.3. Diagrammes de diffraction des rayons X des photocatalyseurs TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

L'identification par la carte JCPDS : 21-1272 nous a permis d'attribuer les pics de diffraction à la structure du TiO₂ anatase. En particulier, les pics de diffraction apparaissant à 25,28°, 37,81°, 47,99°, 53,95°, 55,0°, 62,9° et 75,0° correspondent respectivement aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (215). La taille moyenne des cristallites des nanoparticules de TiO₂ calculée à partir de l'équation de Scherrer est d'environ 11 nm. Le processus de fluoration n'a pas modifié la structure cristalline globale et n'a provoqué aucun déplacement dans les positions de pics DRX caractéristiques de la structure anatase. Par conséquent, les propriétés structurales de TiO₂ n'ont pas changé mais seule la surface a été modifiée. De ce fait, l'excitation des deux semi-conducteurs TiO₂ et TiO₂-F aura lieu à la même longueur d'onde dans la région UV.

- **Observations par microscopies électroniques.**

Les photocatalyseurs TiO₂ et TiO₂-F préparés ont été observés à l'aide des microscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB et MET) (Figure C.I.4 et C.I.5).

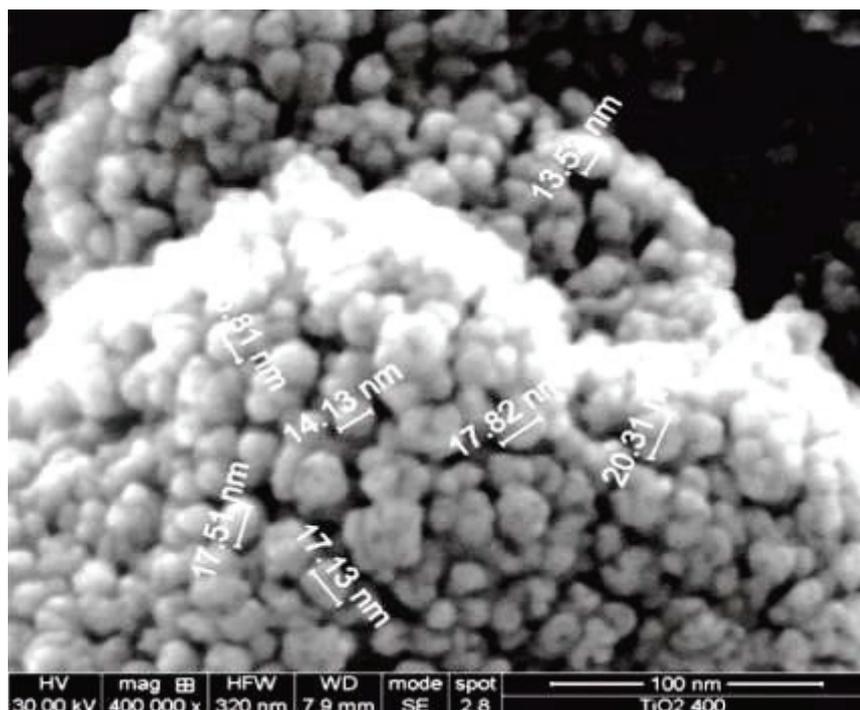


Figure C.I.4. Observation par microscope électronique à balayage des particules de TiO_2 synthétisé par la méthode sol-gel et calciné à $400^\circ C$.

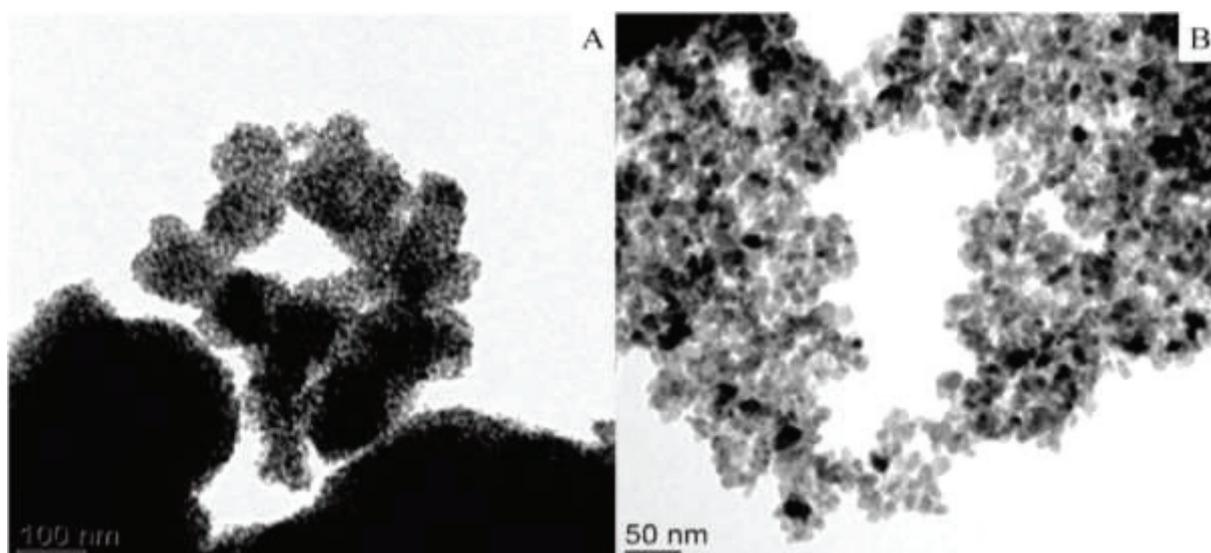


Figure C.I.5. Micrographes MET des photocatalyseurs préparés TiO_2 (A) et TiO_2-F (B)

Les images rapportées montrent de petites particules élémentaires agrégées de taille nanométriques. La morphologie des nanoparticules était plus ou moins sphérique comme le montrent les deux figures. La surface des particules élémentaires est apparue assez lisse. Il convient de noter que la morphologie n'a pas changé après la modification de la surface de TiO_2 par fluoruration puisque, d'une part, les ions F^- ont été liés à la surface de TiO_2 après la calcination et d'autre part, aucun traitement thermique supplémentaire n'a été appliqué après

la fluoruration. Il est intéressant de noter que la taille moyenne des particules élémentaires est assez proche de celles des cristallites calculées à partir de l'équation de Scherrer.

- *Adsorption-désorption d'azote.*

Les analyses texturales des photocatalyseurs synthétisés par l'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont montré des isothermes de type IV indiquant la présence d'une structure mésoporeuse (Figure C.I.6). À une pression relative élevée de 0,45 à 0,80, les isothermes présentaient des boucles d'hystérésis de type H2 caractéristiques de particules donnant lieu à des pores en forme de bouteille d'encre. La surface spécifique calculée à l'aide de la théorie BET est de l'ordre de 103 m²·g⁻¹. Des résultats identiques ont été obtenus avec TiO₂-F (non représenté).

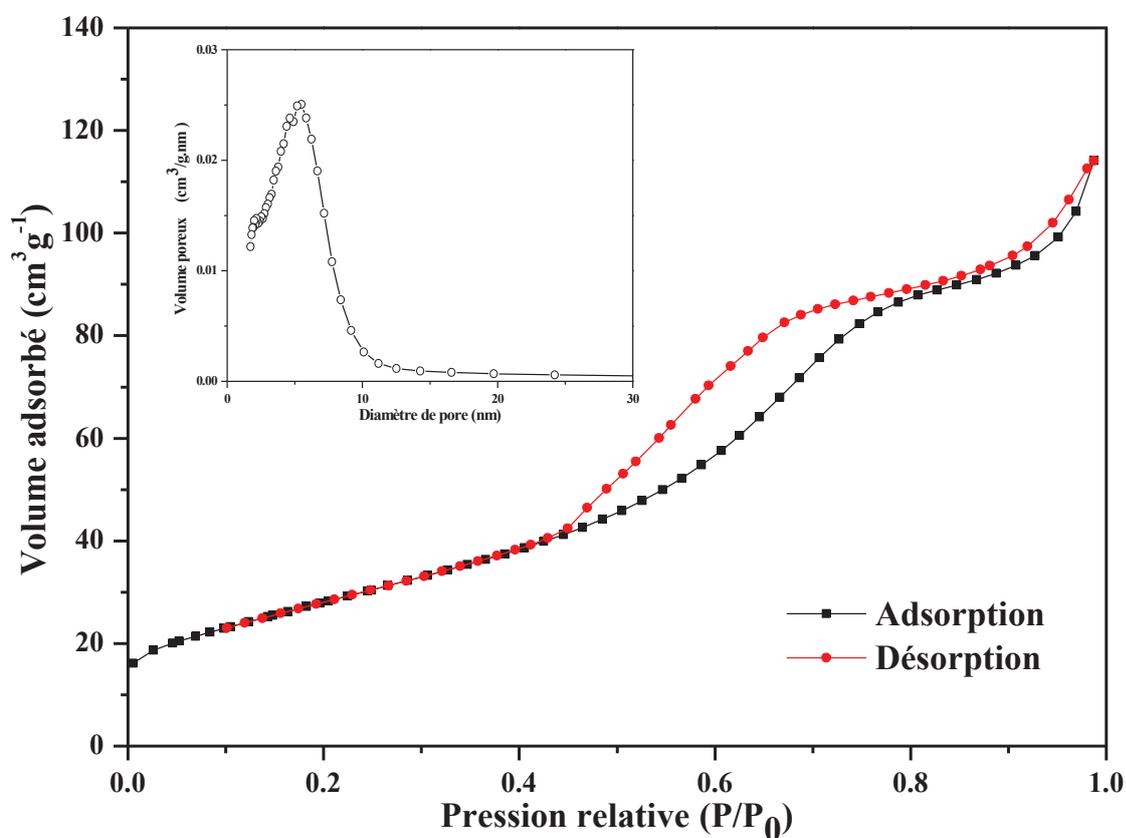


Figure C.I.6. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur le TiO₂, l'insert correspond à la distribution moyenne de la taille des pores.

L'insert de la figure C.I.6 présente la distribution moyenne de la taille des pores calculée selon l'équation BJH de la partie désorption de l'isotherme. La distribution moyenne du diamètre des pores est environ 5 nm. Comme les tailles des pores sont dans la même gamme que les particules élémentaires, ces pores correspondent probablement à des interstices entre les particules solides puisque les petites particules élémentaires monocristallines ne peuvent pas être poreuses à leur surface.

C.I.2.3. Espèces chimiques et charge de surface des photocatalyseurs.

- **Détermination du point de la charge nulle (PCN).**

La fluoration de la surface de TiO₂ s'accompagne d'un changement de la charge de surface du photocatalyseur. Le potentiel zêta a été mesuré afin de déterminer le point de charge nulle (PCN) de TiO₂ non modifié et de TiO₂-F. Par ailleurs, ces mesures nous permettent d'interpréter la stabilité des suspensions des photocatalyseurs par rapport au pH.

Le PCN du TiO₂ non modifié a été trouvé égal à 6,2 (Figure C.I.7), cette valeur en accord avec celles rapportées dans la littérature [36]. La charge de la surface du TiO₂ est négative à pH > 6,2 et positive à pH < 6,2.

Généralement, les groupes hydroxyle à la surface du TiO₂ peuvent être protonés ou déprotonés selon les réactions (Rc.C.I.2) et (Rc.C.I.3) [37]

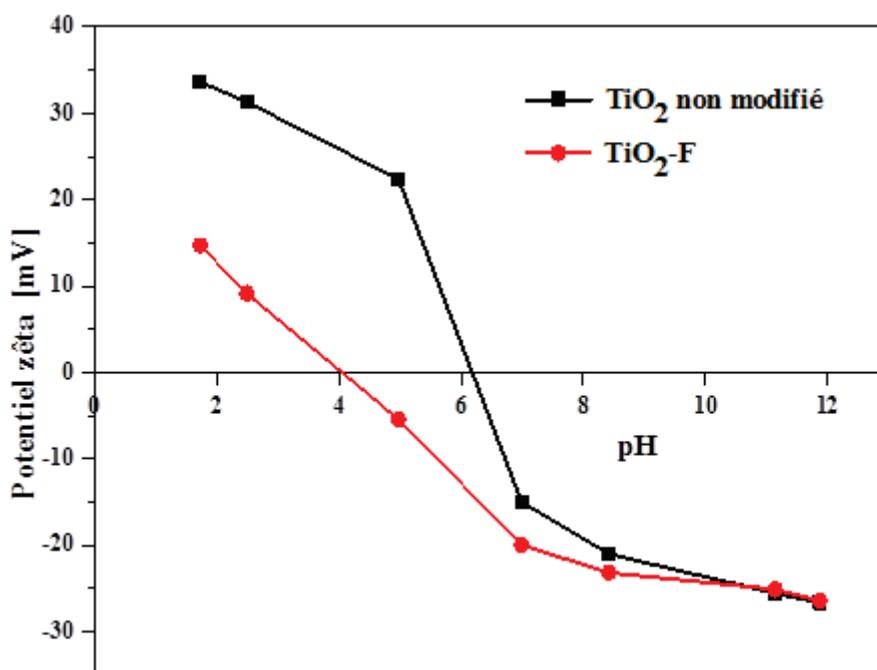
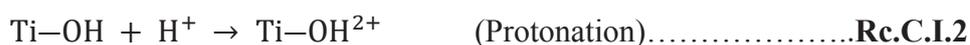


Figure C.I.7. Potentiel zêta des particules de TiO₂ et de TiO₂-F dans une solution aqueuse à différents pH.

Le point de charge nulle de TiO₂-F (PCN = 4,0) a été trouvé inférieur à celui de TiO₂ non modifié. Par conséquent, les valeurs du potentiel zêta du photocatalyseur TiO₂-F sont négatives dans une large gamme de pH (pH > 4). La fluoration joue un rôle crucial dans la

charge de surface du TiO₂. Un déplacement du PCN vers un pH plus faible indique que les groupes de surface Ti—OH sont plus acides. L'origine de cet effet est difficile à attribuer car plusieurs phénomènes peuvent agir en même temps. Trois d'entre eux peuvent être discutés par la suite. (i) Les groupes Ti—OH sont tous liés à l'hydrogène de la surface de TiO₂ en raison de leur densité de surface élevée, stabilisant par la suite les formes protonées. Inversement, comme la densité des groupes Ti—OH est faible à la surface de TiO₂-F, ces groupes Ti—OH résiduels peuvent être isolés et leur comportement devient comme celui d'un acide fort. (ii) En raison de la forte électronégativité du fluor, les groupes Ti—OH peuvent se lier aux groupes Ti—F par des liaisons hydrogène, stabilisant ainsi les formes protonées. Lors de la fluoration, ce mécanisme prédit un déplacement de PCN vers le pHs basique, c'est-à-dire contraire aux résultats expérimentaux. (iii) Cependant, il a été rapporté que, en plus de la substitution de Ti—F par Ti—OH à la surface de TiO₂, la fluoration par HF se fait aussi dans une certaine mesure sur les atomes d'oxygène du réseau près de la surface [21]. De ce fait la présence des atomes de fluor comme des ponts dans des groupes de types Ti—F—Ti—OH ou Ti—F—Ti—F peuvent évidemment influencer l'acidité de surface, bien qu'il soit difficile de concevoir de quelle manière.

- ***Analyse par spectrométrie photo électronique X (XPS).***

Généralement, les spectres XPS fournissent une analyse de la nature des espèces chimiques à la surface des photocatalyseurs. Dans ce cadre de recherche, l'utilisation de l'XPS peut nous permettre d'identifier la nature des liaisons entre le fluor et le titane et de déterminer le type des espèces de titane à la surface des photocatalyseurs, Ti(IV) ou Ti(III) (Figure C.I.8).

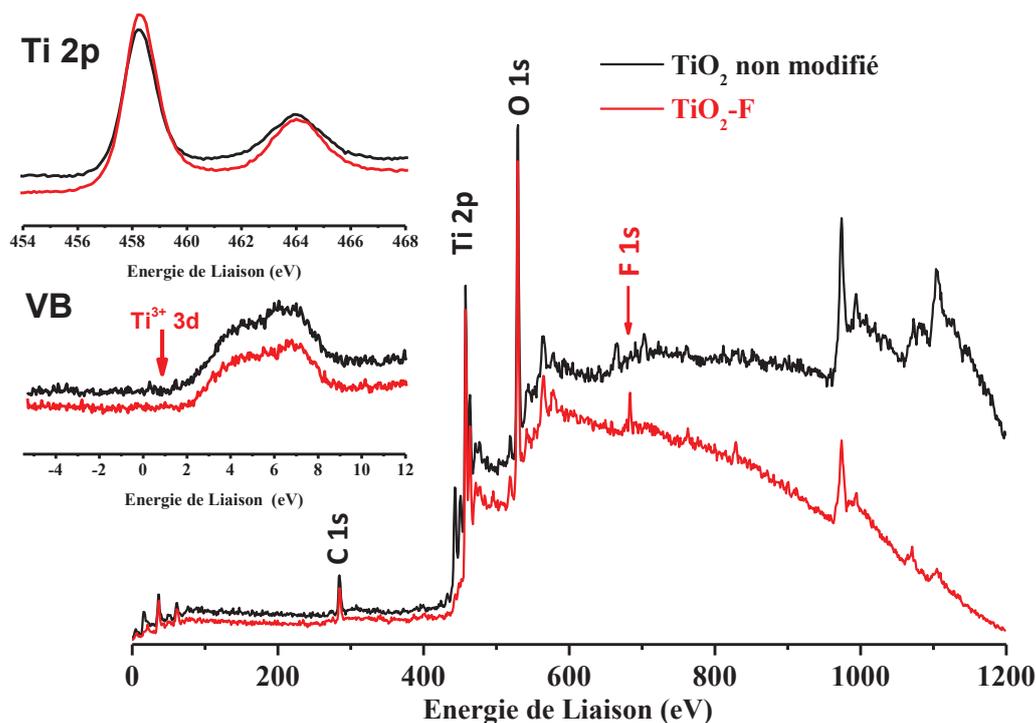


Figure C.I.8. Spectres XPS de TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-F}$.

Les spectres XPS montrent l'existence d'un pic à 284,8 eV qui correspond à l'atome C 1s provenant de la contamination de la surface des photocatalyseurs par des matériaux organiques. Ce pic du carbone est utilisé pour le calibrage d'échelle l'énergie de liaison. Les spectres XPS de TiO_2 et de $\text{TiO}_2\text{-F}$ montrent principalement des pics à 458,2 eV, 464,0 eV et à 529,6 eV qui correspondent aux espèces $\text{Ti } 2p_{3/2}$, $\text{Ti } 2p_{1/2}$, et O 1s, respectivement.

Concernant le spectre de $\text{TiO}_2\text{-F}$, on trouve un pic supplémentaire à 683,8 eV qui correspond à la position F 1s du groupe oxyfluorure F—Ti—O présent à la surface du photocatalyseur. Ces résultats sont en accord avec les travaux de plusieurs auteurs [39-43]. Également, la position du pic F 1s est proche de celle des composés TiF_4 (685,2 eV) [39] et TiOF_2 (685,3 eV) [44]. Par conséquent, l'analyse XPS donne plus de preuves supplémentaires que le fluor a été lié au titane par une liaison covalente plutôt qu'une simple adsorption à la surface.

L'abondance relative des éléments F et Ti dans la couche de surface du $\text{TiO}_2\text{-F}$ déterminée à partir des calculs des surfaces des pics était de l'ordre de 0,23. Cette valeur est en accord avec celle mesurée à partir de l'analyse élémentaire du fluor (60% des groupes de surface) si on considère que l'XPS sonde les matériaux dans une profondeur de 3 couches atomiques.

Généralement, les analyses XPS peuvent déterminer les lacunes d'oxygène à travers une détection des espèces Ti^{3+} . Ces derniers apparaissent dans la région 450-460 eV [45-47] sous la forme de pics attribués à la présence de Ti 2p. La détermination des espèces Ti^{3+} peut avoir

lieu aussi dans la région de la bande de valence à partir de la détection des pics de Ti 3d à 1 eV [48,49]. Généralement, les positions des pics de Ti 2p dépendent du degré d'oxydation [50] mais il est souvent difficile de différencier les pics des espèces Ti³⁺ et Ti⁴⁺. Dans quelques cas favorables, le Ti³⁺ apparaît comme un épaulement de Ti 2p_{3/2} [45-47]. Dans le présent spectre XPS, la quantité de Ti³⁺ n'a pas été détectée par un pic distinct.

Dans un tel cas où Ti³⁺ et Ti⁴⁺ ne sont pas résolus, la présence de Ti³⁺ provoque un décalage du maximum qui est lié à la concentration relative des espèces Ti³⁺ [51, 52]. Dans notre cas, le maximum est à 458,1 eV pour TiO₂ non modifié et à 458,2 eV pour TiO₂-F, ces valeurs montrent que le maximum a été légèrement décalé par rapport à la ligne de la référence d'anatase pure (458,6 eV).

Ce faible décalage indique que les lacunes d'oxygène étaient présentes dans les matériaux mais en une faible quantité et que la fluoration n'augmentait pas significativement leur concentration. Il est cependant bien établi que des lacunes d'oxygène et des espèces Ti³⁺ sont présentes, et qu'elles sont la principale origine de l'activité photocatalytique du dioxyde de titane.

L'XPS est considéré comme une technique d'analyse de surface ; son manque de sensibilité à la modification de surface provient probablement de la pénétration trop profonde des rayons X dans les matériaux, de sorte que la contribution du signal provenant des espèces à l'extrême surface était trop faible. Le signal de la ligne Ti 3d à 1 eV est très faible et il est difficile à détecter par XPS. Cette ligne n'a pas été détectée actuellement pour le même manque de sensibilité provenant de la pénétration trop profonde des rayons X. La spectroscopie photoélectronique ultraviolette (UPS) est généralement utilisée pour mesurer le pic Ti 3d dans la région de la bande de valence, car la profondeur de pénétration de la lumière UV est moins profonde que celle des rayons X.

C.I.2.4. Spectres d'adsorption et d'émission.

- *Spectres d'adsorption UV-Visible des photocatalyseurs préparés.*

La figure C.I.9 décrit les spectres d'absorption des photocatalyseurs TiO₂ et TiO₂-F dans la région UV-Visible.

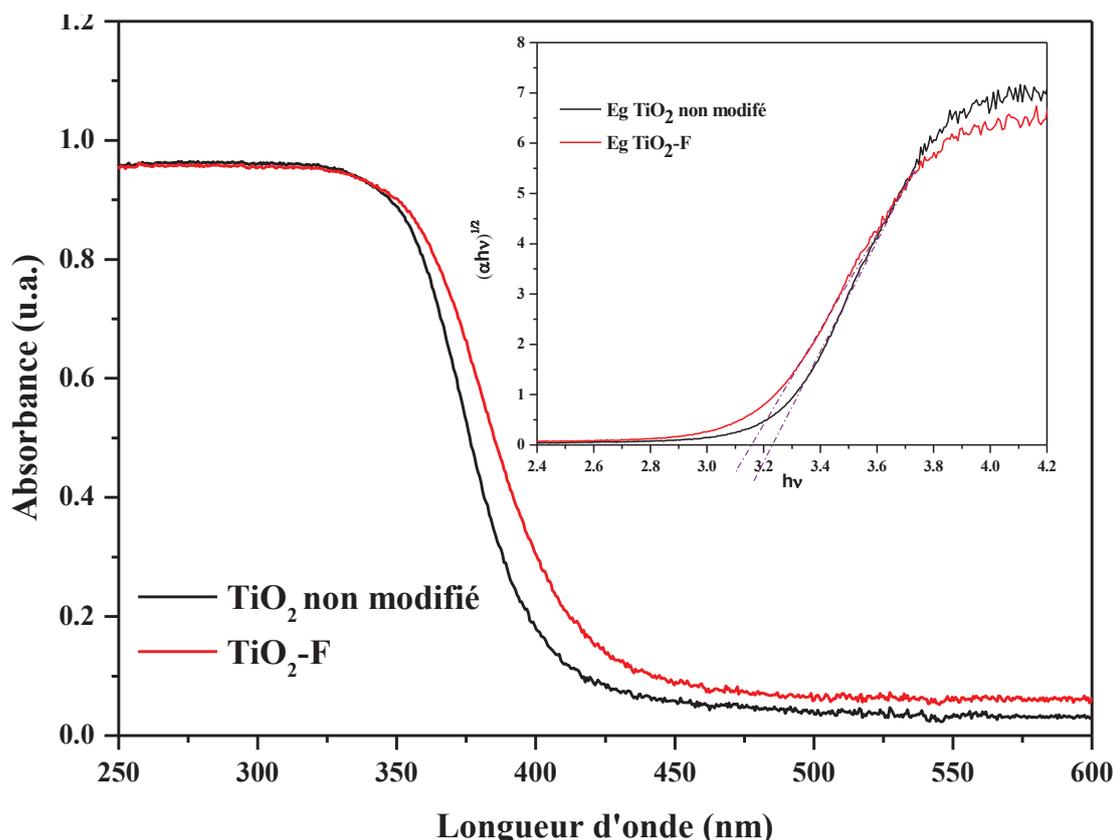


Figure C.I.9. Spectres d'adsorption UV-Visible des photocatalyseurs préparés TiO_2 et $\text{TiO}_2\text{-F}$, l'insert présente le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.

L'analyse de ces spectres montre que la modification de la surface de TiO_2 par fluoruration a conduit à un léger décalage de l'absorption vers la région visible par rapport au TiO_2 non modifié. Un tel décalage a été considéré comme un avantage dans le cadre des applications photocatalytiques. Le TiO_2 anatase est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. Le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie photonique :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad \text{Eq.C.I.4}$$

où l'exposant est $\gamma = 2$ pour une transition indirecte [38]. La fonction de Kubelka-Munk donnée par la réflectance diffuse est la suivante :

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s} \quad \text{Eq.C.I.5}$$

avec α : le coefficient d'absorption, et s : le coefficient de diffusion. La dépendance linéaire de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie d'excitation de la lumière (l'insert de la figure C.I.9) révèle le caractère indirect de la transition.

La valeur de la bande interdite est diminuée à cause de la profondeur de l'énergie des défauts qui piègent les photoélectrons à la surface du matériau. L'extrapolation à l'absorbance nulle de la partie linéaire dans la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (insert de la figure C.I.9) détermine les valeurs des énergies de bande interdite E_g de TiO₂ et de TiO₂-F qui sont respectivement 3,22 et 3,16 eV.

Une bande interdite inférieure pour TiO₂-F indique que les photoélectrons ont été piégés dans des états de surface d'énergie inférieure. Ces pièges à électrons sont généralement des lacunes d'oxygène dans la structure du TiO₂. En plus de l'échange des groupes Ti—OH en groupes Ti—F, la fluoration de la surface de TiO₂ génère des pièges plus profonds pour les photoélectrons. La diminution l'énergie de la bande interdite peut s'expliquer par la forte électronégativité de fluor qui permet de stabiliser les espèces Ti³⁺ (les lacunes d'oxygène) agissant comme des pièges photoélectroniques à la surface de TiO₂ [21, 53].

- ***La photoluminescence des photocatalyseurs préparés.***

Les spectres de photoluminescence de TiO₂ et TiO₂-F ont été enregistrés à différentes températures entre 293 K et 83 K (Figure C.I.10).

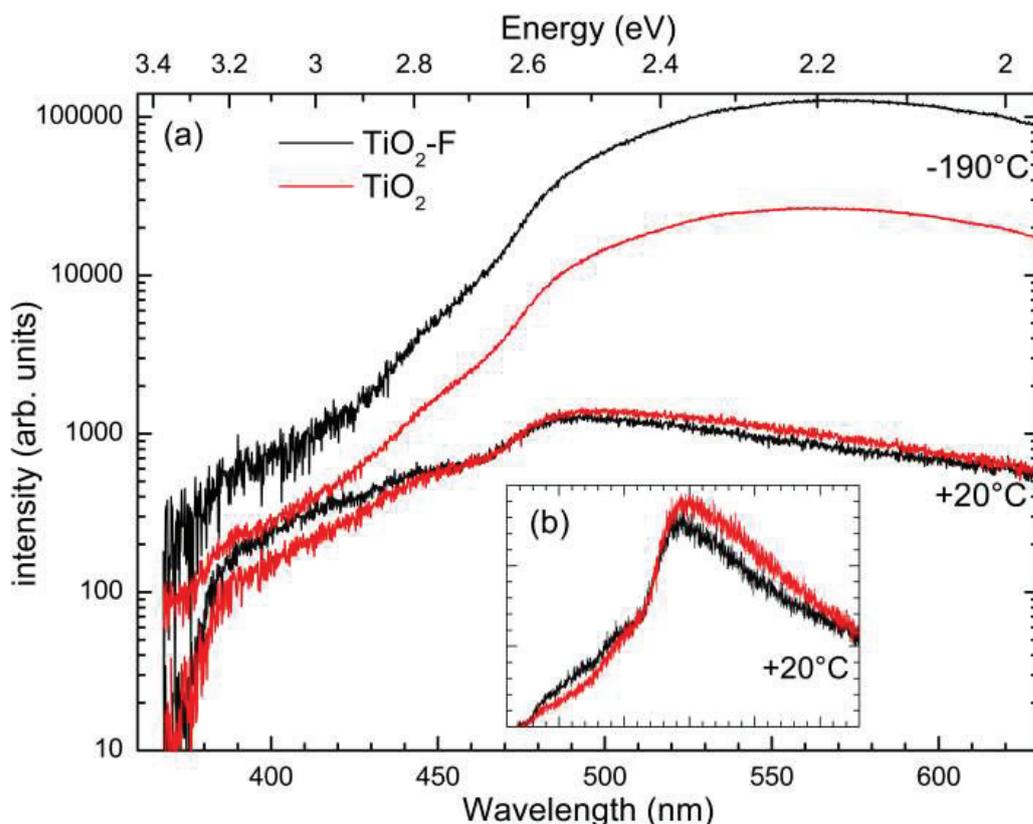


Figure C.I. 10 (a) Spectres de photoluminescence des photocatalyseurs TiO₂ et TiO₂-F à des températures +20°C et -190 °C. (b) Spectres de photoluminescences des photocatalyseurs enregistrés à +20°C en échelle linéaire.

Pour les deux photocatalyseurs, l'émission entre 370 et 400 nm était faible. De ce fait, l'émission des excitons libres n'est pas observée, comme cela était prévu pour un matériau semiconducteur à bande interdite indirecte. La grande partie de la lumière émise était à des longueurs d'onde plus longues correspondant à l'émission à partir de défauts du matériau. Les spectres de photoluminescence des photocatalyseurs étaient presque similaires à température ambiante. Par ailleurs, le rapport entre la plus grande et la plus courte longueur d'onde a été légèrement différent entre les deux échantillons (Figure C.I.10b), soulignant la contribution de plusieurs défauts.

À plus basse température, il a été constaté qu'il y avait des différences dans les spectres d'émission entre les deux photocatalyseurs. À basse température, l'effet de la désactivation des vibrations a entraîné la diminution de la désexcitation non radiative en exalte donc la désexcitation radiative. L'émission de TiO₂-F est plus forte à des longueurs d'onde grandes provenant de la désexcitation radiative des électrons piégés. De ce fait, ces observations indiquent qu'une plus grande densité de pièges d'électrons émettant de la lumière a été détectée dans le photocatalyseur TiO₂-F par rapport au TiO₂ non modifié. Cependant, la

nature exacte de ces défauts dans la bande interdite ne peut pas être évaluée à partir des spectres de photoluminescence. Par ailleurs, la densité de défauts produisant la désexcitation par voie non radiative ne peut être évaluée à partir de ces expériences.

C.I.3. Activité photocatalytique des catalyseurs préparés

Dans ce travail de recherche, Degussa P25 a été utilisé comme un photocatalyseur de référence afin d'avoir une étude comparative sur l'efficacité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés TiO₂ et TiO₂-F. La figure C.I.11 présente les cinétiques de la photodégradation du 1-MN en présence de TiO₂, TiO₂-F et P25 sous irradiation UV émise à partir d'une lampe LLP.

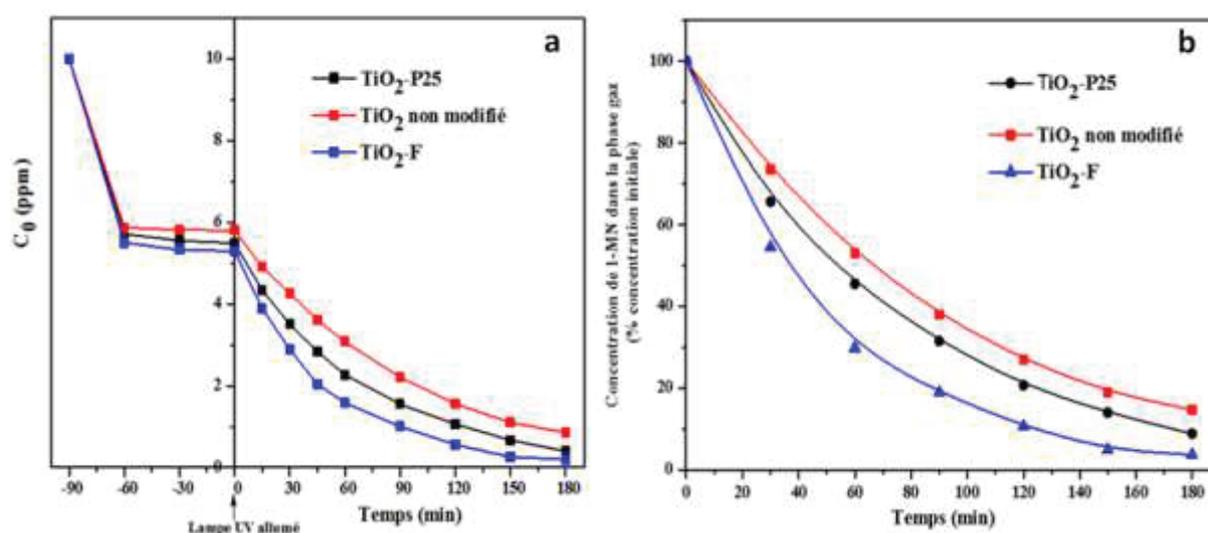


Figure C.I.11. Cinétique de dégradation de 1-MN en présence des photocatalyseurs TiO₂ non modifié, TiO₂-F et P25 sous irradiation UV. (a) Concentration de 1-MN analysée par HPLC et (b) Concentration de 1-MN dans la phase gaz mesurée par le nez électronique.

Initialement, une étude d'adsorption de 1-MN à la surface des différents photocatalyseurs a été réalisée. Le 1-MN a été maintenu sous agitation mécanique pendant 90 min dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. L'adsorption de 1-MN a été prouvée par une diminution de la concentration de 1-MN dans la phase liquide. Cette diminution peut être évaluée à partir de la figure C.I.11a entre -90 et -60 min selon l'échelle de temps de la figure. Une fois l'équilibre atteint, la lampe est allumée et la dégradation photocatalytique de 1-MN adsorbé a lieu.

Dans l'ensemble des expériences réalisées, une diminution de la concentration de 1-MN dans la solution a été enregistrée en présence des différents photocatalyseurs irradiés ; ceci correspond à la quantité de 1-MN photodégradée.

Effet de la modification de la surface de TiO₂ par fluoration sur la dégradation photocatalytique de 1-Méthyl-naphthalène

La dégradation de 1-MN a été évaluée par deux techniques d'analyse. La mesure de la concentration de 1-MN dans la phase liquide a été effectuée en utilisant une analyse par HPLC (Figure C.I.11a) et dans la phase gazeuse à partir de mesures par le nez électronique (Figure C.I.11ab). Du point de vue la reproductibilité, les mesures des concentrations de 1-MN effectuées par les deux méthodes ont abouti à des résultats très comparables.

Les résultats de la dégradation photocatalytique de 1-MN sous irradiation UV montrent que la cinétique de la dégradation de 1-MN en présence de TiO₂-F était plus rapide qu'en présence de TiO₂ non modifié ou bien de P25. Plus précisément, elle était presque deux fois plus rapide en présence de TiO₂-F qu'avec TiO₂ non modifié.

La fluoration de la surface de TiO₂ entraîne une réduction de la densité superficielle des groupes hydroxyles. Par conséquent, elle devrait réduire la production de radicaux OH[•]. Cependant, les présents résultats montrent une amélioration importante de l'activité photocatalytique de TiO₂ après la fluoration de sa surface.

Généralement, l'efficacité du procédé photocatalytique dépend de facteurs cruciaux tels que la dispersion du photocatalyseur, l'efficacité d'adsorption, la capacité d'absorption de la lumière et la durée de vie des sites photocatalytiques.

En raison de la forte électronégativité du fluor, le photocatalyseur TiO₂-F a une bonne affinité pour les molécules d'eau [24, 25, 54, 55]. Par conséquent, la quantité d'eau adsorbée devrait être beaucoup plus élevée que celle adsorbée par le photocatalyseur TiO₂ non modifié et P25. Cette bonne affinité permet au photocatalyseur TiO₂-F de produire des quantités de radicaux OH[•] plus élevées par rapport aux autres photocatalyseurs ce qui constitue un facteur important contribuant à l'amélioration de l'activité photocatalytique. Pour confirmer cette idée, Ryu et al. [12] ont récemment déterminé les principales espèces réactives d'oxygène (ROS) générées à partir d'une réaction photocatalytique en présence de TiO₂-F. Notamment, ils ont comparé la production des espèces réactives d'oxygène en présence de TiO₂ et de TiO₂-F respectivement. Ils ont montré que la génération des radicaux hydroxyles OH[•] détectés par la mesure de l'intensité d'émission de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine (produite par oxydation de la coumarine par OH[•]) a été renforcée en présence de TiO₂-F.

D'autre part, la dispersion des nanoparticules de TiO₂-F dans la solution aqueuse de 1-MN était meilleure [55], ce qui a conduit à une meilleure surface de contact avec les molécules de 1-MN dans le milieu réactionnel.

L'analyse par spectroscopie UV-Vis/DRS a montré que le TiO₂-F a une énergie de bande interdite inférieure à celles de TiO₂ non modifié et P25. Cette énergie inférieure provient de la formation des pièges photoélectroniques lors de la fluoration, ce qui conduit souvent à la stabilisation des espèces photo-excitées et une meilleure séparation des paires électron-trou (e⁻/h⁺). Par conséquent, la photo-production de trous a été probablement améliorée par la fluoration. Une durée de vie plus longue des trous améliore certainement l'efficacité catalytique du photocatalyseur.

De ce fait, la génération de pièges à électrons constitués de défauts [56] tels que des lacunes d'oxygène à la surface ou dans le volume du matériau [57] constitue une technique parfaitement judicieuse pour améliorer l'efficacité photocatalytique des catalyseurs.

C.I.4. Conclusion du chapitre.

Les nanoparticules de TiO₂ anatase ont été synthétisées par la méthode sol-gel. La fluoration de la surface de TiO₂ a été réalisée à partir d'une solution de NaF à pH = 3.2.

La fluoration de la surface de TiO₂ n'a pas entraîné de modifications de ses propriétés structurales et morphologiques. Cependant, cette fluoration a apporté des changements importants dans les propriétés optiques de TiO₂. La photodégradation de 1-MN a été améliorée en présence de TiO₂-F par rapport aux photocatalyseurs TiO₂ et P25. Cette amélioration a été attribuée aux effets synergiques provenant de la bonne affinité de la surface de TiO₂-F pour les molécules d'eau conduisant à une meilleure dispersion et de la meilleure séparation des paires e⁻/h⁺, par rapport au TiO₂ non fluoré.

À la lumière des résultats obtenus, l'utilisation du photocatalyseur TiO₂-F présente une solution prometteuse par rapport au TiO₂ pour la dégradation photocatalytique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau.

Le travail de recherche effectué au long de ce chapitre a donné lieu à la rédaction d'un article intitulé « *Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of 1-methylnaphthalene* »

Références du chapitre.

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 69-96.
- [2] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1997, 108, 1-35.
- [3] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.*, 2000, 1, 1-21.
- [4] P. Evans and D.W. Sheel, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201, 9319-9324.
- [5] W.-T. Moon, K.-S. Lee, Y.-K. Jun, H.-S. Kim, S.-H. Hong, *Sensors Actuators B*, 2006, 115, 123-127.
- [6] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *J. Mater. Res.*, 1995, 10, 2842-2848.
- [7] R. Fretwell, P. Douglas, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 143, 229-240.
- [8] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S.N. Rao, D. Fitzmaurice, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1999, 57, 107-125.
- [9] V.P.S. Perera, P.V.V. Jayaweera, P.K.D.D.P. Pitigala, P.K.M.B. Andaranayake, G. Hastings, A.G.U. Perera and K. Tennakone, *Synth. Metals*, 2004, 143, 283-287.
- [10] P. Pichat, ed., *Photocatalysis and Water Purification. From Fundamentals to Recent Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [11] A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Catalysts*, 2013, 3, 189-218.
- [12] J. Ryu, W. Kim, J. Kim, J. Ju, *Catal. Today*, 2017, 282, 24-30.
- [13] S. Kim, M. Kim, S.-H. Hwang, S.K. Lim, *Appl. Catal. B*, 2012, 123-124, 391-397.
- [14] H. Sheng, Q. Li, W. Ma, H. Ji, C. Chen, J. Zhao, *Appl. Catal. B*, 2013, 138-139, 212-218.
- [15] J.A. Anderson, *Catal. Today*, 2012, 181, 171-176.
- [16] P. Panagiotopoulou, E.E. Karamerou, D.I. Kondarides, *Catal. Today*, 2013, 209, 91-98.
- [17] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, 2000, 16, 2632-2641.
- [18] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, D. Vione, E. Pelizzetti, *Langmuir*, 2000, 16, 8964-8972.
- [19] H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 4086-4093.
- [20] J.S. Park, W. Choi, *Langmuir*, 2004, 20, 11523-11527.
- [21] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, *Langmuir*, 2008, 24, 7338-7345.
- [22] M.S. Vohra, S. Kim, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2003, 160, 55-60.

- [23] M. Mrowetz and E. Selli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 1100-1102.
- [24] Y. Chen, F. Chen, J. Zhang, *Appl. Surface Sci.*, 2009, 255, 6290-6296.
- [25] J.-H. Kim, F. Nishimura, S. Yonezawa, M. Takashima, *J. Fluorine Chem.*, 2012, 144, 165-170.
- [26] E.B Nilsen, R.J. Rosenbauer, C.C. Fuller, B.J. Jaffe, *Chemosphere*, 2015, 119, 961-970.
- [27] Y.-L. Feng, J.P. Nandy, Y. Hou, F. Breton, B. Lau, J. Zhang, J. Zhu, *J. Environ. Protection*, 2012, 3, 1519-1531.
- [28] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, *Desalination*, 2011, 278, 10-17.
- [29] M. Herrmann, U. Kaluza, H. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1970, 372, 308-313.
- [30] R. Mueller, H.K. Kammler, K. Wegner, S.E. Pratsinis, *Langmuir*, 2003, 19, 160-165.
- [31] A. Torrents and A.T. Stone, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 1060-1067.
- [32] D. Vasudevan, A.T. Stone, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 1604-1613.
- [33] J.M. Kim, S.M. Chang, S.M. Kong, K.-S. Kim, J. Kim, W.-S. Kim, *Ceram. Int.*, 2009, 35, 1015-1019.
- [34] M. Sabzi, S.M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr, M. Atai, *Prog. Org. Coat*, 2009, 65, 222-228.
- [35] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, A. Rozicka, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2013, 420, 64-73.
- [36] M. Kosmulski, *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press, Boca Raton FLA, *Surfactant Science Series 145*, 2009, pp. 445-502.
- [37] K. Bourikas, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Langmuir*, 2001, 17, 749-756.
- [38] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. 2nd ed, Oxford University Press, 2010.
- [39] T. Yamaki, T. Sumita and S. Yamamoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, 21, 33-35.
- [40] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, N.K. Labhsetwar, *J. Fluorine Chem.*, 2005, 126, 69-77.
- [41] D. Huang, S. Liao, S. Quan, L. Liu, Z. He, J. Wan, W. Zhou, *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 8193-8202.
- [42] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, *Langmuir*, 2008, 24, 7338-7345.
- [43] Y.-T. Sul, *Int. J. Nanomedicine*, 2010, 5, 87-100.
- [44] D. Li, H. Haneda, N.K. Labhsetwar, S. Hishita, N. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 401, 579-584.

- [45] G. Liu, H.G. Yang, X. Wang, L. Cheng, H. Lu, L. Wang, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 21784-21788.
- [46] F. Guillemot, M.C. Porté, C. Labrugère and Ch. Baquey, J. Colloid Interface Sci., 2002, 255, 75-78.
- [47] C.M. Greenlief, J.M. White, C.S. Ko, R.J. Gorte, J. Phys. Chem., 1985, 89, 5025-5028.
- [48] G. Liu, W. Jaegermann, J. He, V. Sundström, L. Sun, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 5814-5819.
- [49] K. Mitsuhashi, H. Okumura, A. Visikovskiy, M. Takizawa, Y. Kido, J. Chem. Phys., 2012, 136, 124707.
- [50] C.N.R. Rao, D.D. Sarma, S. Vasudevan and M.S. Hedge, Proc. R. Soc. London, 1979, 367, 239-252.
- [51] A. Turković, D. Šokčević, Appl. Surface Sci., 1993, 68, 477-479.
- [52] M.Z. Atashbar, H.T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, R. Lamb, Thin Solid Films, 1998, 326, 238-244.
- [53] Y. Wang, H. Zhang, P. Liu, T. Sun, Y. Li, H. Yang, X. Yao, H. Zhao, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 12948-12953.
- [54] L.G. Devi, P.M. Nithya, C. Abraham, R. Kavitha, Mater. Today Commun., 2017, 10, 1-13.
- [55] J.-H. Kim, S. Yonezawa, M. Takashima, in Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds, ed. H. Groult, F.R. Leroux, A. Tressaud, Elsevier, Amsterdam, 2017, Chap. 24, pp. 697-717.
- [56] J. Nowotny, M.A. Alim, T. Bak, M.A. Idris, M. Ionescu, K. Prince, M.Z. Sahdan, K. Sopian, M.A. Mat Teridi, W. Sigmund, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 8424-8442.
- [57] W. Fang, L. Khrouz, Y. Zhou, B. Shen, C. Dong, M. Xing, S. Mishra, S. Daniele, J. Zhang, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 13875-13881.

Chapitre C.II : Émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ et TiO₂-F.

C.II.1. Introduction

Depuis la découverte de Pickering en 1907 [1], le développement des émulsions a connu un regain d'intérêt dans plusieurs secteurs industriels. Actuellement, et grâce à un progrès dans le domaine de la synthèse et la caractérisation des particules solides, la stabilisation des émulsions en utilisant des particules solides fines comme des agents stabilisants est proposée dans plusieurs projets scientifiques.

Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur les types de particules solides utilisés pour la stabilisation des émulsions ; les particules à base de silice [2-8], les oxydes métalliques [9-12], les particules minérales à base d'argile [13-16], les métaux nobles [17] et les particules de polymères [18-21]...etc.

Grâce à ces études, il a été constaté que l'efficacité des particules solides à stabiliser des émulsions dépend de plusieurs facteurs. Généralement, la nature de la surface des particules solides, plus précisément, le caractère hydrophile/hydrophobe présente l'un des plus importants facteurs influençant sur la stabilité des émulsions de Pickering. Les travaux de recherche menés par Finkle et al. [22] ont prouvé que la stabilité et le type d'émulsion dépendent du mouillage partiel des particules par rapport à l'eau et la phase huileuse. Ils ont montré qu'une poudre doit être mouillée par les deux liquides pour pouvoir former un film interfacial stable, et que le liquide le plus mouillant formera la phase continue. À l'origine, il a été constaté que les particules hydrophiles comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium et la silice peuvent stabiliser des émulsions de type huile-dans-eau (H/E), alors que les particules hydrophobes comme le polystyrène peuvent stabiliser des émulsions de type eau-dans-huile (E/H). Plus tard, il a été souligné que les émulsions de stabilité appréciable ne se forment que lorsqu'on a un mouillage partiel défini par un angle de contact proche de 90° [23].

De ce cadre, plusieurs méthodes d'optimisation de la mouillabilité des particules ont été développées. La modification *in situ*, par l'utilisation de tensioactifs, l'ajustement du pH et l'ajout d'un électrolyte, sont souvent les techniques les plus utilisées [24-27]. À titre d'exemple, Akartuna et al. [28] ont ajouté des acides carboxyliques à chaîne courte pour modifier la surface de l'alumine et ils ont noté que la stabilité des émulsions H/E dépend de la concentration d'acide carboxylique. La modification de surface des particules solides par des

réactions chimiques constitue un autre moyen de changer la mouillabilité. Binks et al. [29, 30] ont modifié des particules de silice hydrophiles par le précurseur (CH₃)₂SiCl₂, produisant une série de particules d'hydrophobicité croissante attribuée à une diminution du pourcentage relatif des groupes silanol (Si-OH) sur leur surface. Encore, He et al. ont modifié des sphères de polystyrène par des réactions de sulfonation dans l'objectif d'avoir un équilibre hydrophile/hydrophobe à leur surface [31].

Récemment, l'utilisation des nanoparticules de TiO₂ comme des stabilisants pour les émulsions de Pickering a suscité un grand intérêt. Ces particules peuvent conduire à diverses applications grâce à leurs activité photocatalytique, leur absorption de la lumière UV et leurs bonnes propriétés mécaniques. L'application la plus importante d'émulsions à base de dioxyde de titane est dans le domaine cosmétique [32, 33]. En 2009, Song et al. [34] ont utilisé pour la première fois les nanoparticules de dioxyde de titane pour l'amorçage de la polymérisation du styrène en éclairant les émulsions par la lumière UV. Pugh a étudié aussi la stabilisation des mousses par des nanoparticules de TiO₂ anatase [35].

Dans ce chapitre, les photocatalyseurs préparés précédemment (TiO₂ et TiO₂-F) seront développés comme des agents émulsifiants pour stabiliser une série d'émulsions avec différentes natures d'huile. L'aptitude de ces catalyseurs à stabiliser les émulsions sera étudiée en corrélation avec l'hydrophobicité de surface, la concentration et l'état de dispersion des particules. Des études physicochimiques seront mises en œuvre afin d'interpréter les effets des différents paramètres sur la stabilité des émulsions de Pickering préparées.

C.II.2. Étude physico-chimique des émulsions de Pickering

C.II.2.1. Formulation des émulsions.

Le procédé de formulation des émulsions de Pickering est considéré comme un paramètre de fonctionnement indispensable, qui peut influencer leur stabilité ainsi que la taille des gouttelettes.

Dans l'objectif de développer des émulsions ayant des zones de contact très élevées entre le polluant organique et les particules solides, la formulation des émulsions a été effectuée en deux étapes. Premièrement, les catalyseurs (TiO₂ ou TiO₂-F) ont été dispersés dans l'eau afin de permettre la désagrégation maximale des particules. Ensuite, selon la nature d'huile, une série d'émulsions a été formulée en dispersant une fraction d'huile dans la solution aqueuse contenant les particules solides dans les mêmes conditions expérimentales.

Le TiO₂ a été synthétisé sous la forme de nanoparticules de diamètre moyen égal à 14 nm. Ces nanoparticules sont agrégées sous la forme d'agrégats de particules de diamètre variant entre 600 nm et 2 µm.

Initialement, une étude comparative entre deux méthodes de dispersion des particules dans l'eau a été effectuée. La première méthode consiste à une dispersion dans l'eau à l'aide d'un homogénéiseur de type Ultra-Turrax et la deuxième avec un disperseur à ultrasons.

Les résultats obtenus montrent que la dispersion par sonication pendant 3 minutes et celle par Ultra-Turrax pendant 5 minutes ont donné les mêmes distributions de taille des suspensions de TiO₂ et TiO₂-F. Les agrégats obtenus sont à l'ordre de 300 nm de diamètre, quel que soit la quantité de photocatalyseur utilisée (Figure C.II.1a). Une valeur similaire a été obtenue à partir des observations par microscopie optique (Figure C.II.1b).

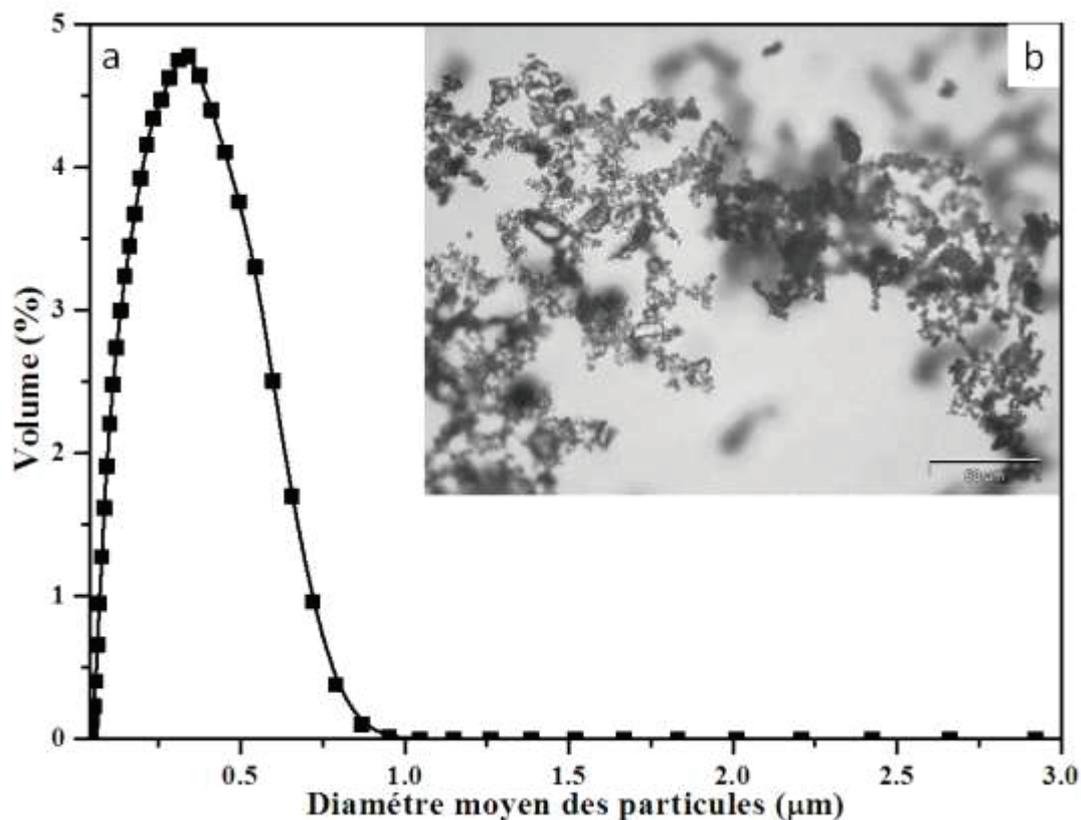


Figure C.II.1. (a) Distribution de tailles et (b) image optique en transmission de TiO₂ dispersé dans l'eau par l'homogénéiseur Ultra-Turrax pendant 5 minutes.

La prolongation de la durée de dispersion par les deux méthodes n'a pas entraîné de diminution supplémentaire de la taille des agrégats de nanoparticules. Cela peut être dû au fait que les particules élémentaires sont collées entre elles de façon irréversible durant leur synthèse, plus précisément pendant la calcination des échantillons dans un four à moufle à 400°C.

Les résultats préliminaires de la formulation des émulsions stabilisées par TiO₂ et TiO₂-F permettent d'identifier par une simple observation visuelle les émulsions réussies par rapport à celles qui sont en échec (Figures C.II.2a et b). Concernant les émulsions en échec, une libération d'huile a été observée suivie d'une séparation rapide de phase huileuse. Dans ce cas, les particules solides sont incapables d'assurer la stabilité des gouttelettes d'huile. Généralement, l'échec de stabilité des émulsions correspond à une démixtion totale.



Figure C.II.2. Photographies des émulsions d'une série d'huiles (20%) stabilisées par 1% de TiO₂ (a) et TiO₂-F(b), respectivement.

La figure C.II.2.a montré que les nanoparticules de TiO₂ ont réussi à stabiliser plusieurs huiles ; 1-méthyl-naphtalène, toluène et l'huile minérale. Ces résultats peuvent être considérés comme de nouvelles performances dans les applications des émulsions de Pickering puisque à notre connaissance, seuls les semi-conducteurs à surface modifiée ont été utilisés jusqu'à présent comme stabilisants.

L'énergie de surface de TiO₂ anatase est généralement supérieure à 0,44 J·m⁻² quelle que soit la face cristalline de TiO₂ utilisée. De ce fait, cette énergie de surface élevée offre probablement à TiO₂ un grand pouvoir d'attraction envers différents liquides.

Concernant le TiO₂-F, la figure C.II.2b montre que ce dernier a réussi à stabiliser une large gamme d'huiles par rapport à TiO₂ ; le nitrobenzène, 1-méthyl-naphtalène, le toluène, huile

tournesol et le triglycéride à chaînes moyennes. Cette amélioration dans l'aptitude de stabilisation des différentes huiles résulte de la modification de la surface de TiO₂ par fluoration. Cette modification entraîne un équilibre hydrophile/hydrophobe à la surface des particules. Généralement, les échecs ou les réussites de la formulation des émulsions dépendent de la nature d'huile utilisée et aussi de la nature d'émulsifiant (TiO₂ ou TiO₂-F).

Dans le cadre des émulsions réalisées, il a été constaté que celles formulées avec succès avaient des stabilités variables. Elles peuvent être stables ou présentent un phénomène de crémage (toluène) ou bien sédimentation (1-méthyl-naphthalène). Ces deux phénomènes de déstabilisation par l'effet de la gravité sont réversibles ; une simple agitation permet d'homogénéiser de nouveau le système. Le tableau C.II.1 dresse un constat plus précis des essais primaires et rend compte de la taille des gouttelettes et de la stabilité des émulsions.

Tableau C.II.1. Stabilité et tailles des gouttelettes des émulsions formulées à partir d'une série d'huiles (20%) stabilisées par 1% de TiO₂ (a) et TiO₂-F (b), respectivement.

Huile (20%)	TiO ₂ (1%)			TiO ₂ -F (1%)		
	Stabilité des émulsions	Taille moyenne des gouttes à t = 0 (µm)	Taille moyenne des gouttes à t = 2 mois (µm)	Stabilité des émulsions	Taille moyenne des gouttes à t = 0 (µm)	Taille moyenne des gouttes à t = 2 mois (µm)
Nitrobenzène	Démixtion complète	-----		Sédimentation	94,3	95,6
Toluène	Crémage	84,8	86,3	Crémage	63,4	64,2
1-MN	Sédimentation	112,4	100,3	Sédimentation	83,4	84,9
Huile minérale	Crémage	125,3	126,0	Démixtion complète	-----	
Huile de tournesol	Démixtion complète	-----		Crémage	136,3	138,6
Triglycéride à chaînes moyennes	Démixtion complète	-----		Crémage	109,4	109,7

Ce tableau montre que la taille moyenne des gouttelettes varie entre 60 et 140 µm selon la nature de l'huile et de l'émulsifiant. Il est important de mentionner que globalement, aucune séparation de phases ni changement des tailles moyennes des gouttelettes des émulsions n'ont été observés pendant 2 mois de stockage.

Par ailleurs, ce tableau montre que la taille moyenne des gouttelettes stabilisées par TiO₂-F est souvent inférieure à celle des gouttelettes stabilisées par TiO₂. Étant donné qu'une grande surface de contact entre l'huile et les particules solides permet de réduire les tailles des gouttelettes des émulsions, le TiO₂-F semble plus efficace pour stabiliser des émulsions que le TiO₂ dans les mêmes conditions expérimentales.

Généralement, la nature de l'huile a un effet sur la stabilité des émulsions et sur la taille moyenne des gouttelettes. Pour cette raison, une relation entre les propriétés des huiles et la stabilité des émulsions a été recherchée en étudiant la polarité des huiles utilisées et en les reliant dans un premier temps à la réussite ou à l'échec de l'émulsion, puis à la stabilité des émulsions réussies. Après cette étude, nous avons constaté que les polarités des huiles utilisées n'offrent aucune indication sur les huiles à sélectionner pour réaliser des émulsions efficaces. Plus spécifiquement, le 1-méthylnaphtalène apolaire s'émulsionne de la même manière que le toluène peu polaire. La stabilité des émulsions réalisées n'est donc pas corrélée avec la polarité des huiles, ou tout au moins la polarité des huiles n'est ni un critère nécessaire, ni suffisant pour la prédire la réussite d'une émulsion. La liste des huiles à tester est infinie, l'observation de six huiles ne semble pas pouvoir permettre une conclusion empirique.

C.II.2.2. Adsorption des particules à l'interface huile/eau.

La stabilisation des émulsions de Pickering repose généralement sur le principe que les particules solides s'adsorbent à l'interface en forment un film interfacial rigide contre les phénomènes de déstabilisation.

La figure C.II.3 présente des observations par microscope optique des émulsions stabilisées par les différents catalyseurs : (a) 1-Méthylnaphtalène/eau stabilisée par TiO₂, (b) Toluène/eau stabilisée par TiO₂, (c) 1-Méthylnaphtalène/eau stabilisée par TiO₂-F, (d) Toluène/eau stabilisée par TiO₂-F, (e) Triglycérade à chaînes moyennes/eau stabilisée par TiO₂-F et (f) nitrobenzène/eau stabilisée par TiO₂-F.

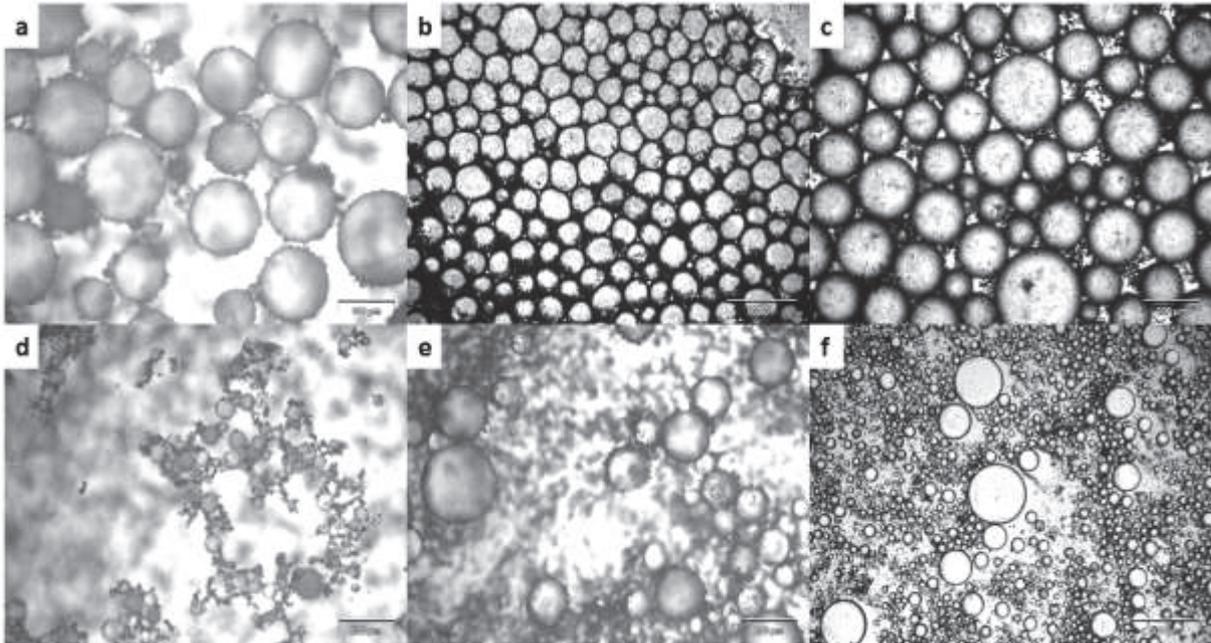


Figure C.II.3. Images optiques en transmission des émulsions stabilisées par les différents catalyseurs (a) 1-Méthylnaphtalène /eau stabilisée par TiO₂, (b) Toluène/eau stabilisée par TiO₂, (c) 1-Méthylnaphtalène/eau stabilisée par TiO₂-F, (d) Toluène/eau stabilisée par TiO₂-F, (e) Triglycérade à chaînes moyennes/eau stabilisée par TiO₂-F et (f) Nitrobenzène/eau stabilisée par TiO₂-F.

D'après ces images, on constate que les gouttelettes d'huiles sont bien dispersées dans la phase continue et que les particules solides des catalyseurs sont fortement adsorbées à l'interface huile-eau. L'énergie nécessaire pour déplacer des particules solides adsorbées à l'interface huile/eau vers une des phases volumiques est donnée par l'équation suivante [45, 46]:

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{he} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad \text{Eq.C.II.1}$$

Il est établi que quelle que soit la valeur de l'angle de contact, cette énergie est supérieure à $10 kT$. Donc, l'adsorption d'une particule solide à l'interface huile-eau est considérée comme irréversible. Pour cette raison, si les émulsions de Pickering sont stables après la formulation, elles restent stables au cours du temps.

Ces observations montrent aussi que les particules adsorbées à l'interface peuvent s'organiser selon plusieurs configurations. Elles s'arrangent sous forme de monocouche, multicouche ou pontées à l'interface (Figures C.II.3a, b et c, respectivement). Les figures C.II.3.d et C.II.3.e montrent que les particules s'organisent dans la phase continue en formant un réseau tridimensionnel dense.

Généralement, l'arrangement des particules à l'interface huile/eau dépend de leur potentiel de recouvrement. Les particules peuvent recouvrir l'interface de différentes manières : partiellement, intégralement, ou bien en multicouches. Le terme « taux de couverture » est

défini pour caractériser ce phénomène. À partir de simples considérations géométriques, si toutes les particules sont adsorbées à l'interface, le taux de couverture C est déterminé selon l'équation suivante [36, 37] :

$$C = \frac{m_p D}{4 \rho_p d_p V_d} \quad \text{Eq.C.II.2}$$

où m_p est la masse des particules, D est le diamètre de la gouttelette d'émulsion, ρ_p est la densité des particules, d_p est le diamètre moyen des particules et V_d est le volume de la phase dispersée.

Ces deux phénomènes dépendent de la compétition entre les différentes forces attractives et répulsives. Ces dernières dépendent des interactions électrostatiques, capillaires ou de van der Waals. La figure C.II.3.f permet de comprendre qu'en général, pour la même émulsion, différentes tailles de gouttelettes sont visibles et le diamètre peut varier du simple au quadruple. Il semble important de préciser ici que la granulométrie donne une tendance générale de la taille moyenne d'une gouttelette au sein de l'échantillon.

C.II.2.3. Mesure de l'angle de contact.

La stabilité et les caractéristiques physico-chimiques des émulsions de Pickering sont principalement reliées au mouillage partiel des particules adsorbées.

Généralement, l'étude de la mouillabilité tient compte du comportement des liquides à la surface des substrats solides. Lorsqu'une goutte liquide se dépose sur une surface plane et homogène de particules solides, elle adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent à l'interface liquide/solide.

En pratique, le mouillage partiel décrit le positionnement des particules à l'interface huile-eau. De ce fait, la mesure des angles de contact θ entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la particule solide nous permet de quantifier et décrire ce phénomène. D'un point de vue thermodynamique, l'angle de contact est relié à l'équilibre entre les énergies libres de surface aux interfaces particule-eau, particule-huile et huile-eau [38]. La valeur d'angle de contact est calculée à partir de la loi de Young en fonction des énergies interfaciales selon l'équation suivante [39] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{ps/h} - \gamma_{ps/e}}{\gamma_{he}} \quad \text{Eq.C.II.3}$$

où θ est l'angle de contact entre huile-eau-solide défini dans la phase aqueuse. $\gamma_{ps/h}$, $\gamma_{ps/e}$ et $\gamma_{h/e}$ représentent les énergies de surface entre la particule solide et l'huile, la particule solide et l'eau, l'huile et l'eau, respectivement. Généralement, l'angle de contact renseigne sur les propriétés de surface des particules et permet de prédire le sens des émulsions (H/E ou bien E/H). Un angle de contact défini dans la phase aqueuse ($\theta < 90^\circ$) favorise les émulsions H/E et la majeure partie de chaque particule est immergée dans la phase aqueuse. Un angle de contact élevé dans la phase aqueuse ($\theta > 90^\circ$) signifie un meilleur mouillage par l'huile que par l'eau et donne la préférence aux émulsions E/H. Une stabilité optimale des émulsions de Pickering est assurée lorsque l'angle de contact est proche de 90° .

Comme il a été déjà décrit dans la partie expérimentale, les mesures de l'angle de contact dans cette étude ont été réalisées par des observations optiques des gouttes déposées sur la surface solide. Ces mesures nécessitent la préparation de pastilles des particules solides avec des surfaces planes et lisses, ou au moins des surfaces de faible rugosité observables au microscope optique. La figure C.II.4 représente une image d'une goutte de nitrobenzène déposée sur la surface de TiO₂-F immergée dans l'eau.

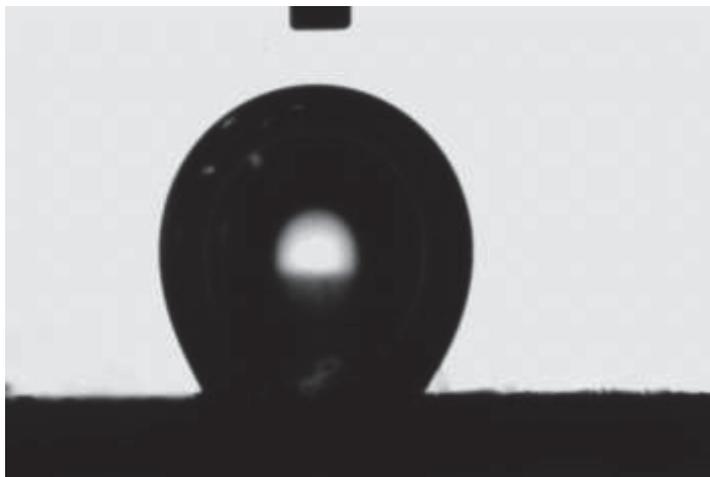


Figure C.II.4. Image vidéo d'une goutte de nitrobenzène déposée sur la surface de TiO₂-F immergée dans l'eau.

Les résultats de détermination de l'angle de contact montrent que les comportements des gouttes d'huiles à la surface des pastilles diffèrent selon la nature d'huile et d'émulsifiant. Les gouttes peuvent ne pas adhérer à la surface des pastilles ou bien s'étaler totalement sur la pastille. Ces deux cas correspondent généralement aux émulsions qui sont en échec de préparation. Le troisième cas décrit un mouillage partiel des gouttes à la surface.

Les résultats des mesures des angles de contact pour les différentes huiles sont rapportés dans le tableau C.II.2.

Tableau C.II.2. Mesures des angles de contact pour les différentes huiles utilisées.

Huile	Angle de contact (°)	
	TiO ₂	TiO ₂ -F
Nitrobenzène	-----	76
Toluène	65,2	80,3
1-Méthylnaphtalène	66,4	102
Huile minérale	53,3	
Huile de tournesol	-----	118,2
Triglycéride à chaînes moyennes	-----	129,7

Ces mesures montrent que les angles de contact mesurés à la surface de TiO₂-F sont plus proches de 90° en comparaison avec les angles mesurés à la surface de TiO₂.

Ils confirment que l'équilibre hydrophile/hydrophobe attribué à la surface de TiO₂-F améliore de façon significative la formulation des émulsions et leur stabilité. Finalement, on peut conclure que dans le cadre des émulsions réalisées, une stabilité élevée est obtenue lorsqu'on a un mouillage partiel avec un angle de contact entre 60° et 130°.

C.II.2.4. Influence de la salinité sur la taille des gouttes.

Généralement, la pollution des eaux par les hydrocarbures se retrouve essentiellement dans les océans et les mers. Toujours dans la perspective d'améliorer la stabilité des émulsions de Pickering, mais aussi dans l'objectif d'imiter les conditions « naturelles » (eau de mer, eaux dures), du CaCl₂ a été ajouté lors de la dispersion des catalyseurs dans l'eau. L'influence de la concentration introduite sur la taille des gouttes des émulsions a été suivie.

Dans cette étude, l'ajout de CaCl₂ a été réalisé dans l'émulsion nitrobenzène/eau stabilisée par TiO₂-F avec une fraction massique H/E 20/80. Les résultats de ces expériences sont rapportés sur la figure C.II.5.

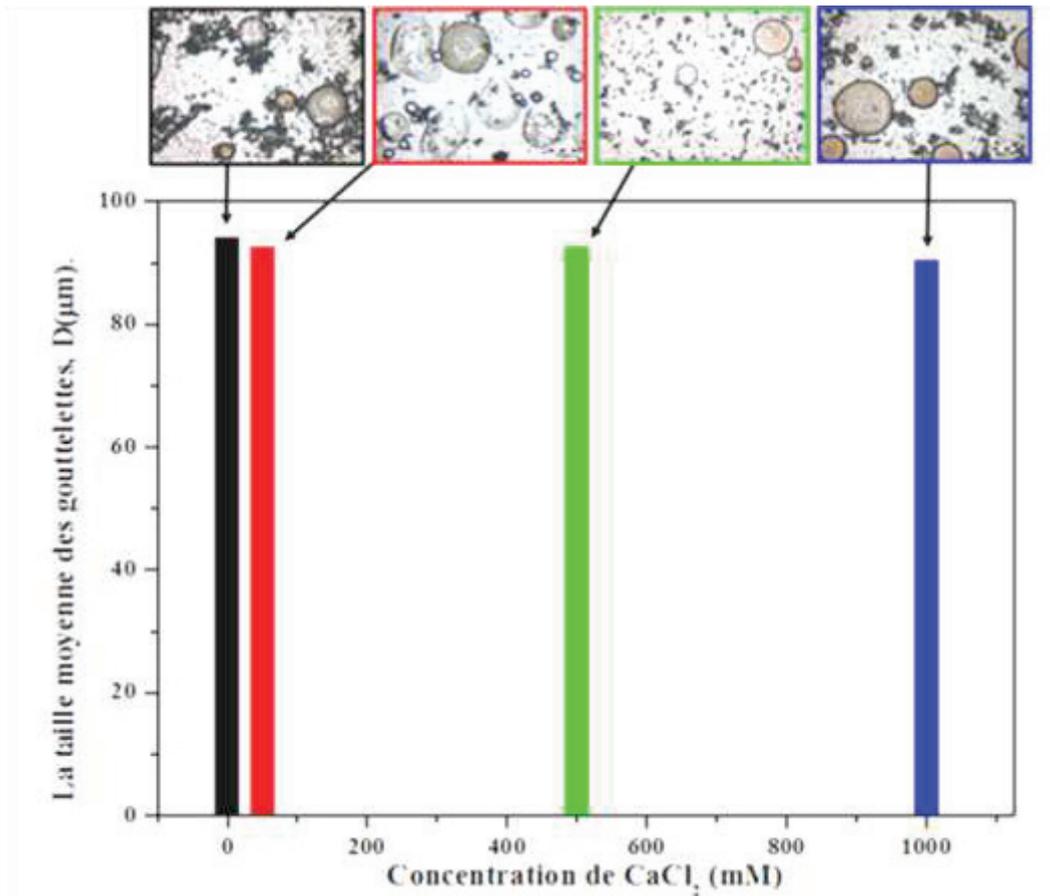


Figure C.II.5. Évolution de la taille des gouttelettes d'émulsion nitrobenzène (20%)/eau stabilisées par 1% de TiO_2-F en fonction de la concentration de $CaCl_2$ (mM).

Contrairement aux résultats exprimés dans les travaux précédents menés par Yamanaka et al. [40] où ils ont observé que pour une quantité croissante de NaCl, la distribution de la taille moyenne des émulsions augmente, les résultats de cette étude montrent que la taille moyenne des gouttelettes évolue à peu près de la même façon quelle que soit la quantité de $CaCl_2$ introduite dans l'émulsion. Les tailles moyennes des gouttelettes sont presque similaires. Généralement, le processus de dispersion des particules solides dans l'eau sépare les agrégats ce qui limite l'effet de la force ionique [41]. Au microscope optique, l'analyse des photographies réalisées ne permettait pas d'évaluer l'influence de la quantité de $CaCl_2$ introduite sur la taille des gouttelettes.

Pour confirmer les résultats mentionnés ci-haut, la même expérience a été réalisée sur une autre émulsion stabilisée par un autre type d'émulsifiant : 1-méthylnaphtalène/eau stabilisée par TiO₂ (figure C.II.6). L'évolution de la taille des gouttes de 1-méthylnaphtalène en fonction de la concentration de CaCl₂ montre la même tendance que celle des gouttes de l'émulsion nitrobenzène/eau stabilisée par TiO₂-F. Aucune variation de taille moyenne des gouttelettes en fonction de la concentration de CaCl₂ n'a été notée. Par conséquent, l'ajout de CaCl₂ n'a aucune influence sur la taille des gouttelettes d'émulsion.

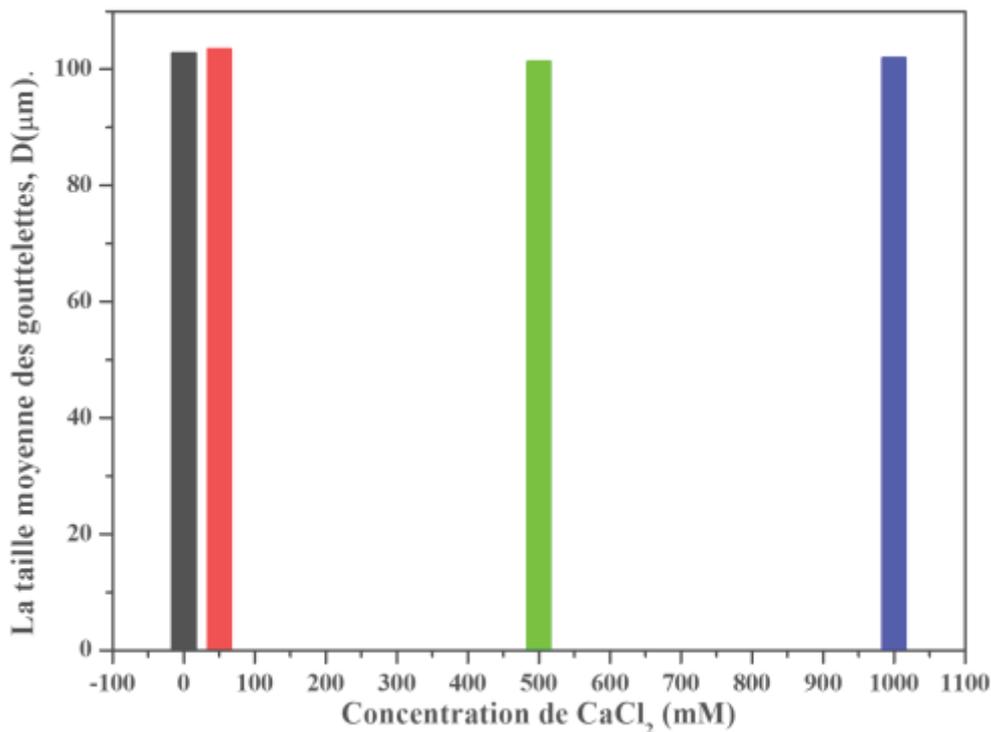


Figure C.II.6. Évolution de la taille des gouttelettes d'émulsion 1-méthylnaphtalène (20%)/eau stabilisé par 1% de TiO₂ en fonction de la concentration de CaCl₂ (mM).

C.II.3. Caractérisation d'émulsions toluène/eau stabilisées par les différents photocatalyseurs (TiO₂ et TiO₂-F).

La caractérisation des émulsions de Pickering nécessite l'étude de deux facteurs cruciaux ; l'effet de la quantité de particules solides (TiO₂ ou TiO₂-F) et la fraction de la phase huileuse (toluène). Ces études permettent d'identifier le sens des émulsions et de contrôler la taille des gouttelettes.

C.II.3.1. Identification du sens des émulsions.

La figure C.II.7 rapporte les mesures de conductivité d'une séquence d'émulsions contenant des différentes fractions massiques de toluène (ϕ_{huile}) stabilisées par 1 wt% de TiO₂ et TiO₂-F

respectivement. Les résultats présentés dans cette figure montrent que deux types d'émulsions ont été obtenues : (i) des émulsions de sens E/H dominant dans la gamme des faibles valeurs de conductivité, $\phi_{\text{toluène}} > 60\%$ et 50% pour le TiO₂ et TiO₂-F, respectivement ; (ii) des émulsions de sens H/E pour des valeurs de conductivité élevées, $\phi_{\text{toluène}} < 60\%$ et 50% pour TiO₂ et TiO₂-F, respectivement.

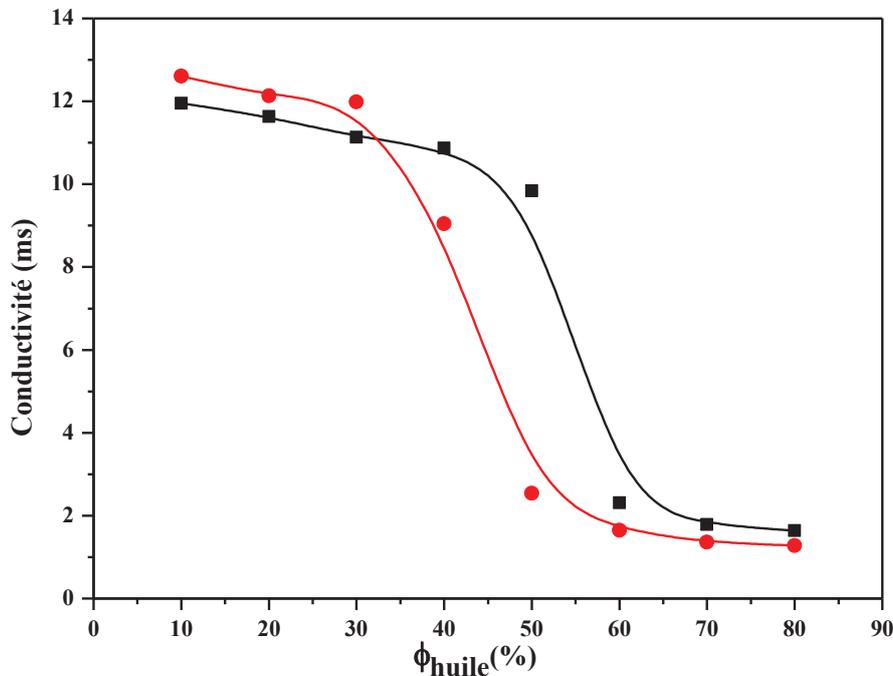


Figure C.II.7. Inversion de phase d'émulsions toluène/eau stabilisées par (1) —■— TiO₂ et —●— TiO₂-F, respectivement.

Cette transformation du sens des émulsions est connue sous le nom d'inversion de phase. Elle s'accompagne généralement par des changements des propriétés des émulsions, telles que la viscosité, la taille des gouttelettes et la conductivité. Pour des fractions de toluène $\phi_{\text{toluène}} > 60\%$ stabilisées par TiO₂, une partie de l'huile pure a été lentement libérée. Par conséquent, les émulsions toluène/eau en présence des nanoparticules de TiO₂ ne sont pas stables. Notamment, en raison de la nature hydrophile de sa surface, seules les émulsions toluène dans l'eau peuvent être efficacement stabilisées par TiO₂. Au contraire, TiO₂-F peut stabiliser les deux types d'émulsion, toluène-dans-eau ou bien eau-dans-toluène.

C.II.3.2. Variation de la taille moyenne des gouttelettes de toluène.

Pendant la formulation des émulsions de Pickering, les tailles des gouttelettes peuvent être affectées par deux facteurs principaux : la concentration initiale des particules solides dispersées dans la phase aqueuse et la fraction de la phase organique.

Dans l'objectif d'avoir un déplacement maximal des polluants organiques de la phase huileuse vers les microréacteurs formés par les gouttelettes entourées par les particules solides

à propriétés photocatalytiques, l'effet de la concentration de TiO₂ et TiO₂-F dans la phase aqueuse sur la taille des gouttes a été déterminé. Une fraction massique de 20% de toluène a été utilisée pour chaque formulation.

Afin d'assurer une certaine reproductibilité, tous les tests d'émulsification ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales. Les concentrations des catalyseurs dans la phase aqueuse ont été variées de 1 à 8 wt% (Figure C.II.8).

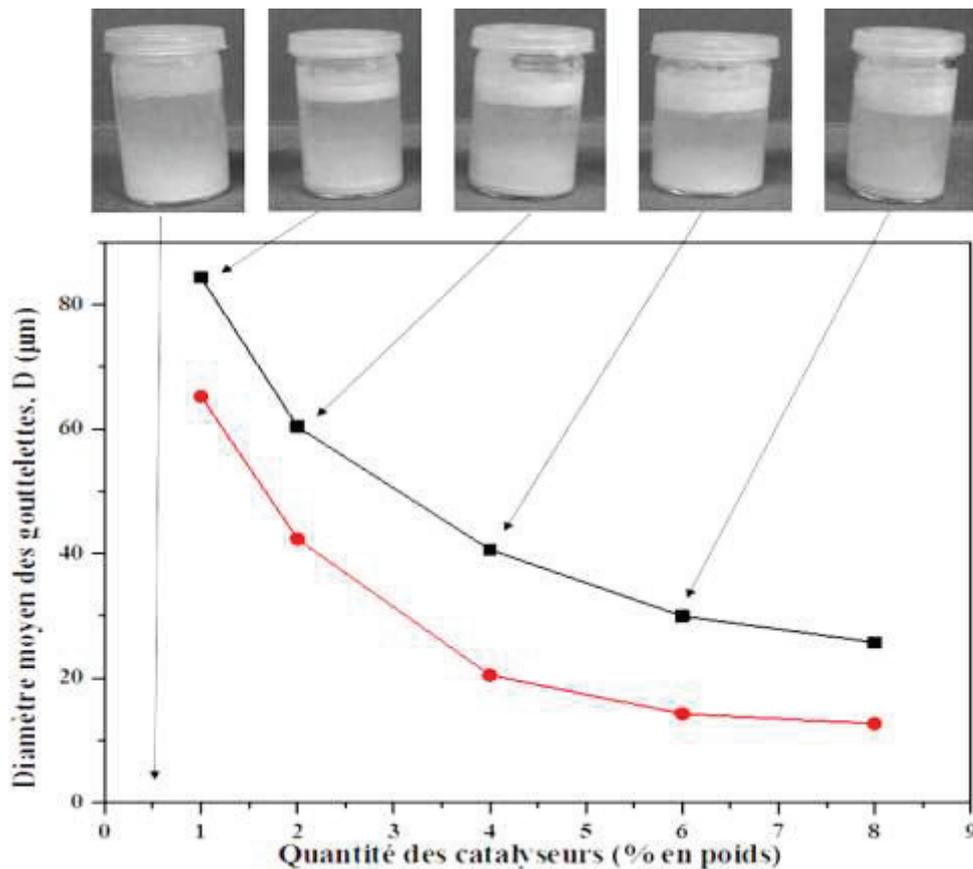


Figure C.II.8. Distribution de diamètres des émulsions toluène (20%)/eau en fonction de la quantité des photocatalyseurs —■— TiO₂ et —●— TiO₂-F.

Lorsque la concentration des catalyseurs a été augmentée, deux régimes distincts ont été observés : les tailles des gouttelettes d'émulsion ont diminué jusqu'à atteindre d'un «plateau» où les émulsions formulées sont stables et les tailles des gouttelettes restent constantes.

Les tentatives d'utilisation de concentrations de catalyseur inférieures à 1% en masse ont échoué. L'émulsification de toluène avec 0,5% en masse de TiO₂ montre une libération d'une fraction du toluène suivie d'une séparation macroscopique des phases. Concernant le TiO₂-F, une émulsification partielle de toluène a été observée en utilisant une quantité de 0,5% en masse. Le rendement d'émulsification était de 50%. Le toluène restant (50%) flottait au-dessus de l'émulsion sous la forme d'une couche d'huile pure, marquant l'instabilité de cette émulsion.

La stabilité de l'émulsion de Pickering est liée à la réduction de l'énergie libre du système par le transfert des particules solides de la phase aqueuse à l'interface H/E, ce qui entraîne une variation de la taille des gouttelettes. La diminution de la taille des gouttelettes par rapport à la teneur de photocatalyseur correspond à l'augmentation de l'aire interfaciale. En effet, une teneur en photocatalyseur plus élevée permet la stabilisation d'une plus grande aire interfaciale. Ces résultats sont en accord qualitatif avec la relation géométrique [42] :

$$D = A/M \quad \text{Eq. C.II.4}$$

où D est le diamètre moyen des gouttes, M est la masse des particules solides et A une constante qui dépend de la phase dispersante.

Puisque l'aire interfaciale est liée à la quantité de particules stabilisantes, cette relation géométrique renseigne que le diamètre des gouttelettes d'émulsion d'huile dans l'eau est donné par le rapport photocatalyseur/huile. En effet, il a été montré qu'une plus grande quantité de particules dispersées dans la phase aqueuse permet la formation de plus petites gouttelettes d'émulsion.

Si le photocatalyseur est complètement adsorbé à l'interface huile-eau sans modification structurelle des agrégats adsorbés sur toute la gamme de concentration, l'aire interfaciale augmente linéairement par rapport à la concentration du photocatalyseur et le diamètre des gouttelettes est inversement proportionnel à cette concentration.

Selon l'équation précédente (Eq. C.II.4), le diamètre des gouttelettes varie en fonction du rapport volume/surface ($\emptyset_v V/A$), autrement dit, selon le rapport toluène/photocatalyseur $\left(\frac{M(\text{toluène})}{M(\text{photocatalyseur})}\right)$.

D'après les travaux de Midmore [42], le plateau observé dans la gamme de concentrations du photocatalyseur où la taille des gouttelettes est constante est dû au manque d'efficacité du procédé d'émulsification. En effet, l'émulsification en utilisant un homogénéiseur Ultra-Turrax avec une vitesse de rotation de 22000 tr/min ne permet pas de diminuer la taille des gouttelettes du polluant en deçà de la valeur qui serait obtenue par extrapolation de la courbe dans la partie décroissante. En conséquence, un excès de nanoparticules des photocatalyseurs dispersées peut être observé dans le régime «plateau».

Ces résultats dépendaient de manière significative du type du photocatalyseur utilisé (TiO₂ ou TiO₂-F). Il y avait de grandes différences entre les tailles limites des gouttelettes au plateau ; 25 µm pour TiO₂ et 12 µm pour TiO₂-F. D'après ces données expérimentales, le TiO₂-F apparaît plus efficace comme émulsifiant que le TiO₂. La taille des gouttelettes stabilisées par

TiO₂-F est plus petite, donc le crémage est plus lent et la stabilité est meilleure. Une telle différence est liée au comportement de mouillage des catalyseurs. Le TiO₂-F est plus hydrophobe à sa surface que le TiO₂, l'angle de contact eau/toluène sur la surface des photocatalyseurs (définie dans l'eau) est de 80,3° pour TiO₂-F et 65,2° pour TiO₂. L'angle de contact pour TiO₂-F est plus proche de 90°, ce qui correspond à une stabilité optimale compte tenu de l'énergie libre d'adsorption des particules à l'interface toluène-eau.

D'après les résultats mentionnés ci-dessus, le diamètre moyen des gouttelettes de toluène varie selon le rapport toluène/photocatalyseur ($\frac{M(\text{toluène})}{M(\text{photocatalyseur})}$). On suppose que la fraction massique du photocatalyseur dispersé dans la phase aqueuse est totalement adsorbée à l'interface toluène-eau et la structure des agrégats des particules adsorbées ne varie pas en fonction de la teneur en toluène. Le développement de l'équation C.II.4 nous permet de le réécrire sous la forme [44] :

$$D = \frac{6 \varnothing_{M(\text{toluène})}}{(\rho_{\text{toluène}} \varnothing_{M(\text{photocatalyseur})})((1-\varnothing_{M(\text{toluène})})a_{\text{photocatalyseur}})} \quad \text{Eq.C.II.5}$$

$$= \frac{6}{\rho_{\text{toluène}} a_{\text{photocatalyseur}}} \frac{M_{\text{toluène}}}{M_{\text{photocatalyseur}}}$$

où $\varnothing_{M(\text{toluène})}$ et $\varnothing_{M(\text{photocatalyseur})}$ sont les fractions massiques de toluène et de TiO₂ ou de TiO₂-F dans les émulsions respectivement, $\rho_{\text{toluène}}$ est la densité du toluène et $a_{\text{photocatalyseur}}$ est l'aire interfaciale par unité de masse de TiO₂ ou de TiO₂-F pour une couverture totale. Cette hypothèse sera vérifiée par la comparaison des résultats des expériences effectuées en faisant varier la teneur en toluène ou photocatalyseur. Dans la section précédente, nous avons fait varier la concentration du photocatalyseur dans la phase aqueuse, $\varnothing_{M(\text{photocatalyseur})}$ de 1 à 8% en masse pour une fraction d'huile constante, $\varnothing_{M(\text{toluène})} = 20\%$ en masse. Dans la suite, la teneur en huile $\varnothing_{M(\text{toluène})}$ sera variée de 10 à 50% en masse pour une concentration d'oxyde de titane constante, $\varnothing_{M(\text{photocatalyseur})} = 5\%$ en masse pour TiO₂ et TiO₂-F.

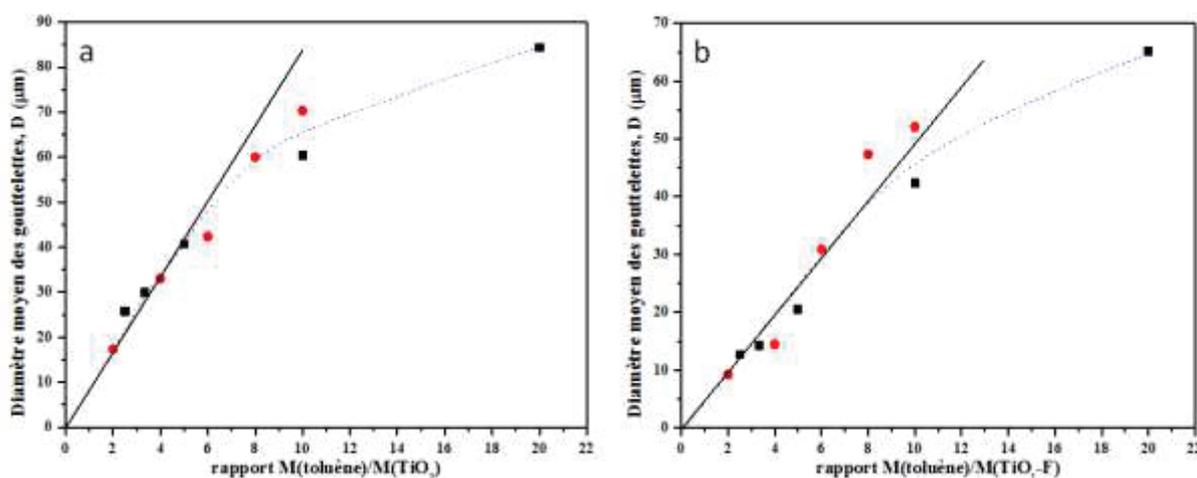


Figure C.II.9. Taille moyenne des gouttelettes d'émulsion en fonction du rapport $M(\text{toluène})/M(\text{photocatalyseur})$. À gauche : le photocatalyseur utilisé est TiO_2 ; à droite : le photocatalyseur utilisé est TiO_2-F . —■— : la concentration du photocatalyseur varie et la teneur en toluène est constante (20%) ; —●— : la teneur en toluène varie et la concentration du photocatalyseur est constante (5%).

La figure C.II.9 montre que les deux expériences peuvent être associées dans une seule courbe maîtresse et que le rapport toluène/photocatalyseur $\left(\frac{M(\text{toluène})}{M(\text{photocatalyseur})}\right)$ est le paramètre pertinent de la formulation des émulsions qui permet le contrôle de la taille des gouttelettes. Par conséquent, ces résultats valident les hypothèses tirées précédemment pour établir l'équation C.II.5.

D'après les données expérimentales présentées dans les deux courbes (Figures C.II.9.a et b), on remarque que le comportement linéaire prédit par l'équation précédente n'a pas été observé pour tous les rapports toluène/photocatalyseur. De ce fait, la pente de la courbe qui correspond à l'aire interfaciale par unité de masse du photocatalyseur sera définie dans le régime linéaire pour de faibles rapports toluène/photocatalyseur. L'aire interfaciale par unité de masse du photocatalyseur $a_{\text{photocatalyseur}}$ est alors égale à $8,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et à $5,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour TiO_2 et TiO_2-F , respectivement. Ces valeurs indiquent que TiO_2-F permet une couverture plus dense des gouttelettes de toluène. En conséquence, le TiO_2-F confère au toluène en émulsion une meilleure résistance à la coalescence que TiO_2 .

C.II.3.3. Les particules solides en excès.

D'après les résultats mentionnés ci-dessus, il a été clairement montré que la distribution granulométrique de la taille des émulsions de Pickering dépend fortement de la quantité initiale de dioxyde de titane.

Dans le régime où le diamètre des gouttelettes varie en fonction de la teneur en photocatalyseur, les résultats d'analyse granulométrique montrent une distribution de taille

sous forme d'une seule population qui correspond évidemment à la taille des gouttelettes stabilisées par les particules solides. Au contraire, dans le régime où la taille des gouttes ne dépend pas de la quantité du photocatalyseur (plateau), deux populations distinctes ont été observées (Figure C.II.10). Une population de grande taille représente les gouttelettes d'émulsion. La deuxième a une taille moyenne de l'ordre de 300 à 400 nm. Cette faible population augmente lorsque la quantité de TiO₂ ou de TiO₂-F dans la phase aqueuse augmente. On constate que le diamètre moyen de cette population est significativement proche du diamètre moyen des agrégats d'oxyde de titane dispersés dans l'eau, mesuré précédemment à l'aide d'un ZetaSizer (Figure C.II.1). Une simple identification nous permet d'attribuer cette population aux particules de dioxyde de titane en excès dans la suspension aqueuse.

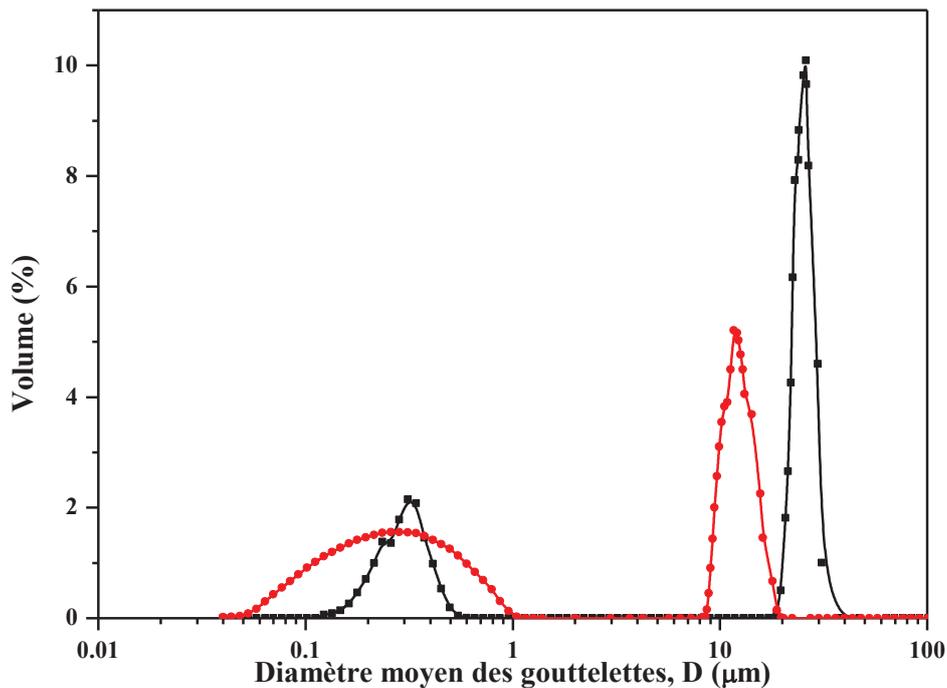


Figure C.II.10. Distribution de tailles d'émulsions toluène (20)/eau stabilisée par 6% de TiO₂ (—■—) et TiO₂-F(—●—), respectivement.

Afin de donner des preuves expérimentales concernant la présence de particules de dioxyde de titane en excès, une centrifugation à une vitesse de rotation modérée égale à 7800 tr/min a été exécuté sur des émulsions toluène/eau de fractions massiques 20/80 stabilisées par 6% de TiO₂ et TiO₂-F, respectivement (Figure C.II.11a).

Pour l'émulsion stabilisée par TiO_2 -F, les résultats montrent l'existence de trois couches dans le tube (Figure C.II.11b) : un sédiment au fond, un milieu aqueux au centre limité par une crème laiteuse au-dessus.

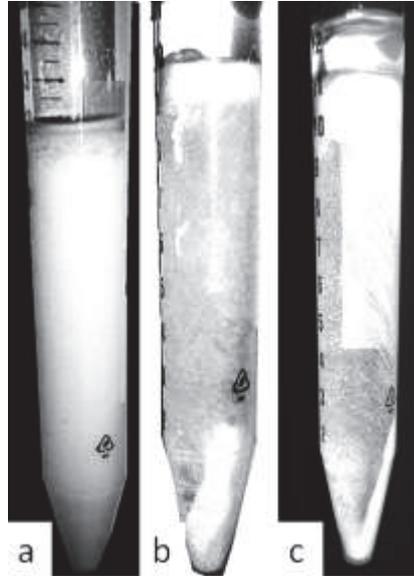


Figure C.II.11. Photographies des tubes de centrifugation ; (a) tube contenant une émulsion (20%) toluène/eau avant la centrifugation d'émulsion stabilisée par un des photocatalyseurs (3%), (b) tube contenant une émulsion toluène (20%)/eau stabilisée par (3%) TiO_2 -F après centrifugation (7800 tr/min) et (c) tube contenant une émulsion toluène (20%)/eau stabilisée par (3%) de TiO_2 après centrifugation (7800 tr/min).

Des expériences à blanc ont permis d'attribuer la nature de la couche de "crème" et du sédiment.

La centrifugation d'une suspension de TiO_2 -F a donné un sédiment au fond du tube. Le crémage des gouttelettes d'émulsion a été observé uniquement pour des émulsions ayant une faible concentration de TiO_2 -F. Par conséquent, la couche crémeuse est l'émulsion et le sédiment correspond au TiO_2 -F en excès. Concernant l'émulsion stabilisée par TiO_2 (figure C.II.11c), une fraction d'huile pure a été observée au-dessus de la crème laiteuse indiquant que la vitesse de centrifugation 8700 tr/min entraîne une déstabilisation de l'émulsion. De ce fait, l'effet de la vitesse de centrifugation sur la stabilité de l'émulsion toluène/eau stabilisée par TiO_2 a été étudié comme cela est montré dans la figure C.II.12. Les résultats montrent que la centrifugation de l'émulsion toluène/eau stabilisée par des particules de TiO_2 entraîne sa déstabilisation à partir d'une vitesse de rotation supérieure à 3000 tr/min.

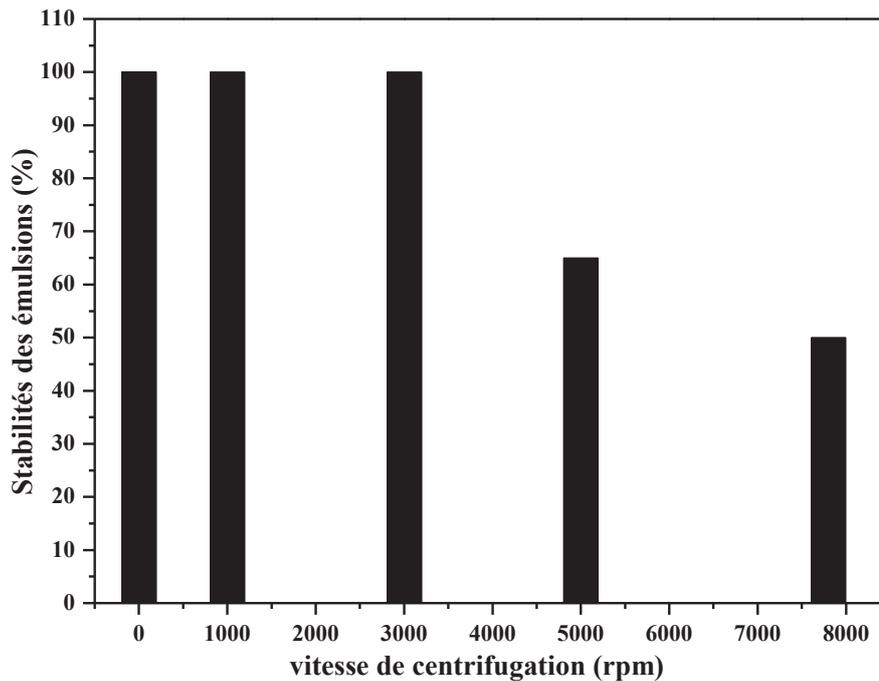


Figure C.II.12. Effet de la centrifugation sur la stabilité d'une émulsion toluène (20%)/eau stabilisée par 3% de TiO₂.

C.II.4. Émulsion formulée à partir d'une faible fraction d'huile

En photocatalyse hétérogène, la concentration et la nature du polluant influencent la vitesse de dégradation. Généralement, pour une faible concentration initiale de polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à cette concentration. Au contraire, pour une concentration très élevée, la vitesse de réaction atteint un palier jusqu'à devenir indépendante de la concentration. La présence de ce palier est due à une saturation de la surface du photocatalyseur en polluant couplée à l'accumulation de sous-produits générés durant le procédé photocatalytique. Cette saturation provoque une diminution de la vitesse de réaction [47, 48] et limite par conséquent l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

Dans le cadre des émulsions réalisées précédemment, l'utilisation d'une fraction massique de la phase dispersée (polluant) de l'ordre de 20% semble être trop élevée pour pouvoir faire un suivi de la cinétique de dégradation. De ce fait, la formulation d'émulsions diluées où la concentration du polluant est inférieure à 1% constitue une alternative pour résoudre cette situation.

Récemment en 2012, Koos et al. [49-51] ont développé ce type d'émulsions de Pickering. Il ont montré que lorsqu'une petite quantité d'un second liquide non miscible (moins de 1%) est ajoutée à la phase continue d'une suspension, les propriétés rhéologiques de la phase dispersante sont modifiées et peuvent changer d'un état de type fluide à un état de gel, indépendamment du fait que le second liquide mouille les particules mieux ou moins bien que

le liquide primaire. Ils ont rapporté que ces modifications sont dues principalement à une agglomération provenant des forces capillaires des suspensions formant un réseau de particules. La figure C.II.13 explique le phénomène observé par Koos.

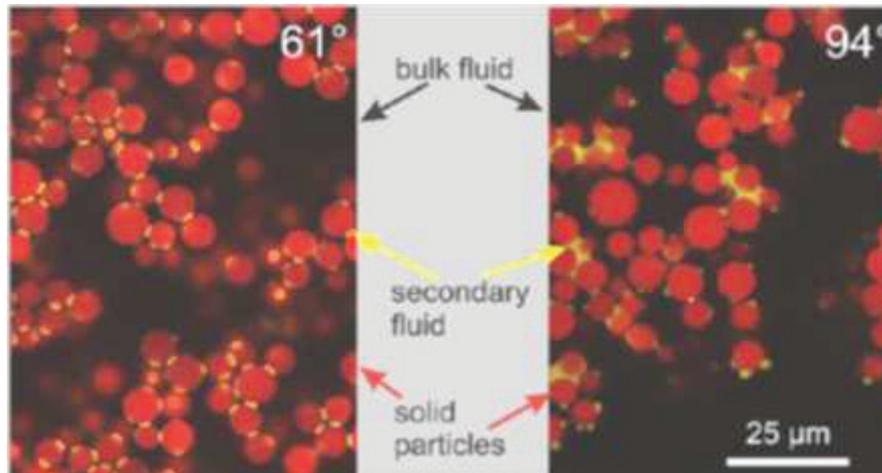


Figure C.II.13. Suspensions capillaires observées par Koos lors de la formulation d'émulsions contenant une fraction de second liquide inférieure à 1% [49].

Contrairement aux résultats obtenus par Koos, la formulation des émulsions toluène (0,1%) /eau avec 1% de photocatalyseur (TiO_2 ou TiO_2-F) entraîne la formation de gouttelettes huileuses fines bien dispersées dans la phase aqueuse et entourées par des particules solides à base de dioxyde de titane (Figure C.II.14).

La figure C.II.14 montre que les diamètres moyens des émulsions toluène (0,1%)/eau stabilisés par 1% de TiO_2 et TiO_2-F sont de l'ordre de 5 et 2 μm , respectivement. Pour confirmer ces résultats, d'autres huiles (1-méthyl-naphthalène et nitrobenzène) ont été émulsionnées avec les mêmes fractions massiques. Les résultats ont montré la même tendance que celle du toluène : des gouttelettes fines bien dispersées dans la phase aqueuse (les figures seront rapportées dans les chapitres C.III et C.IV).

En conséquence, grâce à une surface de contact élevée entre le polluant et le photocatalyseur d'une part, et en raison de la faible diffusion de la lumière par les émulsions diluées qui permettent la pénétration des photons du rayonnement UV d'autre part, ces fractions massiques seront par la suite sélectionnées pour effectuer les tests de dégradation photocatalytique des polluants en émulsion.

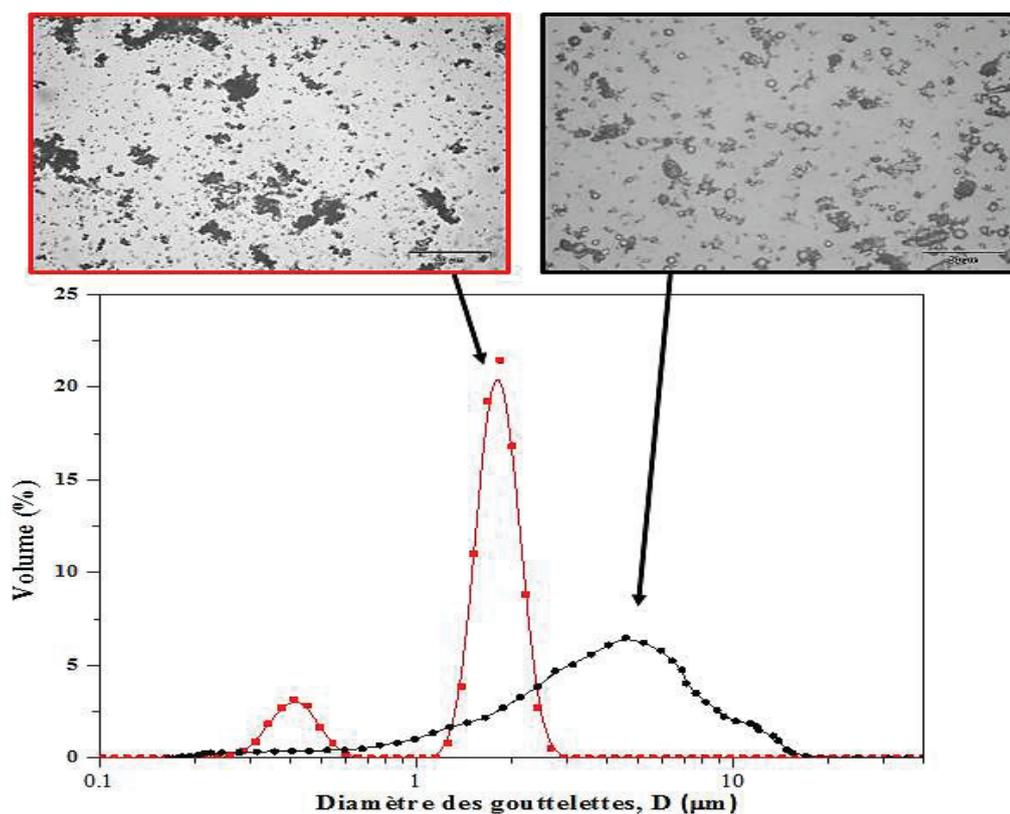


Figure C.II.14. Distribution de tailles des émulsions toluène (0,1%)/eau stabilisées par (1%) de TiO₂ (—■—) et TiO₂-F (—●—), respectivement.

C.II.5 Conclusion du chapitre.

Des émulsions de type huile-dans-eau stabilisées exclusivement par des nanoparticules de TiO₂ et TiO₂-F ont été préparées. Une série d'huiles représentant de polluants organiques modèles de différentes polarités ont été utilisées comme constituants de la phase huileuse.

Dans la série d'huiles étudiées, les nanoparticules de TiO₂ ont réussi à stabiliser le 1-méthyl-naphthalène, le toluène et l'huile minérale. Ces résultats peuvent être considérés comme des nouvelles performances dans les applications des émulsions de Pickering.

TiO₂-F permet la stabilisation d'une plus large gamme d'huiles par rapport à TiO₂ ; le nitrobenzène, le 1-méthyl-naphthalène, le toluène, l'huile de tournesol et le triglycéride à chaînes moyennes. Ces formulations ont permis d'obtenir des émulsions stables sans séparation de phases pendant au moins 2 mois de stockage à température ambiante. La stabilité des émulsions n'est pas corrélée simplement avec la polarité des huiles.

Dans le cadre des émulsions réalisées, il a été constaté que les gouttelettes avaient des tailles relativement grandes (60 à 140 µm) quelle que soit la nature de l'huile utilisée. La distribution de tailles des gouttelettes stabilisées par TiO₂-F est souvent inférieure à celle des gouttelettes

stabilisées par TiO₂. De ce fait, le TiO₂-F apparaît plus efficace pour stabiliser des émulsions que TiO₂ dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs, il a été constaté que les particules adsorbées à l'interface peuvent s'organiser selon plusieurs configurations. L'étude de la mouillabilité sur ces émulsions a montré que les angles de contact calculés à la surface de TiO₂-F sont proches de 90° par rapport à ceux calculés à la surface de TiO₂. Il a été également confirmé que l'équilibre hydrophile/hydrophobe attribué à l'hydrophobicité de la surface de TiO₂-F améliore de façon significative la formulation des émulsions ainsi que leur stabilité. Généralement, pour cette série d'huiles, une stabilité élevée des émulsions a été obtenue lorsqu'on a un mouillage partiel avec un angle de contact variant entre 60° et 130°. L'étude de l'effet de la salinité sur la taille moyenne des gouttelettes a montré que la distribution des tailles des émulsions évolue à peu près de la même façon quelle que soit la quantité de CaCl₂ introduite dans l'émulsion.

La caractérisation d'une émulsion toluène/eau stabilisée par les deux photocatalyseurs séparément a montré que la taille des gouttelettes d'émulsion de Pickering dépend des quantités relatives des particules solides et d'huile. La stabilité des émulsions est faible pour des rapports photocatalyseur/huile faibles. Pour les rapports intermédiaires, la stabilité est satisfaisante et on peut contrôler la taille des gouttelettes par la variation du taux du photocatalyseur. Pour des rapports photocatalyseur/huile importants, on peut obtenir un excès de photocatalyseur dans la phase externe d'émulsion. La surface interfaciale de TiO₂-F indique une couverture plus dense des gouttelettes de toluène. Donc, le TiO₂-F fournit une meilleure résistance à la coalescence par rapport au TiO₂ non modifié pour la stabilité de toluène émulsionné.

Une tentative de formulation d'émulsions de Pickering avec une fraction d'huile inférieure à 1% a montré la formation de gouttelettes très fines bien dispersées dans la phase aqueuse et entourées par des particules solides. Ces résultats diffèrent des résultats annoncés récemment par Koos signalant qu'une faible fraction de la phase dispersée entraîne une modification de ses propriétés rhéologiques qui peuvent être changées d'un état de type fluide à un état de gel.

Le travail de recherche effectué au long de ce chapitre a donné lieu à la rédaction d'un article intitulé « *Pickering emulsion stabilized by pristine TiO₂ and TiO₂-F* »

Références du chapitre.

- [1] Pickering S.U., *J. Chem. Soc.* 91 (1907) 2001.
- [2] Binks B.P., Lumsdon S.O., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3007.
- [3] Frelichowska J., Bolzinger M.-A., Chevalier Y., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 343 (2009) 70.
- [4] Saleh N., Sarbu T., Sirk K., Lowry G.V., Matyjaszewski K., Tilton R.T., *Langmuir* 21 (2005) 9873.
- [5] Morishita C., Kawaguchi M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 335 (2009) 138.
- [6] Torres L.G., Iturbe R., Snowden M.J., Chowdry B.Z., Leharne S.H., *Colloids Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 439.
- [7] Perro A., Meunier F., Schmitt V., Ravaine S., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 332 (2009) 57.
- [8] Binks B.P., Lumsdon S.O., *Langmuir* 16 (2000) 3748.
- [9] Li D., He Y., Wang S., *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12927.
- [10] Liu H., Wang C., Gao Q., Chen J., Liu X., Tong Z., *Mater. Lett.* 63 (2009) 884.
- [11] Stiller S., *Pickering-emulsionen auf basis anorganischer UV-filter.* Ph.D. thesis, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2003).
- [12] Lan Q., Liu C., Yang F., Liu S, Xu J., Sun D., *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 260.
- [13] Ashby N.P., Binks B.P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 5640.
- [14] Guillot S., Bergaya S., de Azevedo C., Warmont F., Tranchant J.-F., *J. Colloid Interface Sci.* 333 (2009) 563.
- [15] Nonomura Y., Kobayashi N., *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 463.
- [16] Li C., Liu Q., Mei Z., Wang J., Xu J., Sun D., *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 314.
- [17] Dai L.L., Sharma R., Wu C.Y., *Langmuir* 21 (2005) 2641.
- [18] Golemanov K., Cholakova S., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A., *Langmuir* 22 (2006) 4968.
- [19] Binks B.P., Lumsdon S.O., *Langmuir* 17 (2001) 4540.
- [20] Yuan Q., Yang L., Wang M., Ge X., Ge X., *Langmuir* 25 (2009) 2729.
- [21] Ao Z., Yang Z., Wang J., Zhang G., Ngai T., *Langmuir* 25 (2009) 2572.
- [22] Finkle P., Draper H.D., Hildebrand J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2780.
- [23] Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H., *Adv. Colloid Interface Sci.* 100–102 (2003) 503.
- [24] Binks B.P., Whitby C.P., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 253 (2005) 105.

- [25] Whitby C.P., Fornasiero D., Ralston J., *J. Colloid Interface Sci.* 329 (2009) 173.
- [26] Binks B.P., Rodrigues J.A., *Langmuir* 23 (2007) 7436.
- [27] Binks B.P., Rodrigues J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5389.
- [28] Akartuna I., Studart A.R., Tervoort E., Gonzenbach U.T., Gauckler L.J., *Langmuir* 24 (2008) 7161.
- [29] Binks B.P., Lumsdon S.O., *Langmuir* 16 (2000) 8622.
- [30] Horozov T.S., Binks B.P., Gottschalk-Gaudig T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9(2007) 6398.
- [31] He X.D., Ge X., Liu H., Zhou H., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301 (2007) 80.
- [32] Goeppel A., Koopmann S., Schulz J., Grotelueschen B., *Eur Pat Appl EP 1310235 A2* (2003).
- [33] Gers-Barlag H., Mueller A., *Eur Pat Appl EP 987004 A2* (2000).
- [34] Song X., Zhao Y., Wang H., Du Q., *Langmuir* 25 (2009) 4443.
- [35] Pugh R.J., *Langmuir* 23 (2007) 7972.
- [36] Destribats M., Gineste S., Laurichesse E., Tanner H., Leal-Calderon F., Héroguez V., Schmitt V., *Pickering emulsions: What are the main parameters determining the emulsion type and interfacial properties ?* *Langmuir* 30 (2014) 9313–9326.
- [37] Arditty S., Schmitt V., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F., *Materials based on solid stabilized emulsions*, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 659.
- [38] Binks B.P., Horozov T.S., *Colloidal particles at liquid interfaces*. Cambridge University Press (2006).
- [39] Binks B.P., Clint J., *Solid wettability from surface energy components: Relevance to Pickering emulsions*, *Langmuir* 18 (2002) 1270–1273.
- [40] Yamanaka K., Nishino S., Naoe K., Imai M., *Preparation of highly uniform Pickering emulsions by mercaptocarboxylated gold nanoparticles*, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 436 (2013) 18–25.
- [41] Fanch C.H., *Emulsions stabilisées par des nanocristaux de cellulose : élaboration et propriétés fonctionnelles*, 14 janvier 2014.
- [42] Nsib M.F., Maayoufi A., Moussa N., Tarhouni N., Massouri A., Houas A., Chevalier Y., *TiO₂ modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 251 (2013) 10–17.
- [43] B.R. Midmore, *J. Colloid, Interface Sci.* 213 (1999) 352–359.
- [44] Arditty S., Whitby C.P., Binks B.P., Schmitt V., Leal-Calderon F., *Eur. Phys. J. E* 11 (2003) 273–281.

- [45] Levine S., Bowen B.D., Partridge S.J., Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids Surfaces* 38 (1989) 325–343.
- [46] Clint J.H., Taylor S.E., Particle size and interparticle forces of overbased detergents: a Langmuir trough study. *Colloids Surfaces* 65 (1992) 61–67.
- [47] Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65–82.
- [48] Saquib M., Muneer M., TiO₂/mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes Pigments* 56 (2003) 37–49.
- [49] Bossler F., Koos E., Structure of particle networks in capillary suspensions with wetting and nonwetting fluids, *Langmuir* 32 (2016) 1489–1501.
- [50] Koos E., Willenbacher N., Particle configurations and gelation in capillary suspensions, *Soft Matter* 8 (2012) 3988–3994.
- [51] Koos E., Willenbacher N., Capillary forces in suspension rheology, *Science* 331 (2011) 897.

Chapitre C.III : Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

C.III.1. Introduction.

La photocatalyse présente une alternative extrêmement prometteuse pour le traitement des eaux grâce à une haute efficacité conduisant à une minéralisation complète des contaminants organiques. Cependant, l'efficacité de ce procédé est diminuée lorsque la concentration des contaminants est faible à la surface du photocatalyseur. Autrement, lorsque le polluant organique hydrophobe a une faible tendance de se localiser à la surface hydrophile du photocatalyseur.

De ce fait, l'interaction importante induite par la génération des émulsions de type huile/eau (H/E) stabilisées par des particules solides à propriétés photocatalytiques formant des micros réacteurs devrait accroître l'activité photocatalytique.

Depuis l'article publié en 2010 par Crossley et al. [1] montrant la possibilité de réaliser des réactions catalytiques hétérogènes dans des émulsions de Pickering stabilisées par des catalyseurs, plusieurs exemples de réactions catalytiques dans des émulsions de Pickering ont été rapportés [2-9]. Cependant, il y a peu de rapports sur la photocatalyse hétérogène pour la dégradation des contaminants organiques dans les émulsions de Pickering [10-12]. ZnO et TiO₂ ont été étudiés dans ces applications [10, 13] mais, à notre connaissance, seuls les semi-conducteurs à surface modifiée ont été utilisés jusqu'à présent [10-12].

Généralement, les particules solides choisies pour formuler les émulsions de Pickering doivent, ici, répondre à trois critères importants [11] :

- Une grande efficacité d'activité photocatalytique.
- Une mouillabilité partielle, réalisée par un équilibre hydrophile-hydrophobe à la surface des particules solides à adsorber à l'interface huile-eau.
- Une taille nanométrique pour éviter la sédimentation.

L'affinité entre le polluant et les nanoparticules du photocatalyseur présente un facteur essentiel pour évaluer l'efficacité du procédé de la photodégradation. L'introduction de

nouveaux sites actifs dans le catalyseur devrait être une approche réalisable pour améliorer les propriétés d'adsorption à l'interface huile-eau.

Dans ce chapitre, les photocatalyseurs préparés et caractérisés précédemment (TiO₂ et TiO₂-F) seront utilisés pour étudier la dégradation photocatalytique des contaminants dans des émulsions de Pickering.

Le nitrobenzène (NB) et le 1-méthyl-naphtalène (1-MN) sont deux composés aromatiques toxiques [14-17] qui seront utilisés dans cette étude comme des polluants organiques modèles pour évaluer l'efficacité photocatalytique du procédé. L'utilité de l'utilisation des émulsions de Pickering dans la photocatalyse hétérogène sera étudiée de manière détaillée.

C.III.2. Sélection du photocatalyseur adéquat pour la stabilisation des polluants organiques dans des émulsions de Pickering.

Initialement, l'objectif principal de la préparation des catalyseurs à différentes hydrophobicité de surface était d'identifier les capacités de ces derniers à stabiliser des émulsions contenant des huiles de différentes natures.

Suite aux analyses physico-chimiques mentionnées dans le chapitre précédent (C.II), la sélection du photocatalyseur adéquat pour stabiliser chaque polluant a été basée sur les résultats des tests préliminaires de la formulation des émulsions de Pickering.

- *1-Méthyl-naphtalène, TiO₂ non modifié.*

En dispersant pendant 5 minutes une fraction volumique de 20% de 1-MN dans une solution aqueuse contenant 1% en masse de TiO₂ à l'aide d'un homogénéiseur de type Ultra-Turrax, le système résultant est constitué d'une couche de solution aqueuse limpide sur laquelle surnage sur une couche d'émulsion (Figure C.III.1A).

L'émulsion obtenue est restée stable pendant au moins deux mois où aucune séparation des phases entre l'eau et le 1-MN n'a été observée le long de cette période.

La sédimentation de l'émulsion au fond du tube est due à la densité élevée de 1-MN (1,029 g·cm⁻³) par rapport à l'eau. Une simple agitation nous permet d'homogénéiser le système.

Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO_2 non modifié et TiO_2-F .

L'observation microscopique de l'émulsion 1-MN/eau stabilisée par des particules de TiO_2 non modifié montre que les gouttelettes de 1-MN sont bien dispersées dans la phase continue aqueuse et elles sont bien entourées par les particules du photocatalyseur (figure C.III.1B).

Ces résultats montrent que les nanoparticules de TiO_2 non modifié peuvent stabiliser des émulsions de Pickering de 1-MN. De ce fait, l'émulsion 1-MN/eau stabilisée par ces nanoparticules sera par la suite sélectionnée pour évaluer l'efficacité photocatalytique du procédé d'émulsification.

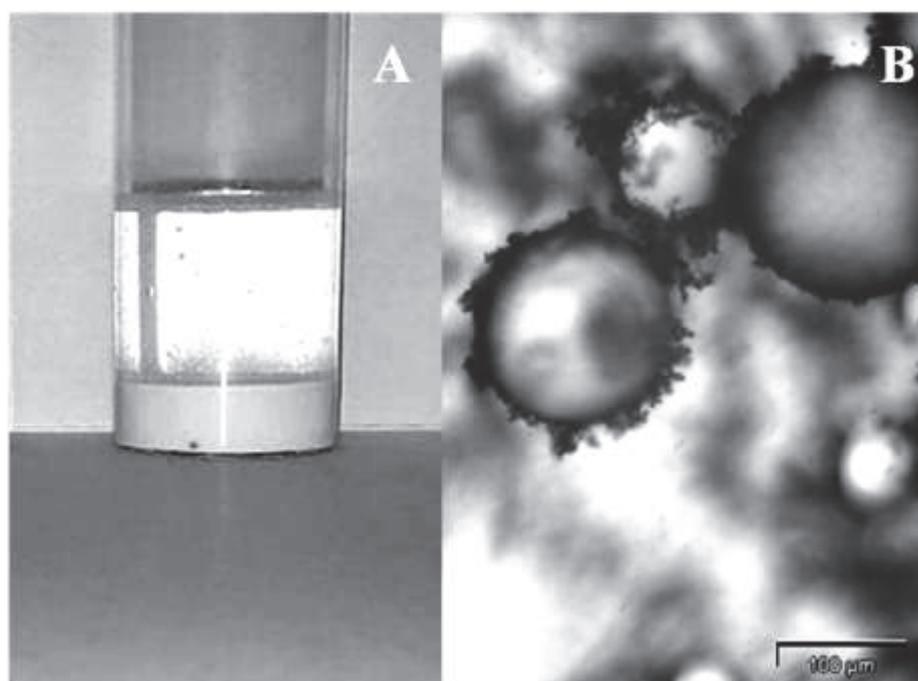


Figure C.III.1. (A) Image du système obtenu après la formulation d'émulsion 1MN/eau stabilisée par des particules de TiO_2 non modifié. (B) Image de microscopie optique de l'émulsion.

- **Nitrobenzène, TiO_2-F**

Le deuxième polluant étudié est le nitrobenzène (NB). La figure C.III.2 présente des images des émulsions NB/E stabilisées par TiO_2 non modifié et TiO_2-F , respectivement.

Dans le cas où le TiO_2 non modifié est utilisé comme stabilisant (figure C.III.2A), une sédimentation rapide a été observée suivie d'une libération partielle du NB pur. En conséquence, les nanoparticules de TiO_2 non modifié sont incapables de stabiliser des émulsions de nitrobenzène.

Au contraire, l'émulsification d'une fraction volumique de 20% de NB en utilisant 1% en masse de TiO_2-F comme émulsifiant a été un succès (figure C.III.2B).

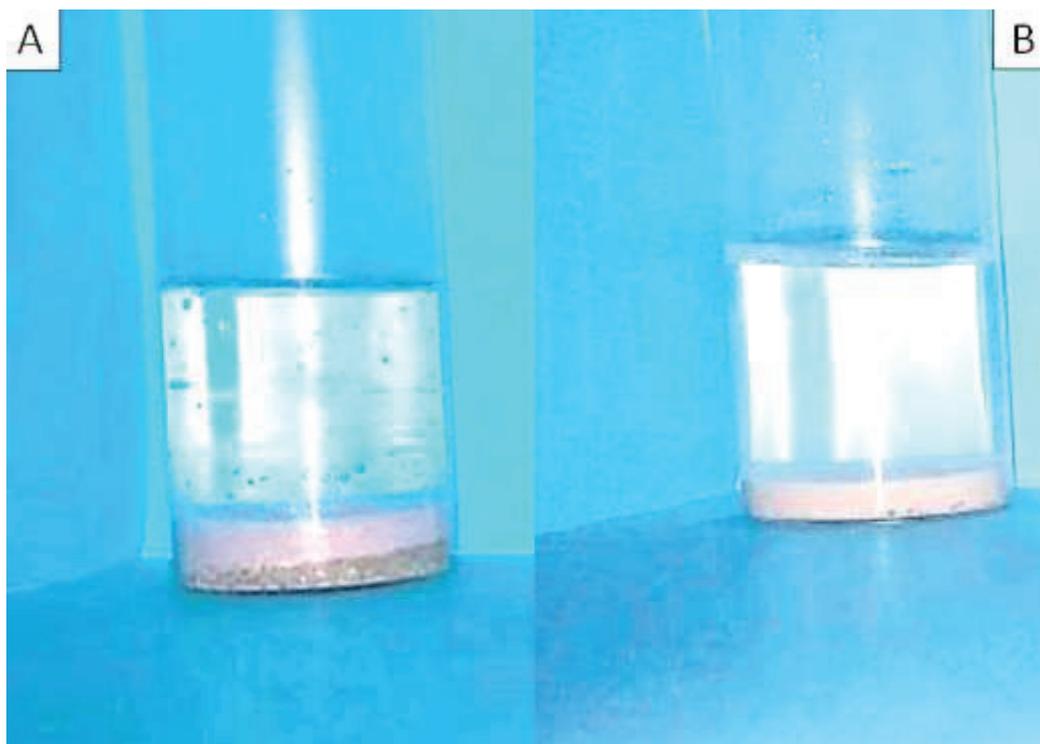


Figure C.III.2. Photographies des émulsions NB (20%)/eau stabilisées par 1% en poids de TiO_2 non modifié (A) et de TiO_2 -F (B), respectivement.

En employant le TiO_2 -F comme stabilisant, la taille moyenne des gouttelettes de l'émulsion NB/eau n'a pas changé ($\approx 95 \mu m$) et aucune séparation de phases n'a été observée pendant au moins deux mois. Ces résultats ont été confirmés par des images de microscopie optique (Figure C.III.3) montrant des gouttelettes de NB bien dispersées dans la phase aqueuse. Les tailles des gouttelettes étaient assez grandes provoquant une sédimentation due à une densité élevée du nitrobenzène ($1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) par rapport à l'eau.

Le succès dans la formulation de l'émulsion NB/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO_2 -F est dû à un équilibre hydrophile-hydrophobe issu de la modification de la surface de TiO_2 par fluoration. La capacité de dispersion du photocatalyseur TiO_2 -F dans les phases polaire et non polaire a été améliorée. Ces résultats prouvent que la formulation des émulsions de Pickering dépend non seulement de la nature de l'huile mais également du type de particules solides émulsifiantes.

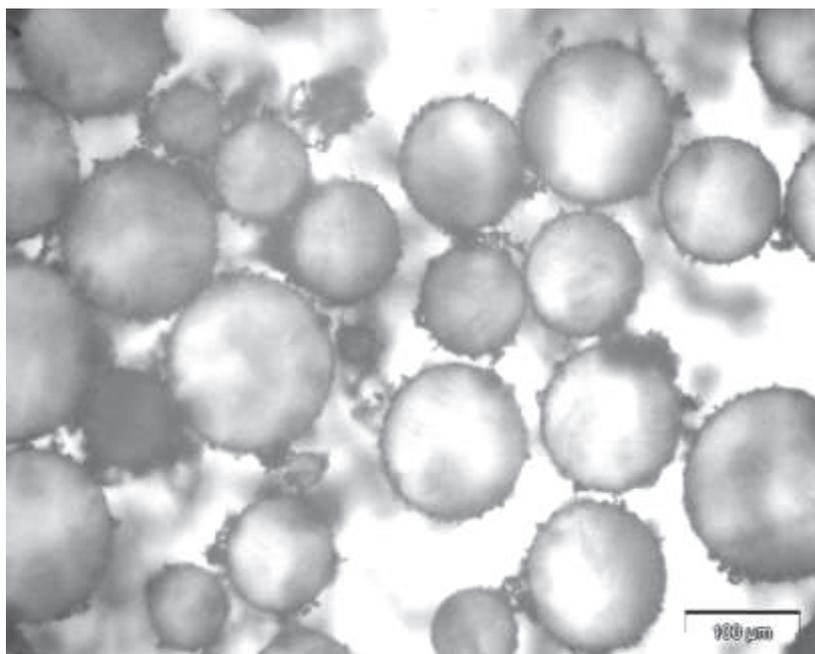


Figure C.III.3. Image de microscopie optique d'une émulsion NB (20%)/eau stabilisée par 1% en poids de TiO₂-F.

C.III.3. Caractérisation physico-chimique des émulsions de Pickering sélectionnées.

Généralement, les émulsions ayant des tailles de gouttelettes très petites entraînent la formation de zones de contact très importantes entre le polluant organique et les nanoparticules solides utilisées comme stabilisants. Dans ce cadre, l'effet de la quantité du photocatalyseur et l'effet de la fraction volumique du polluant seront étudiés. Ces deux facteurs cruciaux influencent d'une manière significative le type d'émulsion ainsi que la distribution de la taille moyenne des gouttelettes.

C.III.3.1. Identification du type des émulsions.

La figure C.III.4 montre des mesures de conductivité d'une séquence d'émulsions contenant des fractions volumiques différentes des polluants modèles choisis 1-MN et NB (ϕ_{1-MN} et ϕ_{NB}) stabilisées par 1% en masse des photocatalyseurs, TiO₂ et TiO₂-F, respectivement.

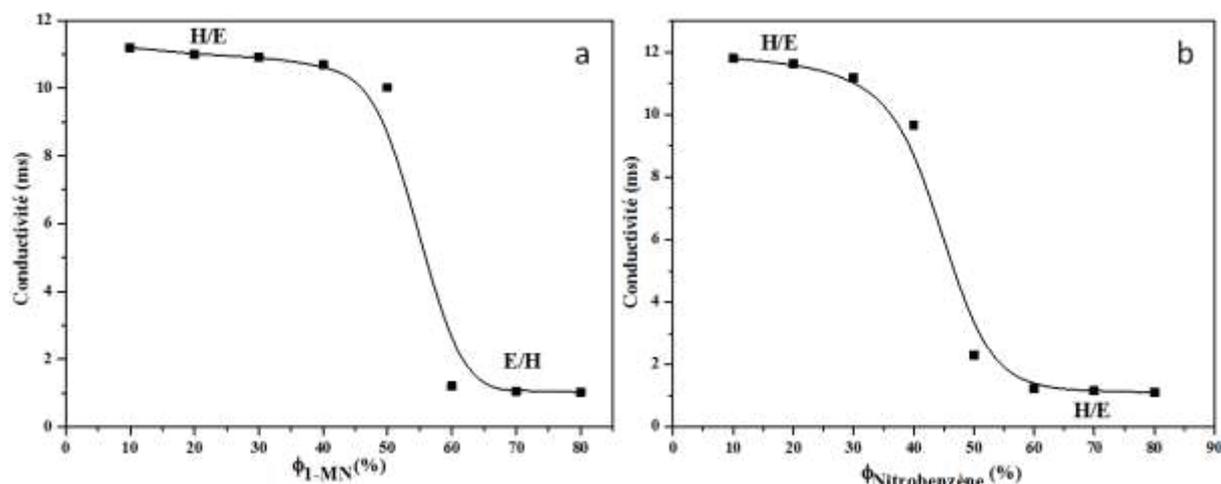


Figure C.III.4. Inversion de phase de l'émulsion 1-MN/eau stabilisée par 1% de TiO₂ (a) et de l'émulsion NB/eau stabilisée par 1% de TiO₂-F (b)

Les résultats présentés dans la figure C.III.4a montrent que deux types d'émulsion ont été formulées en présence de 1-MN : (i) des émulsions de type E/H dominant dans la gamme des faibles valeurs de conductivité, $\phi_{1-MN} > 60\%$; la phase continue pour ces émulsions est le 1-MN ; (ii) des émulsions de type H/E pour des valeurs de conductivité élevées, $\phi_{1-MN} < 60\%$; la phase continue pour ces émulsions est l'eau.

Pour des fractions de 1-MN $\phi_{1-MN} > 60\%$, une partie d'eau pure a été lentement libérée. Par conséquent, les émulsions 1-MN/eau stabilisées par les nanoparticules de TiO₂ ne sont pas stables. Notamment, en raison de la nature hydrophile de sa surface, seules les émulsions 1-MN dans l'eau peuvent être efficacement stabilisées par TiO₂ non modifié.

En utilisant le TiO₂-F comme stabilisant et le nitrobenzène (NB) comme phase huileuse, les mesures de conductivité d'une séquence d'émulsions avec des fractions volumiques différentes de NB (figure C.III.4b) montrent aussi la possibilité de formuler deux types d'émulsions : (i) type E/H où la phase continue est le NB (faible conductivité) et H/E où la phase continue est l'eau (haute conductivité). La conductivité électrique est élevée pour des fractions faibles de NB puis diminue ensuite lorsque la fraction volumique du NB dépasse 50-60 vol%.

En particulier, pour 1% en masse de TiO₂-F, les émulsions NB/E s'inversent en des émulsions de sens E/NB pour des fractions $\phi_{NB} > 60\%$. Cette inversion s'accompagne généralement d'un changement important des propriétés des émulsions, telles que la viscosité, la taille des gouttelettes et l'angle de contact. Le comportement observé signifie que les nanoparticules de TiO₂-F ont un caractère amphiphile. Cette aptitude à préparer deux types d'émulsion avec les

mêmes nanoparticules est un avantage significatif pour les émulsions de Pickering par rapport aux systèmes stabilisés par des tensioactifs.

C.III.3.2. Variation de la taille moyenne des gouttelettes.

La taille des gouttelettes des émulsions de Pickering constitue un paramètre indispensable pour la caractérisation des émulsions. Par ailleurs, la taille des gouttelettes peut affecter la cinétique de la réaction photocatalytique.

Généralement, la taille des gouttelettes est influencée par plusieurs facteurs dont les principaux sont les fractions massiques des nanoparticules solides stabilisantes et la quantité d'huile dispersée.

Sachant que les petites gouttelettes offrent une grande surface de contact entre le photocatalyseur et le polluant, et dans l'objectif d'effectuer un déplacement maximal du polluant de la phase huileuse vers les micros réacteurs formés par les gouttelettes entourées par les particules du photocatalyseur, une étude sur la variation de la taille des gouttelettes des polluants modèles choisis (1-MN et NB) en fonction de la quantité de photocatalyseur adéquat a été réalisée (figure C.III.5).

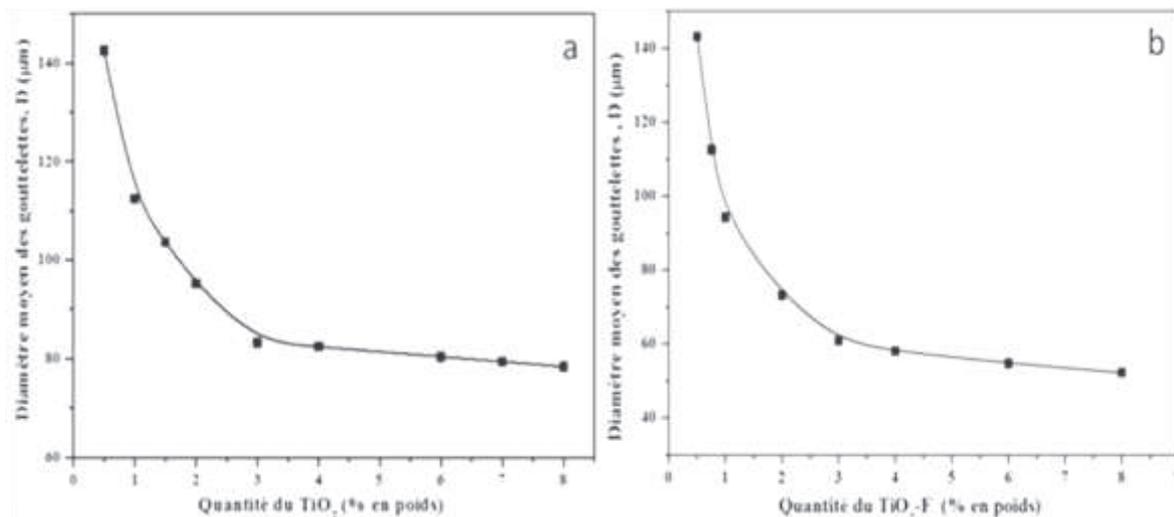


Figure C.III.5. Distribution du diamètre moyen de l'émulsion 1-MN (20%)/eau en fonction de la quantité de TiO_2 (a) et de l'émulsion NB (20%)/eau en fonction de la quantité de TiO_2-F (b).

Initialement, pour une fraction volumique des polluants modèles (1-MN ou NB) constante (20%) et en présence d'une quantité inférieure à 0,5% en masse de photocatalyseur adéquat (TiO_2 non modifié ou TiO_2-F), les études de formulation d'émulsions NB/eau stabilisées par TiO_2-F et d'émulsions 1-MN/eau stabilisées par TiO_2 non modifié ont montré que les émulsions formulées n'étaient pas stables. Une coalescence partielle a été observée

Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

immédiatement après la préparation. De ce fait, une quantité de stabilisant inférieure à 0,5% en masse paraissait insuffisante pour assurer la stabilité d'une fraction de 20% du polluant. Une stabilité efficace de ces émulsions a été obtenue pour des quantités des photocatalyseurs supérieures à 0,05% en masse.

Les résultats enregistrés sur les courbes (a) et (b) de la figure C.III.5 montrent que lorsqu'on augmente la concentration de photocatalyseur de 0,5 à 8% en masse, les tailles des gouttelettes des polluants diminuent progressivement jusqu'à qu'elles deviennent presque constantes à partir d'une quantité du photocatalyseur supérieure à 3%, soit 79 µm pour les gouttelettes de 1-MN (a) et 54 µm pour les gouttelettes de NB (b). Ce régime constant (plateau) peut s'expliquer par un manque d'efficacité du procédé d'émulsification. En effet, la formulation des émulsions à l'aide d'un mélangeur de type Ultra-Turrax n'a pas permis de diminuer la taille des gouttelettes du polluant à la valeur qui serait obtenue par extrapolation de la courbe dans sa partie décroissante.

La diminution de la taille des gouttelettes par rapport à la concentration du photocatalyseur correspond à l'augmentation de l'aire interfaciale. Par conséquent, une stabilisation efficace des émulsions est établie lorsque la quantité de photocatalyseur est suffisante pour assurer une couverture totale des gouttelettes.

La fraction de la phase huileuse est également un paramètre déterminant pour la stabilité des émulsions de Pickering. Pour assurer la stabilité d'une fraction du polluant élevée il fallait une grande quantité du photocatalyseur.

L'effet du rapport 1-MN/eau sur la taille des gouttelettes des émulsions de Pickering a été étudié pour une gamme de fractions volumiques de 1-MN allant jusqu'à 20% (figure C.III.6). D'après ces résultats, on constate que la taille des gouttelettes augmente proportionnellement avec la fraction volumique de 1-MN tout en gardant la quantité de TiO₂ constante (1% en masse).

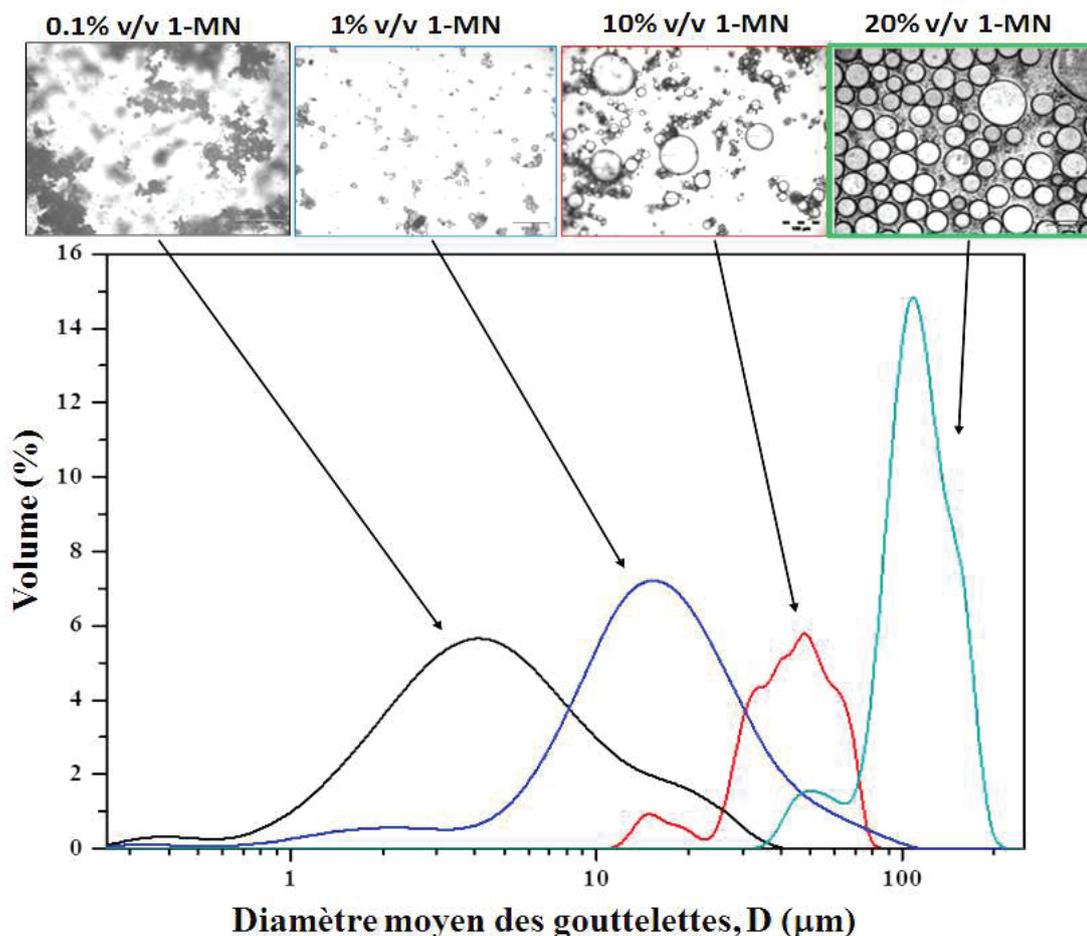


Figure C.III.6. Distribution de tailles d'une séquence d'émulsions contenant des fractions volumiques différentes de 1-MN/eau stabilisées par 1% en masse de TiO₂ non modifié, accompagnée par les images de microscopie optique correspondant à ces émulsions.

Pour une fraction volumique égale à 0,1% de 1-MN, les résultats de l'émulsification montrent la formulation d'émulsions stables avec des gouttelettes fines de taille moyenne d'environ 5 μm. Par conséquent, ce rapport a été sélectionné pour réaliser les tests de dégradation photocatalytique du 1-MN en émulsion.

C.III.4. Dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles en émulsions.

C.III.4.1. Étude de la dégradation photocatalytique de l'émulsion 1-MN/eau stabilisée par des particules de TiO₂ non modifié.

L'objectif principal de cette partie est de montrer l'utilité de l'utilisation des émulsions de Pickering dans les applications de traitement des eaux par photocatalyse hétérogène. Pour valider cette idée, deux systèmes ont été considérés pour subir la dégradation photocatalytique : (i) une émulsion 1-MN/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO₂ non modifié et (ii) un mélange non émulsionné de 1-MN/eau en présence de TiO₂. Les résultats de

la photodégradation sous irradiation UV de ces deux systèmes sont présentés dans la figure C.III.7.

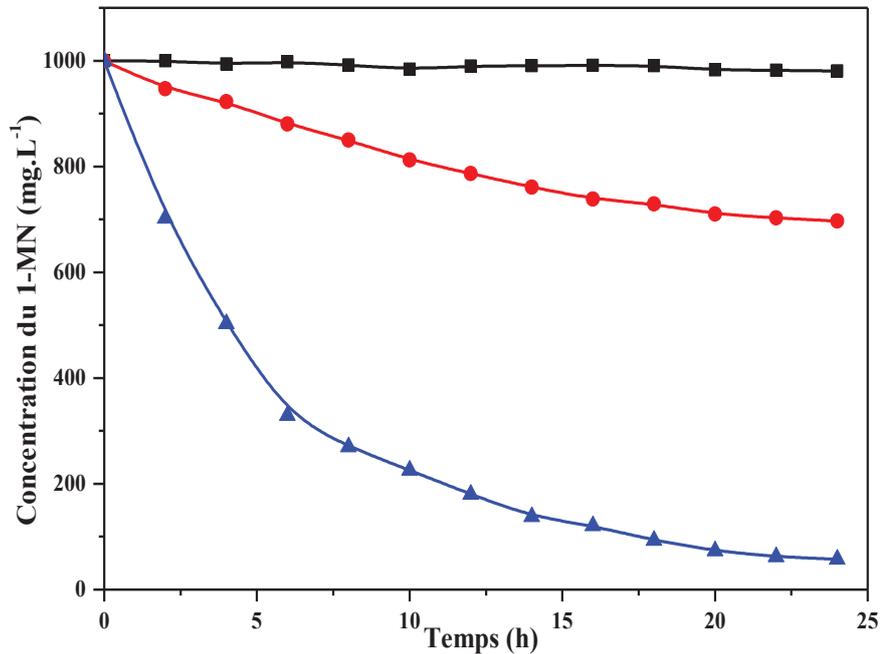


Figure C.III.7. Dégradation photocatalytique du 1-MN (0,1%), (—■—) test à l'obscurité en absence de catalyseur ; (—●—) mélange non émulsionné en présence de 1% en masse de TiO₂ non modifié ; (—▲—) émulsion stabilisée par 1% de TiO₂ non modifié.

L'allure des courbes obtenues montre que la concentration initiale de 1-MN diminue progressivement en fonction du temps pour les deux systèmes. Cependant, la dégradation photocatalytique dans le système émulsionné est significativement plus rapide et atteint 95% après 24 h d'irradiation UV. Seulement 25% de la concentration initiale de 1-MN sont dégradés pendant la même durée (24 h) dans le mélange 1-MN/eau non émulsionné. Étant donné les valeurs des paramètres suivants : le volume total dans le photoréacteur est $V = 160$ mL, la fraction volumique de 1-MN est $\phi_{1-MN} = 0,1\%$, et la taille des gouttelettes du 1-MN est $D = 5$ μm , alors l'aire interfaciale totale 1-MN/eau dans le système émulsionné est :

$$A = \frac{6 V \phi_{1-MN}}{D} \approx 0,02 \text{ m}^2$$

La taille des gouttelettes dans le système non émulsionné (seulement agité à l'aide d'un agitateur mécanique avec une vitesse de rotation 500 tr/min) est de l'ordre de 1-2 mm, donnant des valeurs d'aire interfaciale comprises entre 5×10^{-5} et 10^{-4} m², soit 50 à 100 fois inférieure à la valeur obtenue dans le système d'émulsion de Pickering.

Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

Dans le système non émulsionné, la photodégradation de 1-MN a lieu dans la phase aqueuse saturée de 1-MN (solubilité de 1-MN dans l'eau à 20°C est de 25 ppm). Les grosses gouttes de 1-MN agissent comme des réservoirs qui libèrent de manière lente le polluant, ce qui entraîne par la suite de façon enchaînée la phase aqueuse saturée du polluant. Par conséquent, puisque la concentration de 1-MN dans la phase aqueuse saturée peut être supposée constante, la vitesse de la réaction de photodégradation était également constante, justifiant ainsi la décroissance linéaire observée dans la partie initiale de la figure C.III.7 pour le système non émulsionné. La cinétique de photodégradation dans le cas de l'émulsion de Pickering était 50 fois plus rapide que dans le système non émulsionné. Cet ordre de grandeur reflète en réalité la différence de dimensions des gouttelettes entre les deux systèmes. En effet, la taille des gouttelettes est le paramètre principal affectant la dégradation photocatalytique dans l'émulsion de Pickering. La toxicité des produits intermédiaires d'oxydation est également un sujet de préoccupation. Par conséquent, la compréhension des transformations chimiques au cours de la dégradation photocatalytique de 1-MN et l'identification des produits intermédiaires sont des points extrêmement importants.

La photodégradation induite du naphthalène [18] et de ses dérivés substitués [19] en présence de TiO₂ a été étudiée de manière approfondie dans la littérature pertinente, de sorte qu'une discussion mécanistique détaillée est inutile et hors des objectifs du présent rapport. Toutefois, certaines constatations spécifiquement liées au système particulier dans cette étude méritent d'être mentionnées. Les produits de photo-oxydation ont été détectés par analyse GC-SM et identifiés par une comparaison assistée par une base de données de spectroscopie de masse. Comme a été précédemment rapporté, le 1-MN subit d'abord l'oxydation du groupe méthyle, donnant des produits d'oxydation successifs tels que l'alcool correspondant (1-naphtalèneméthanol) et l'aldéhyde (1-naphtalèncarboxaldéhyde) (Figures C.III.8 A et B, respectivement).

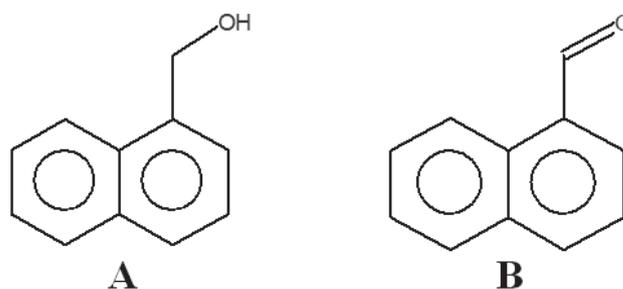


Figure C.III.8. Structures de deux produits identifiés par analyse GC-MS durant la dégradation photocatalytique de 1-MN dans des émulsions de Pickering : (A). 1-naphtalèneméthanol, (B) 1-naphtalèncarboxaldéhyde.

À la différence des travaux de recherche menés précédemment, les analyses par GC-MS montrent l'existence de composés plus lourds obtenus par addition d'intermédiaires radicalaires. En particulier, des quantités non négligeables d'ester 4-formyl-phénylique d'acide 4-(1,3-diméthyl-2-naphthyl)-1,2-benzènediol et naphthalène-1-carboxylique (Figures 12 A et B, respectivement) ont été identifiées.

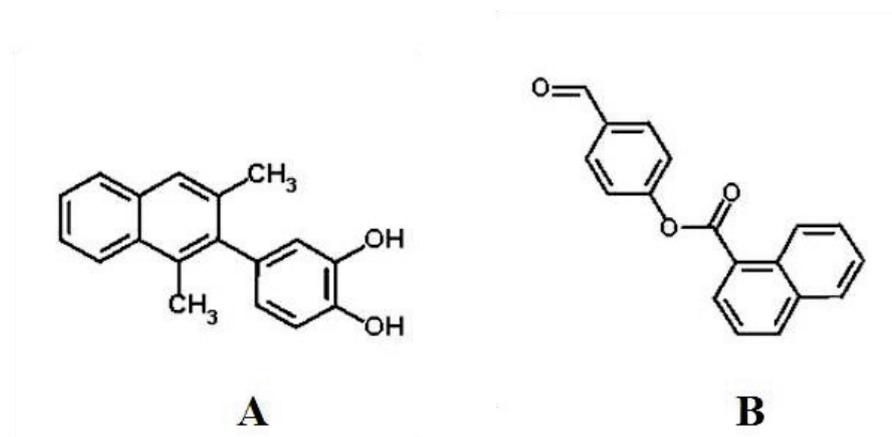


Figure C.III.9. Structures des deux produits identifiés par analyse GC-MS durant la dégradation photocatalytique de 1-MN dans des émulsions de Pickering : (A) 4-(1,3-diméthyl-2-naphthyl)-1,2-benzènediol, (B) naphthalène-1-acide carboxylique 4-formyl-phényl ester.

La présence de ces composés peut être comprise en considérant que la dégradation photocatalytique se produit à la surface des gouttelettes 1-MN agissant comme des microréacteurs.

Par conséquent, la probabilité d'addition des radicaux intermédiaires produits est plus élevée dans l'émulsion de Pickering que dans les systèmes cités dans la littérature où la dégradation de 1-MN s'est produite dans l'acétonitrile ou dans des solutions aqueuses faiblement concentrées.

C.III.3.2. Études de la dégradation photocatalytique de l'émulsion NB/eau stabilisée par des particules de TiO₂-F.

Concernant la dégradation photocatalytique du nitrobenzène (NB), les tests ont été effectués sur des émulsions NB/eau avec des fractions volumiques du NB égal à 0,1%. La sélection de ce rapport volumique qui présente une concentration du NB égale à ≈ 1000 ppm a été basée sur l'idée que la formulation de petites gouttelettes permet d'avoir une grande surface de contact entre le polluant et le photocatalyseur. De plus, une émulsion très diluée permet de laisser pénétrer les photons du rayonnement UV. La figure C.III.10a présente une image de

microscopie optique de l'émulsion NB (0,1%)/eau stabilisée par 1% en masse de nanoparticules de TiO₂-F.

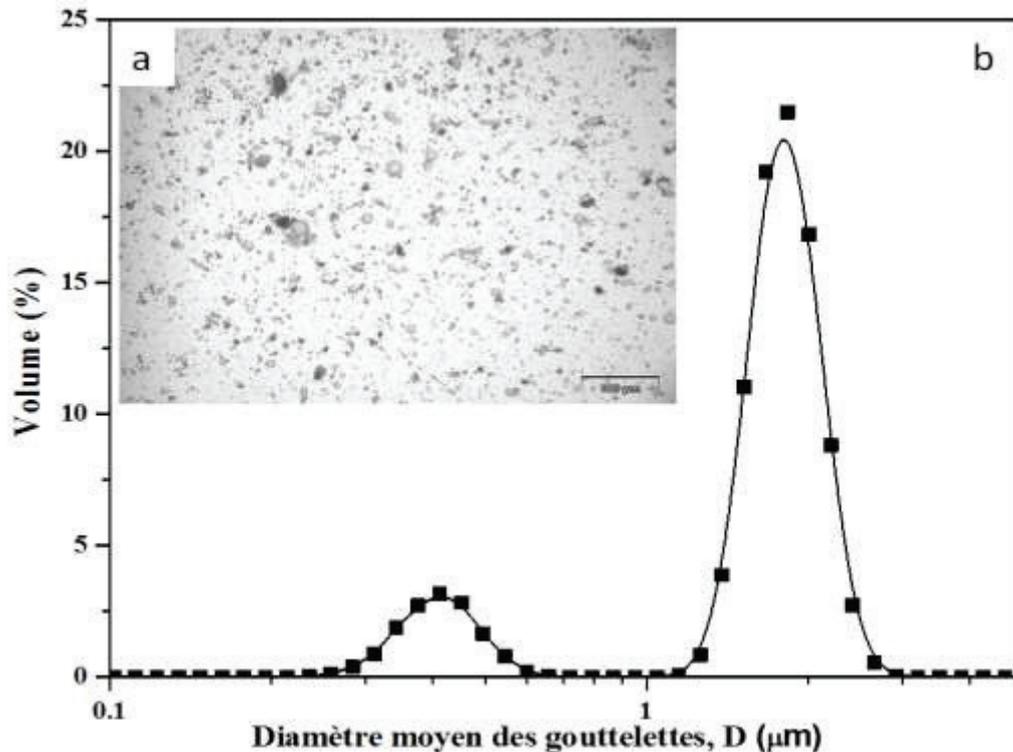


Figure C.III. 10. (a) Image de microscopie optique en transmission de l'émulsion (0,1%) NB/eau stabilisée par 1% en masse de TiO₂-F et (b) distribution de tailles de gouttelettes.

L'observation microscopique de cette émulsion montre des gouttelettes de NB bien dispersées dans l'eau. Ces gouttelettes sont de tailles fines et bien entourées par les nanoparticules de TiO₂-F. Les résultats d'analyse granulométrique (Figure C.III.10b) montrent une distribution de taille sous forme de deux populations distinctes. Une population de grandes tailles correspond à la distribution de taille des gouttelettes d'émulsion (4 μm). La deuxième dont la taille moyenne est de l'ordre de 300 à 400 nm représente des agrégats des particules de TiO₂-F en excès dans la suspension aqueuse.

Pour développer les avantages des émulsions de Pickering dans le procédé de dégradation photocatalytique, trois systèmes ont été préparés et irradiés par une lampe LLP UVA (8 mW·cm⁻²); (i) un mélange NB/eau non émulsionné en présence de TiO₂-F, (ii) une émulsion NB/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO₂ non modifié et (iii) une émulsion NB/eau stabilisée par des nanoparticules de TiO₂-F. Les résultats de la cinétique de dégradation photocatalytique sont illustrés sur la figure C.III.11.

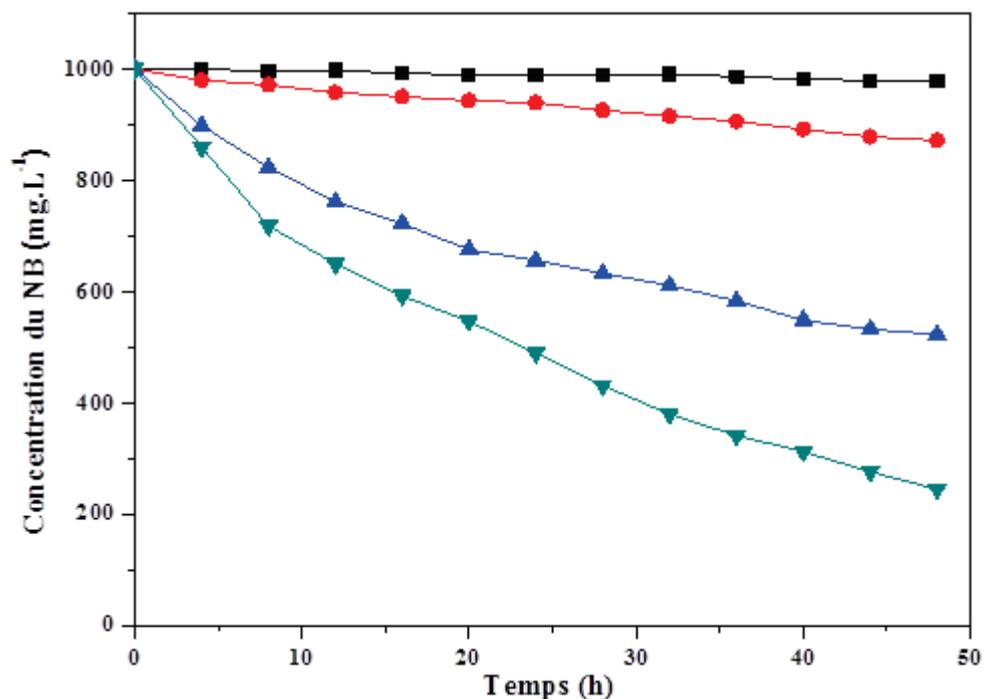


Figure C.III.11. Dégradation photocatalytique du NB (0,1%), (—■—) test à l'obscurité en absence de catalyseur ; (—●—) mélange non émulsionné en présence de 1% en masse de TiO₂-F; (—▲—) émulsion de Pickering stabilisée par 1% de TiO₂ non modifié ; (—▼—) émulsion de Pickering stabilisée par 1% de TiO₂-F.

La Figure C.III.11 montre que quel que soit le système utilisé, la concentration du NB a diminué en fonction du temps. Cependant, la cinétique de la photodégradation de ce polluant a varié selon le système étudié.

En conséquence, seulement 13% de la concentration initiale de NB ont été photodégradés après 48 h dans le cas d'un mélange NB/eau non émulsifié. Ce faible pourcentage est dû à la faible surface de contact entre le NB et le photocatalyseur TiO₂-F. Dans ce système, les nanoparticules du photocatalyseur ont été localisées à l'interface planaire NB-eau qui n'était pas suffisante pour fournir une zone de contact élevée entre le polluant et le photocatalyseur.

Dans le cas du système émulsionné, la vitesse de dégradation photocatalytique est nettement plus rapide par rapport à celle du mélange non émulsifié. Les résultats montrent que 48% et 75% de la concentration initiale de NB ont été photodégradés après 48 h en utilisant les photocatalyseurs TiO₂ non modifié et TiO₂-F, respectivement. Cette intensification de la cinétique de la photodégradation est due à l'amélioration de la surface de contact entre le polluant et le photocatalyseur après émulsification.

En particulier, la vitesse de dégradation photocatalytique du NB en émulsion stabilisée par des nanoparticules de TiO₂-F a été plus élevée que celle en émulsion stabilisée par des

Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

nanoparticules de TiO₂ non modifié. Cette différence au niveau de la cinétique de la dégradation peut être attribuée aux effets provenant de la modification de la surface par fluoration ; (i) l'effet sur la formulation des émulsions de Pickering et (ii) l'effet sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique.

Comme il a été déjà mentionné précédemment, seul le TiO₂-F permet la stabilisation d'émulsions de nitrobenzène, ce qui favorise par la suite son adsorption à l'interface NB-eau.

Par ailleurs, pour mieux comparer l'efficacité photocatalytique entre les deux catalyseurs TiO₂ et TiO₂-F, une solution du NB (50 ppm) a été irradiée sous UV en présence de 1 g·L⁻¹ de TiO₂ non modifié et de TiO₂-F, respectivement. La dégradation du NB a été évaluée en mesurant la concentration de NB dans la phase liquide par HPLC (Figure C.III.12).

Initialement, une étude d'adsorption du NB à la surface des deux photocatalyseurs a été réalisée. Le NB a été maintenu sous agitation mécanique pendant 90 min dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. L'adsorption du NB a été prouvée par une diminution de sa concentration dans la phase liquide. Cette diminution peut être évaluée entre les temps -90 et -30 min de l'échelle des temps de la figure. Une fois l'équilibre atteint, la lampe est allumée et la dégradation photocatalytique du NB adsorbé est déclenchée.

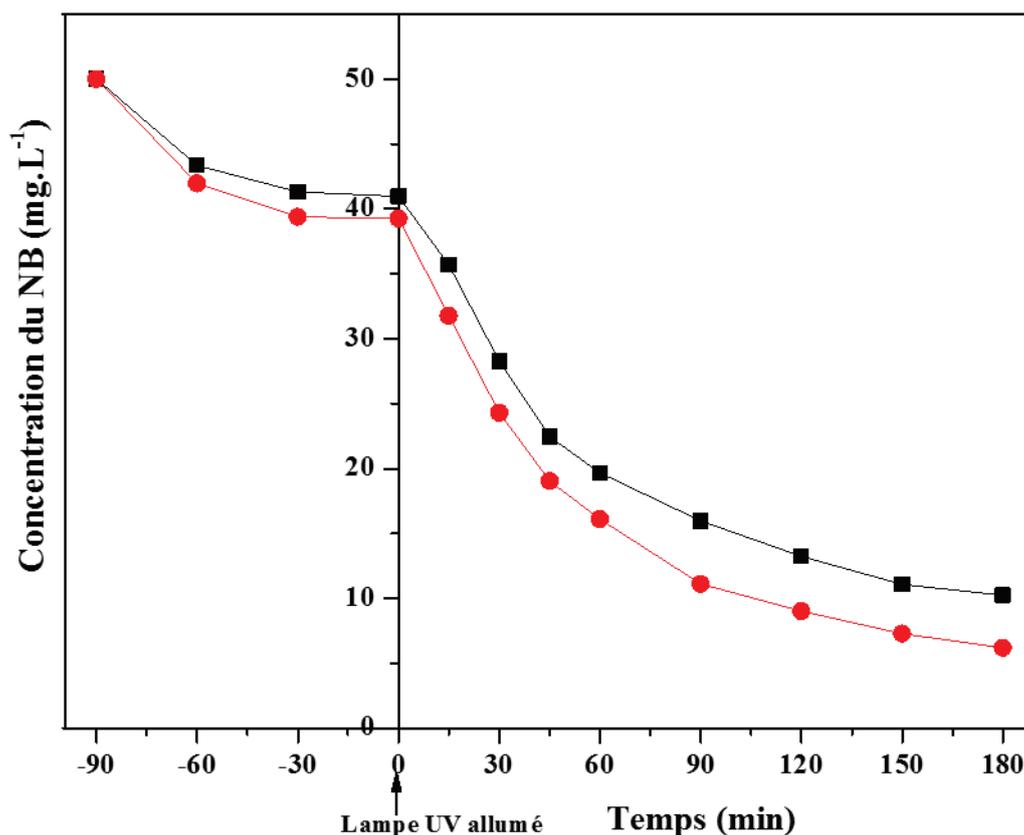


Figure C.III.12. Cinétique de dégradation du NB en présence des photocatalyseurs TiO₂ non modifié (—■—) et TiO₂-F (—●—) sous irradiation UV analysée par HPLC.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du NB en présence de TiO₂-F a été plus rapide que celle en présence de TiO₂ non modifié.

Comme il a été déjà discuté dans le chapitre C.I, la forte électronégativité des ions fluorure permet au photocatalyseur TiO₂-F d'avoir une bonne affinité envers les molécules d'eau, ce qui conduit à la production d'une grande quantité de radicaux OH• en comparaison avec le TiO₂ non modifié. De ce fait, il apparaît que la dégradation du NB a été intensifiée d'une part grâce au procédé d'émulsification permettant une plus grande surface de contact polluant/photocatalyseur, et d'autre part grâce à l'effet de la fluoration du catalyseur permettant une meilleure génération des radicaux oxydants OH•.

C.III.5. Conclusion du chapitre.

Les photocatalyseurs préparés TiO₂ et TiO₂-F ont été utilisés pour la première fois en tant que stabilisants pour des émulsions Pickering.

Les résultats de la formulation ont montré que les nanoparticules de TiO₂ non modifié peuvent stabiliser l'émulsion 1-MN/eau. Par ailleurs, seul le TiO₂-F a réussi à stabiliser l'émulsion NB/eau. Ce succès est dû à un équilibre hydrophile-hydrophobe à la surface du

Intensification de la dégradation photocatalytique des polluants organiques modèles dans des émulsions de Pickering stabilisées par TiO₂ non modifié et TiO₂-F.

photocatalyseur qui entraîne une amélioration de l'aptitude de dispersion du photocatalyseur dans les phases polaire et non polaire.

Les études physico-chimiques de ces émulsions ; 1MN/eau stabilisée par TiO₂ non modifié et NB/eau stabilisé par TiO₂-F ont montré que plusieurs paramètres opérationnels affectent la taille des gouttelettes d'émulsion telles que la quantité des particules solides, la fraction du polluant et le processus d'émulsification.

En comparant la dégradation photocatalytique de ces polluants dans deux systèmes différents, émulsionné et non émulsionné, les résultats ont montré que la dégradation de ces deux polluants a été intensifiée environ 50 fois en utilisant les émulsions de Pickering par rapport au système non émulsionné. De plus, une taille très fine des gouttelettes du polluant émulsifié améliore de façon significative la zone de contact entre le contaminant organique et le photocatalyseur.

Par ailleurs, l'étude par GC-MS de la photodégradation de 1-MN a permis également d'identifier des quantités non négligeables d'ester 4-formyl-phénylique d'acide 4- (1,3-diméthyl-2-naphtyl) -1,2-benzènediol et de naphthalène-1-carboxylique, comme produits de dégradation.

Des émulsions de Pickering stabilisées par de fines particules de photocatalyseur peuvent être efficacement proposées pour des procédés de traitement des eaux contenant des contaminants organiques non solubles.

Le travail de recherche effectué au long de ce chapitre a donné lieu à la rédaction de deux articles intitulés :

« *Photocatalytic degradation enhancement in Pickering emulsions stabilized by solid particles of bare TiO₂* ».

« *Pickering emulsions a new route for intensification of photocatalytic degradation of Nitrobenzene* ».

Références du chapitre.

- [1] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D.E. Resasco, Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface, *Science* 327 (2010) 68–72.
- [2] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, Pickering emulsion stabilized by catalytic polyoxometalate nanoparticles: A new effective medium for oxidation reactions, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 14352–14358.
- [3] R.G. Holdich, I.Y. Ipek, M. Lazrigh, G. Shama, Production and evaluation of floating photocatalytic composite particles formed using Pickering emulsions and membrane emulsification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12509–12516.
- [4] H. Yang, L. Fu, L. Wei, J. Liang, B.P. Binks, Compartmentalization of incompatible reagents within Pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1362–1371.
- [5] L. Leclercq, A. Mouret, S. Renaudineau, V. Schmitt, A. Proust, V. Nardello-Rataj, Self-assembled polyoxometalates nanoparticles as Pickering emulsion stabilizers, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 6326–6337.
- [6] Z. Chen, C. Zhao, E. Ju, H. Ji, J. Ren, B.P. Binks, X. Qu, Design of surface-active artificial enzyme particles to stabilize Pickering emulsions for high-performance biphasic biocatalysis, *Adv. Mater.* 28, (2016) 1682–1688.
- [7] B. Yang, L. Leclercq, J.-M. Clacens, V. Nardello-Rataj, Acidic/amphiphilic silica nanoparticles: new eco-friendly Pickering interfacial catalysis for biodiesel production, *Green Chem.* 19 (2017) 4552–4562.
- [8] F.P. Cakmak, C.D. Keating, Combining catalytic microparticles with droplets formed by phase coexistence: Adsorption and activity of natural clays at the aqueous/aqueous interface, *Sci. Rep.* 7 (2017) 3215.
- [9] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J.M. Clacens, F. De Campo, V. Nardello-Rataj, Pickering interfacial catalysis for biphasic systems: From emulsion design to green reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2006–2021.
- [10] W. Wu, S. Gao, W. Tu, J. Chen, P. Zhang, Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles, *Particuology* 8 (2010) 453–457.
- [11] M.F. Nsib, A. Maayoufi, N. Moussa, N. Tarhouni, A. Massouri, A. Houas, Y. Chevalier, TiO₂ modified by salicylic acid as a photocatalyst for the degradation of monochlorobenzene via Pickering emulsion way, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 251 (2013) 10–17.

- [12] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, S. Lee, Stabilization of Pickering emulsion with surface-modified titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of Direct Red 80, *Catal. Today* 282 (2017) 38–47.
- [13] R. Fang, Y. Liang, X. Ge, M. Du, S. Li, T. Li, Z. Li, Preparation and photocatalytic degradation activity of TiO₂/rGO/polymer composites, *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 1151–1157.
- [14] E.B. Nilsen, R.J. Rosenbauer, C.C. Fuller, B.J. Jaffe, Sedimentary organic biomarkers suggest detrimental effects of PAHs on estuarine microbial biomass during the 20th century in San Francisco Bay, CA, USA, *Chemosphere* 119 (2015) 961–970.
- [15] Y.L. Feng, J.P. Nandy, Y. Hou, F. Breton, B. Lau, J. Zhang, J. Zhu, UV light induced transformation of 1-Methylnaphthalene in the presence of air and its implications for contaminants research, *J. Environmental Protection* 3 (2012) 1519–1531.
- [16] T. Zhang, J. Ma, Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 82–89.
- [17] W.-K. Jo, Y. Won, I. Hwang, R.J. Tayade, Enhanced photocatalytic degradation of aqueous nitrobenzene using graphitic carbon–TiO₂ composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 3455–3461.
- [18] J. Theurich, D.W. Bahnemann, R. Vogel, F.E. Ehamed, G. Alhakimi, I. Rajab, Photocatalytic degradation of naphthalene and anthracene: GC-MS analysis of the degradation pathway, *Res. Chem. Intermed.* 23 (1997) 247–274.
- [19] M.A. Fox, C.-C. Chen, J.N.N. Younathan, Oxidative cleavage of substituted naphthalenes induced by irradiated semiconductor powders, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1969–1974.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La gestion des eaux est un problème mondial majeur, qu'elle soit vouée à la potabilisation, à la réutilisation des eaux usées ou au traitement pour le rejet dans l'environnement. La persistance de polluants résiduels après des traitements conventionnels et l'application de normes de plus en plus contraignantes a amené à mettre en œuvre de nouveaux procédés de traitement. Aujourd'hui, ce travail de recherche pluridisciplinaire a montré des résultats encourageants concernant l'intensification de la dégradation des polluants organiques non ou peu miscibles dans l'eau par photocatalyse hétérogène en appuyant sur l'utilisation des émulsions de Pickering. Ce travail a été effectué dans des laboratoires complémentaires en élaboration et modification de surface des catalyseurs, en physicochimie des émulsions stabilisées par des particules solides (émulsions de Pickering) et en étude des mécanismes de la photocatalyse.

Dans cette thèse, les nanoparticules de TiO_2 ont été initialement synthétisées par la méthode sol-gel. Les paramètres du protocole de synthèse ont été établis afin d'avoir le photocatalyseur TiO_2 anatase sous forme de particules sphériques ayant des tailles nanométriques pour assurer une grande surface spécifique.

Ce photocatalyseur, TiO_2 non modifié, a été sélectionné comme étant le photocatalyseur de base dans ce travail. Dans l'objectif d'avoir un équilibre hydrophile-hydrophobe à sa surface, cette dernière a subi une fluoration à partir d'une solution de NaF pour obtenir le photocatalyseur $\text{TiO}_2\text{-F}$.

Pour rassembler le maximum d'informations sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des photocatalyseurs préparés, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre. Les résultats ont montré que la modification de la surface de TiO_2 par fluoration n'a pas entraîné des modifications sur ses propriétés structurales et morphologiques (phase cristalline, taille et forme des particules et surface spécifique). Cependant cette modification a apporté des changements importants dans les propriétés optiques de TiO_2 (changement de la bande interdite).

Pour comparer l'efficacité photocatalytique des deux photocatalyseurs préparés, la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle, le 1-méthyl-naphtalène, en solution aqueuse a été effectuée en présence de TiO_2 non modifié, $\text{TiO}_2\text{-F}$ et P25 respectivement. Les résultats ont montré que la dégradation en présence de $\text{TiO}_2\text{-F}$ a été améliorée par rapport aux photocatalyseurs TiO_2 non modifié et P25. Cette amélioration a été expliquée par les effets synergiques provenant de la bonne affinité de la surface de $\text{TiO}_2\text{-F}$ pour les molécules d'eau

conduisant à une meilleure dispersion, et de la meilleure séparation des paires e-/h+, par rapport au TiO₂ non modifié.

Après cette étape de synthèse et de caractérisation, une série d'huiles contenant des polluants organiques modèles de différentes polarités a été utilisée pour la formulation des émulsions de Pickering. Des émulsions de type huile-dans-eau stabilisées exclusivement par des nanoparticules de TiO₂ et TiO₂-F. Les nanoparticules de TiO₂ non modifié ont réussi à stabiliser le 1-méthyl-naphthalène, le toluène et l'huile minérale. Ces résultats peuvent être considérés comme des nouvelles performances dans les applications des émulsions de Pickering. Concernant le TiO₂-F, ce dernier a réussi à stabiliser une large gamme d'huiles par rapport au TiO₂ non modifié : le nitrobenzène, le 1-méthyl-naphthalène, le toluène et l'huile de tournesol. Ces formulations ont permis d'obtenir des émulsions stables sans séparation de phases pendant au moins 2 mois de stockage à une température ambiante. La polarité des huiles n'a aucune corrélation apparente avec la stabilité des émulsions réalisées.

Les résultats de la formulation des différentes émulsions ont montré que les gouttelettes avaient de grandes tailles (60 à 140 µm) quelle que soit la nature d'huile utilisée. La distribution de la taille des gouttelettes entourées par TiO₂-F est souvent inférieure à celle des gouttelettes stabilisées par TiO₂ non modifié dans les mêmes conditions expérimentales. De plus, il a été constaté que les particules adsorbées à l'interface peuvent s'organiser selon plusieurs configurations. L'étude de la mouillabilité sur ces émulsions a montré que les angles de contact calculés à la surface de TiO₂-F sont proches de 90° par rapport à ceux calculés à la surface de TiO₂ non modifié. De ce fait, il a été confirmé que l'équilibre hydrophile/hydrophobe attribué à la surface de TiO₂-F améliore de façon significative la formulation des émulsions ainsi que leurs stabilités. Généralement, pour cette série d'huiles, une stabilité élevée des émulsions a été obtenue en conditions de mouillage partiel dont l'angle de contact a varié entre 60 ° et 130°.

L'étude de l'effet de la salinité sur la taille moyenne des gouttelettes a montré que la distribution des tailles des émulsions évolue à peu près de la même façon quelle que soit la quantité de CaCl₂ introduite dans l'émulsion.

Une étude sur la caractérisation d'une émulsion toluène/eau stabilisée par les deux photocatalyseurs TiO₂ et TiO₂-F séparément a montré que la taille des gouttelettes d'émulsion de Pickering dépend des quantités relatives en particules et en huile. La stabilité des émulsions est faible pour des rapports photocatalyseur/huile faibles. Pour les rapports

intermédiaires, la stabilité est satisfaisante et on peut contrôler la taille des gouttelettes par la variation du taux du photocatalyseur. Pour des rapports photocatalyseur/huile importants, on peut obtenir un excès du photocatalyseur dans la phase externe de l'émulsion.

Une tentative de formulation des émulsions de Pickering avec une fraction volumique d'huile inférieure à 1% a montré la formation de gouttelettes très fines bien dispersées dans la phase aqueuse et entourées par des nanoparticules solides. Ces résultats ne sont pas en accord avec les travaux annoncés récemment par Koos et al, où ils ont montré qu'une faible fraction de la phase dispersée entraîne une modification de ses propriétés rhéologiques qui peuvent être changées d'un état de type fluide à un état de gel.

Dans la dernière partie, notre objectif a consisté à montrer l'utilité des émulsions de Pickering dans les applications de traitement des eaux par photocatalyse hétérogène.

Dans ce contexte, deux polluants modèles ont été sélectionnés en se référant aux résultats de la formulation des émulsions. Ces derniers ont montré d'une part que les nanoparticules de TiO_2 non modifié peuvent stabiliser l'émulsion 1-MN/eau. D'autre part, seul le $\text{TiO}_2\text{-F}$ a réussi à stabiliser l'émulsion NB/eau. Les tests photocatalytiques réalisés durant ce travail ont montré que la dégradation a été intensifiée presque 50 fois en utilisant les émulsions de Pickering par rapport au système non émulsionné pour les deux polluants.

Les émulsions de Pickering stabilisées par de fines particules de photocatalyseur peuvent être efficacement proposées comme procédés de traitement des eaux contenant des contaminants organiques non solubles.

Le nombre de polluants insolubles dans l'eau est infini, de ce fait, ce travail de recherche ouvre de nombreuses perspectives pour la nature du polluant ainsi que la nature des particules solides à propriétés photocatalytiques utilisées comme stabilisants. Il est intéressant d'élargir la liste des polluants à tester pour optimiser un photocatalyseur efficace pour la stabilisation des émulsions d'un part et l'amélioration de l'efficacité photocatalytique d'autre part.

Enfin, toute cette étude a été réalisée à l'échelle du laboratoire, il serait intéressant d'effectuer une étude process complète et d'étudier le cycle de vie des catalyseurs avant de passer à l'échelle du pilote pour vérifier l'industrialisation de notre système.

Titre : *Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering.*

Résumé : Ce travail de thèse examine une nouvelle méthode prometteuse pour la dépollution efficace des eaux contaminées par des polluants organiques insolubles de type toluène, 1-méthyl-naphtalène, nitrobenzène,.... Cette méthode d'oxydation avancée repose sur la photocatalyse hétérogène dans des émulsions de Pickering. Dans ce type d'émulsions, les tensioactifs stabilisants des gouttelettes huileuses sont remplacés par des nanoparticules solides à propriétés photocatalytiques élevées. Par ailleurs, ces nanoparticules solides doivent remplir les conditions de mouillabilité partielle dans les deux phases aqueuse et huileuse grâce à un équilibre hydrophile-hydrophobe à leur surface. Pour cette raison, le dioxyde de titane (TiO₂) anatase a été préparé par la méthode sol-gel puis modifié par fluoruration pour obtenir le catalyseur TiO₂-F. L'objectif est de formuler des émulsions de Pickering de type huile dans l'eau (H/E) à partir de polluants organiques de faible solubilité dans l'eau. Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par XRD, BET, SEM, DRS, XPS, et TG-TD-MS. Il a été montré que la fluoruration apporte des changements importants dans les propriétés optiques du TiO₂ et a amélioré l'équilibre hydrophile/hydrophobe à sa surface de façon significative. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que des émulsions de Pickering stables peuvent être formulées en utilisant des particules de TiO₂ ou TiO₂-F de taille nanométrique. Le type et la stabilité des émulsions dépendent de la mouillabilité des nanoparticules stabilisantes évaluées par des mesures d'angle de contact. La mouillabilité des nanoparticules a été trouvée fortement dépendante du type d'huile en raison des contributions de la polarité et des interactions spécifiques avec les polluants. L'étude des émulsions de Pickering par conductivité électrique, microscopie optique et diffusion de la lumière a montré qu'une stabilité élevée a été obtenue dans des conditions de mouillage partiel : angle de contact dans l'eau compris entre 70 et 110°. L'évolution de la taille des gouttelettes d'huiles avec le rapport de masse huile/photocatalyseur a confirmé une forte adsorption des nanoparticules de catalyseur sur les gouttelettes d'huiles. Finalement, les émulsions jugées stables ont été photodégradées sous rayonnement UV. La cinétique de photodégradation des polluants organiques mesurée par HPLC a montré que la dégradation a été intensifiée en utilisant les émulsions de Pickering par rapport aux systèmes non émulsionnés. Ces résultats ont prouvé que l'utilisation des émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de dioxyde de titane constituait un moyen efficace et innovateur pour intensifier la dégradation photocatalytique des polluants organiques.

Mots clés : émulsions de Pickering, photocatalyse, TiO₂, TiO₂-F

Title: *Intensification of organic pollutants degradation by photocatalysis in Pickering emulsions.*

Abstract: This thesis examines a promising new method for the effective depollution of water contaminated by insoluble organic pollutants such as toluene, 1-methylnaphthalene, nitrobenzene, etc. This advanced oxidation method is based on heterogeneous photocatalysis in Pickering emulsions. In this type of emulsion, the stabilizing surfactants of the oily droplets are replaced by solid nanoparticles having high photocatalytic properties. Moreover, these solid nanoparticles must fulfill the conditions of partial wettability in both aqueous and oily phases thanks to a hydrophilic-hydrophobic balance on their surface. For this reason, the titanium dioxide (TiO₂) anatase was prepared by the sol-gel method and then modified by fluorination to obtain the TiO₂-F catalyst. The objective is to formulate Pickering oil-in-water (O/W) emulsions from organic pollutants of low water solubility. The synthesized catalysts were characterized by XRD, BET, SEM, DRS, XPS, and TG-TD-MS. It has been shown that fluorination brings about important changes in the optical properties of TiO₂ (change in band gap) and improves the hydrophilic / hydrophobic balance at its surface significantly. Moreover, the obtained results indicate that stable Pickering emulsions can be formulated using TiO₂ or TiO₂-F nanoparticles. The type and stability of the emulsions depend on the wettability of the stabilizing nanoparticles evaluated by contact angle measurements. The wettability of the nanoparticles has been found to be highly dependent on the type of oil due to the contributions of polarity and specific interactions with pollutants. The study of Pickering emulsions by electrical conductivity, optical microscopy and light scattering showed that high stability was obtained under partial wetting conditions: contact angle in water between 70 and 110°. The change in the size of the oil droplets with the oil/photocatalyst mass ratio confirmed a strong adsorption of the catalyst nanoparticles on the oil droplets. Finally, the judged stable emulsions were photodegraded under UV radiation. The photodegradation kinetics of organic pollutants measured by HPLC showed that degradation was intensified using Pickering emulsions compared to non-emulsified systems. These results have shown that the use of Pickering emulsions stabilized by titanium dioxide nanoparticles is an effective and innovative way to intensify the photocatalytic degradation of organic pollutants.

Keywords: Pickering emulsion, photocatalysis, TiO₂, TiO₂-F.