THESE
Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Ecole Nationale de Chimie de Montpellier (ENSCM)

Thèse préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459 et l'unité de recherche UMR 5257-ICSM

Spécialité : **Chimie Séparative Matériaux et Procédés**

Présentée par **Fabrice LORIGNON**

Assemblage monolithique de Metal-Organic Frameworks (MOFs) pour le traitement d'effluents

Soutenue le 1er décembre 2021 devant un jury composé de

Mme Anne JULBE, Directrice de recherche CNRS, IEM, Montpellier	**Examinatrice (Présidente de Jury)**
M. David FARRUSSENG, Directeur de recherche CNRS, IRCELYON, Lyon	**Rapporteur**
Mme Véronique SCHMITT, Directrice de recherche CNRS, CRPP, Bordeaux	**Rapporteur**
M. Arthur ROUSSEY, Ingénieur chercheur, HDR, CEA	**Examinateur**
Mme Anne GALARNEAU, Directrice de recherche CNRS, ICGM, Montpellier	**Examinatrice**
M. Michaël CARBONI, Ingénieur chercheur, HDR, CEA	**Encadrant**
M. Alban GOSSARD, Ingénieur chercheur, CEA	**Encadrant**
Daniel MEYER, Directeur de recherche, ICSM	**Directeur de thèse**

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces 3 années au sein du CEA Marcoule : Monsieur Daniel MEYER, chef du laboratoire (LHYS) et Agnès GRANDJEAN ex-chef de laboratoire (LPSD) pour leur accueil et sans qui la réalisation de la thèse n'aurait été possible. En tant que directeur de thèse D. Meyer a été un véritable soutien moral et scientifique durant ces 3 années. Michaël CARBONI, ingénieur de recherche et mon encadrant, m'a permis d'intégrer rapidement au le groupe ; je tiens à le remercier pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, sachant répondre à toutes mes interrogations sur le déroulement des travaux de la thèse ; sans oublier sa participation à ce manuscrit. Alban GOSSARD, ingénieur de recherche et mon second encadrant m'a permis de développer mon esprit critique, nos heures de discussion en rhéologie et physico-chimie m'ont aidé à mieux définir mon projet professionnel pour l'après thèse. Je les remercie Mika et Alban pour les remarques constructives mais aussi leurs blagues quotidiennes.

Grand merci à l'ensemble des permanents du LHYS, à savoir Damien BOURGEOIS et Jérôme MAYNADIE pour leur disponibilité ; à l'ensemble des non permanents Tennessee, Raphaël, July, Eléonore, Emilie, Elizabeth, Ali, Michaël, Sabrine, Camille (s), Naïs pour les moments de grand réflexion intellectuelle et les sorties entre collègues. Je tiens à remercier, tout l'Institut de chimie séparative de Marcoule (ICSM) pour la bonne ambiance et humeur partagée.

Merci à ma famille pour son infaillible soutien à qui je dédie ce travail comme preuve qu'il est possible de partir d'une famille modeste et d'atteindre un niveau social plus élevé. Je remercie aussi Mélissa, Haddad, Neto, Birsen, Aïcha, Hassan et Bob pour les encouragements quotidiens tout au long de cette période.

Table des matières

Remerciements 2
Table des matières 3
INTRODUCTION GENERALE 7
Chapitre 1 : Etat de l'art sur la mise en forme de MOFs en matériaux à porosité hiérarchisée 13
A. MOFs (Metal-Organic Frameworks) 15
I. Propriétés des MOFs 15
II. Domaines d'applications 23
B. Mise en forme de matériaux à porosité hiérarchisée à base de MOFs 27
I. Méthodes « mécaniques » 27
II. Méthodes à gels Métallo-organiques 30
III. Dépôt et croissance 33
IV. Méthode de mise en forme par templating par émulsion de Pickering 36
C. Emulsions de Pickering 37
I. Approche théorique 38
II. Paramètres influençant la stabilité d'une émulsion de Pickering 44
III. Phénomènes physico-chimiques au sein des émulsions de Pickering 51
IV. Synthèse de matériaux à partir d'émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs 55
D. Conclusion du chapitre 1 61
Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales 63
A. Caractérisation de solides et surfaces 65
I. Diffraction des Rayons X (DRX) 65
II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 66
III. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 66
IV. Evaluation de la porosité et calcul de la surface spécifique 66
V. Analyse Thermogravimétrique (ATG) 69
B. Caractérisations physico-chimiques (solide/interfaces et solide en solution) 70
I. Tension interfaciale (IFT) 70
II. Angle de contact à l'eau (WCA) 70
III. Potentiel Zêta 71
IV. Mesure du pH 72
C. Caractérisations des émulsions de Pickering 73
I. Microscopie optique 73
II. Analyses rhéologiques 74

III. Cryo-microscopie électronique à balayage (Cryo-MEB) 75
D. Etude de la sorption de molécules perfluorées 76
E. Caractérisation et suivi de la sorption de molécules 77
I. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 77
Chapitre 3 : Microstructure et Rhéologie d'émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOFs 79
A. Méthodes expérimentales 81
I. Synthèse des particules du MIL-96(Al) 81
II. Formulation d'émulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al) 81
B. Particules de MIL-96(Al) : morphologie et propriétés 83
I. Caractéristiques des particules 83
II. Particules en solution (pH et potentiel zêta) 85
III. Propriétés interfaciales des particules 86
C. Emulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al) 87
I. Observations générales 87
II. Taille des gouttelettes 89
III. Mise en évidence de l'arrêt de coalescence 91
IV. Autres facteurs influençant la stabilité des émulsions de Pickering 93
D. Propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MIL-96(Al) 95
I. Ecoulement des émulsions 96
II. Mesures oscillatoires 103
E. Conclusion du chapitre 3 108
Chapitre 4 : Assemblage de matériaux poreux à partir d'émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOFs 111
A. Méthodologie expérimentale 112
I. Composition des émulsions de Pickering pour la préparation de monolithes 112
II. Formulation des émulsions de Pickering 114
B. Emulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al) avant polymérisation 116
I. Observations générales sur les nouvelles formulations 116
II. Impact de la formulation sur les propriétés rhéologiques 117
C. Matériaux à porosité contrôlée : MIL-96(Al)@PolyHIPEs 119
I. Porosité des polyHIPEs 120
II. Cristallinité et spectre infrarouge (IR) 124
III. Comportement thermique 125
IV. Accessibilité des particules dans les polyHIPEs 126

V. Propriétés mécaniques 128
VI. Propriétés hydrodynamiques : Perte de charge 128
D. Conclusion du chapitre 4 133
Chapitre 5 : Contrôle des propriétés de surface des polyHIPEs par réglage de l'hydrophobicité des particules de MOFs 135
A. Méthodologie expérimentale 137
I. Synthèse UiO-66(F4) 137
II. Adsorption de molécules perfluorées par les particules UiO-66(F4) 138
III. Formulation d'émulsions de Pickering stabilisées PFOA@UiO-66(F4) 138
IV. Préparation des polyHIPEs à base PFOA@UiO-66(F4) 139
B. MOFs à base de zirconium : UiO-66(F4) 140
I. Structure de l'UiO-66(F4) 140
II. Mécanisme de formation de l'UiO-66(F4) 141
III. Caractérisation des particules d'UiO-66(F4) 142
IV. Caractérisations des particules d'UiO-66(F4) en solution 144
C. Hydrophobicité contrôlée des particules : PFOA@UiO-66(F4) 148
I. Adsorption des molécules de PFOA 148
II. Propriétés des particules PFOA@UiO-66(F4) 151
III. Hydrophobicité des particules PFOA@UiO-66(F4) 155
D. Emulsions de Pickering stabilisées par des particules de PFOA@UiO-66(F4) 156
I. Réseau de gouttelettes des émulsions 156
II. Elasticité des émulsions de Pickering stabilisées par PFOA@UiO-66(F4) 160
E. Monolithes à porosité hiérarchisée à base de PFOA@UiO-66(F4) 164
I. Cristallinité des PH-PFOA@UiO-66(F4) 164
II. Morphologie des pores 165
III. Evolution de la structure poreuse et la surface spécifique 166
F. Conclusion du chapitre 5 169
CONCLUSION GENERALE 171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 177
ANNEXES 195
Annexe I : Techniques expérimentales 196
A. Diffraction des rayons X 196
B. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 197
C. Microscopie électronique 198
D. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote 199
E. Mesure de la tension interfaciale 201

F. Potentiel zêta 203
Annexe II : Emulsions de Pickering stabilisées par les particules de MIL-96(Al) 205
A. Surface spécifique des particules de MIL-96(Al) 205
B. Identification de présence des MOFs dans la phase continue des émulsions 205
C. Module de stockage G' des émulsions de Pickering 206
Annexe III : MIL-96(Al)@PolyHIPEs 207
A. Calcul des surfaces spécifique des polyHIPEs 207
B. Capacité d'adsorption de CO_2 sur les MOFs issus du recylage des déchets de batteries 208
C. Distibution des pores méthode BJH 209
Annexe IV : PH-PFOA@UiO-66(F4) 210
A. Surfaces spécifiques BET 210
B. Adsorption des molécules de PFOA sur les particules UiO-66(F4) 213
C. Module de stockage G' des émulsions de Pickering 213
D. PolyHIPEs 214
Annexe V : Articles Publiés 215
A. Hierarchically porous monolithic MOFs: An ongoing challenge for industrial-scale effluent treatment 215
B. Microstructural and rheological investigation of upcycled metal-organic frameworks stabilized Pickering emulsions 216
C. From wastes to interconnected porous monolith: Upcycling of Al-based metal organic framework via Pickering emulsion template 217
Résumé 218
Mots clés 218
Abstract 219
Keywords 219

INTRODUCTION GENERALE

Durant la dernière décennie, les phénomènes de pollution de l'air et de l'eau ont largement évolué, principalement dus à la surproduction et la surconsommation des populations. La croissance de l'industrie demande un énorme besoin en ressources et énergie impactant considérablement notre environnement. L'industrie produit des effluents d'origines diverses nécessitant un traitement spécifique avant leur rejet dans l'environnement. Les rejets liquides sont composés de matières organiques, de particules en suspension, de composés azotés, phosphorés et/ou de métaux lourds. La pollution de l'eau a un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Par ailleurs, la concentration des gaz à effet de serre (CO_2, CH_4, NOx…) augmente dans l'atmosphère avec l'industrialisation. Ces émissions, générées principalement par la combustion des sources énergétiques fossiles, entraînent des changements climatiques qui perturbent les écosystèmes à l'équilibre fragile de notre planète. Dans un objectif de réduction de la toxicité des rejets, des procédés de traitement en colonne garnie et monolithes mettant en œuvre des adsorbants sont envisagés et étudiés. La structure poreuse au sein des matériaux est sélectionnée selon l'échelle à laquelle le procédé s'applique. Par exemple les matériaux macroporeux sont essentiellement retrouvés dans les procédés à l'échelle pilote et industrielle pour limiter les contraintes de transport dans les pores. Le développement de matériaux poreux innovants est donc de première importance pour le traitement des effluents. De plus, leur mise en forme en colonne en prenant en compte les problématiques de transport dans les réseaux poreux est également crucial pour une utilisation optimisée.

Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont une classe de matériaux poreux hybrides qui se présentent comme étant un moyen efficace pour réduire la pollution dans les effluents. Les MOFs sont des solides moléculaires cristallins organisés par l'autoassemblage de blocs organiques et blocs métalliques. Ces matériaux sont attrayants pour leurs propriétés exceptionnelles comme leur porosité, leur surface spécifique importante ou même leur stabilité chimique et thermique [1]. Leur conception sur mesure, offerte par les différentes combinaisons de ligands et de métaux possibles, confère aux MOFs un large éventail d'applications telles que la séparation et le stockage de gaz, la catalyse hétérogène, le traitement des effluents, la séparation des métaux, la vectorisation de médicaments ou la photocatalyse [2–7].

Cependant, la taille nanométrique ou micrométrique des cristaux généralement obtenus à partir de synthèses conventionnelles (voie solvothermale) n'est pas nécessairement adaptée pour une application à l'échelle industrielle. Ils sont étudiés en batch au laboratoire pour

l'extraction de polluants organiques telles que les molécules perfluorées [8,9] ou pour l'extraction des métaux [10] mais ils doivent être mis sous une forme manipulable avec une structure hiérarchiquement poreuse pour des applications à grande échelle (billes ou monolithes).

La porosité hiérarchisée est une solution prometteuse aux procédés continus en lit fixe pour le traitement d'effluents. La macroporosité améliorera les propriétés hydrodynamiques en lit fixe (réduction de la perte de charge) et la mésoporosité augmentera la surface d'échange entre le matériau actif et l'effluent. L'intégration des MOFs dans un support monolithique peut ainsi apporter de nouvelles opportunités aux procédés de séparation avec le principal avantage d'être facile à manipuler et réutiliser.

Dans la littérature, il existe des techniques permettant de mettre en forme une poudre de matériau en monolithe tout en conservant ses propriétés originales. Certaines d'entre elles ont été appliquées avec succès aux MOFs. Le moyen le plus simple est la méthode mécanique, elle est bien développée dans l'industrie pharmaceutique en galénique, pour la formation de petits granulés comme les médicaments. Malheureusement, ces techniques ne sont pas encore optimisées pour les matériaux poreux car la structure poreuse est considérablement impactée après le processus de compactage de la poudre. D'autres techniques prometteuses sont basées sur le dépôt des MOFs sur substrat poreux ou même la formation directe de monolithe par l'utilisation d'émulsion comme template. La taille des pores des monolithes peut alors être contrôlée pour obtenir des matériaux micro, méso ou encore macroporeux adaptés aux traitements des effluents.

Les travaux de thèse dans ce manuscrit visent à porter des éléments de réponses aux problématiques relatives à la méthode adéquate pour préparer des monolithes à porosité hiérarchisée à base de MOFs tout en conservant au maximum les propriétés des matériaux de base. C'est une étude qui s'articule en 5 chapitres distincts et détaillés ci-après :

Le chapitre 1 est un état de l'art qui présente dans un premier temps les matériaux de type MOFs, leurs propriétés et également les différentes possibilités de modifications des MOFs pour leurs diverses applications. La deuxième partie aborde la question de la mise en forme de la poudre cristalline de MOFs. Il s'agit d'identifier les différentes méthodes de mise en forme en présentant pour chacune d'elles, les avantages et inconvénients sur la structure cristalline des MOFs, la porosité, la charge en MOF et la stabilité mécanique. Enfin, la préparation de

monolithes à partir d'émulsion de Pickering est décrite ainsi que les notions théoriques associées à cette méthode de mise en forme.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des techniques de caractérisation du solide utilisées et des méthodes expérimentales mises en place pour mesurer les performances de ces matériaux pour la capture de molécules perfluorées en batch ainsi que les propriétés hydrodynamiques des monolithes mis en colonne.

Le chapitre 3 est une étude multiparamétrique des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MIL-96(Al). Les interactions entre les particules et l'interface sont étudiées afin de dégager les paramètres clés permettant de contrôler la microstructure des émulsions. Dans ce chapitre, les propriétés rhéologiques des émulsions sont mises en évidence et permettent de comprendre le mécanisme de stabilisation des émulsions qui dépend à la fois des particules à l'interface mais aussi d'un réseau secondaire constitué d'agrégats dans la phase continue.

Le chapitre 4 présente les monolithes issus des émulsions étudiées dans le chapitre 3. Les émulsions contiennent des précurseurs de polymères qui s'activent à la température de 80°C, réalisent une polymérisation radicalaire dans la phase continue. Les monolithes obtenus (polyHIPEs) sont poreux avec les MOFs situés à la surface des pores. Les propriétés hydrodynamiques (pertes de charge) et la résistance mécanique des matériaux sont évaluées.

Le chapitre 5 est dédiée à l'optimisation de la méthode développée dans les chapitres précédents. En effet, le templating par émulsion de Pickering entraine une baisse de la porosité des MOFs. C'est un problème rencontré aussi bien dans nos travaux que ceux de la littérature. Ce chapitre décrit une stratégie permettant d'augmenter l'accessibilité des MOFs dans les pores et ainsi augmenter la surface spécifique. La stratégie utilisée est la modification de la mouillabilité des particules (autrement dit leur hydrophobicité) comme moyen de contrôle de l'angle de contact (position à l'interface) des particules. Dans ce chapitre, la méthode sera transposée au MOF UiO-66(F4), mettant ainsi en évidence l'applicabilité de l'étude à d'autres MOFs.

Enfin, la conclusion regroupe les principaux résultats présentés dans cette étude et expose les perspectives envisagées à partir des émulsions de Pickering comme moyen effectif de préparer des monolithes à particules hautement accessibles pour le traitement d'effluents liquides et gazeux.

Chapitre 1 :
Etat de l’art sur la mise en forme de MOFs en matériaux à porosité hiérarchisée

Ce chapitre débute dans un premier temps par la présentation des matériaux de type MOFs pour ensuite décrire les méthodes et techniques permettant la mise en forme de la poudre cristalline et enfin se focaliser sur les émulsions de Pickering.

A. MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Comme décrit en introduction, les MOFs sont des polymères de coordination, obtenus par combinaison de ligands organiques et d'unités métalliques (clusters). Les différentes combinaisons entre métal et ligand donnent naissance à une infinité de structure, c'est le cas des ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) présentés sur la Figure 1. Les liaisons mises en jeu sont de nature coordinante, assurant la stabilité des matériaux. L'utilisation des MOFs a connu un bond à partir des années 2000, du fait de leurs exceptionnelles propriétés physico-chimiques.

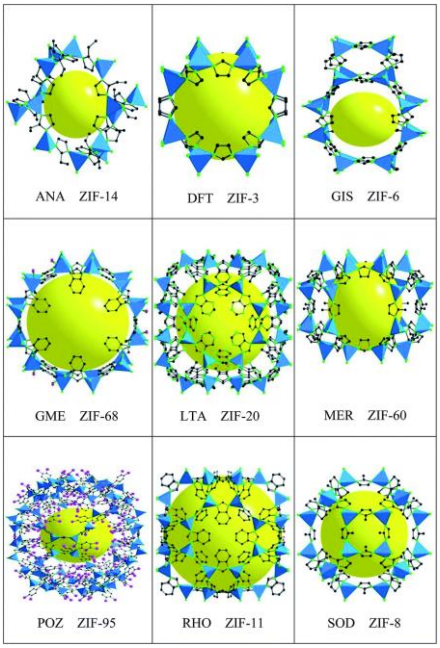


Figure 1 : Représentation des structures cristallines de ZIF (les trois premières lettres majuscules correspondent au code de structure de la zéolite équivalente) [11].

I. Propriétés des MOFs

1. Structure poreuse

La structure des MOFs est composée de liens organiques englobant des espaces vides, de ce fait les MOFs sont considérés comme potentiellement poreux parce que la structure contient du vide. Cette porosité est mise en évidence par la mesure réversible d'isothermes d'adsorption de gaz telles que l'azote N_2, le méthane CH_4 et le CO_2. Comme le montre

l'adsorption/désorption d'azote sur les MOFs IRMOF-1 ($C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$) et IRMOF-6 ($C_{30}H_{18}O_{13}Zn_4$), les surfaces spécifiques sont respectivement de 3800 $m^2.g^{-1}$ et 2800 $m^2.g^{-1}$[12].

La synthèse de MOFs à porosité élevée se fait par augmentation du volume interne des MOFs, c'est-à-dire que le volume massique des matériaux devient plus grand. Le choix de ligands avec de longues chaînes rigides augmente l'espace interne, favorisant ainsi la présence de sites d'adsorption de gaz. Lors du design de la structure, il convient de prendre en compte qu'un espace trop grand peut induire la croissance d'une seconde structure, formant ainsi deux structures entremêlées [1,13]. Le choix de ligand doit donc se faire dans l'objectif d'inhiber l'interpénétration et la formation d'un second réseau. Par exemple, dans le cas de MOFs à base de zinc dont le cluster métallique est un octaèdre de formule Zn_4O $(CO_2)_6$, le cluster est coordonné à différent ligands organiques (bi et trifonctionnels) avec des dimensions moléculaires différentes. La surface spécifique calculée par la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) tend à augmenter d'un ligand bifonctionnel à un trifonctionnel (voir l'évolution de la surface spécifique sur la Figure 2). Le mélange de ligands bi et trifonctionnels contribue à augmenter la surface spécifique calculée. Les structures générées par les ligands bi et tri s'entremêlent de sorte à avoir plusieurs types de pores, chaque pore étant propre au réseau créé par l'un des ligands. C'est le cas du MOF-210 qui possède une surface BET de 6240 $m^2.g^{-1}$ [12,14] (voir Figure 2).

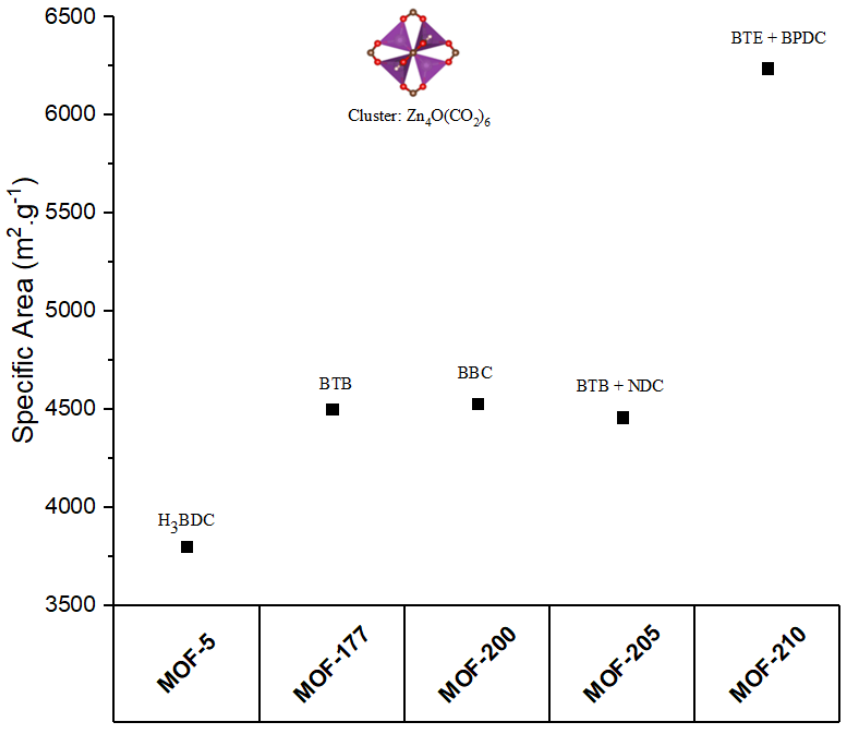


Figure 2 : Evolution de la surface spécifique (théorie BET) des MOFs-Zn avec des ligands différents,1,4-benzenedicarboxylate(BDC);4,4',4''-benzene-1,3,5-triyltribenzoate(BTB); 4,4',4''-(benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl))tribenzoate(BTE);4,4',4''-(benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1diyl))tribenzoate(BBC);2,6-naphthalenedicarboxylate(NDC);biphenyl-4,4'-dicarboxylate(BPDC) [14].

2. Expansion isoréticulaire et isostructurale

L'expansion est un processus permettant de décupler le volume interne des MOFs et ainsi d'avoir des structures plus ouvertes et poreuses. L'expansion débute par une structure de base, ou structure primaire, qui évolue par modification de paramètres de synthèse tels que la concentration, la température, la pression ou la nature des ligands et métaux mis en jeu. La structure primaire est multipliée par un facteur de 2 à 17 selon les conditions de synthèse. Deux types d'expansion sont à prendre en compte, l'expansion isoréticulaire et l'isostructurale [1].

L'expansion isoréticulaire est basée sur la modification de ligands en conservant le cluster métallique. La topologie du MOF primaire est conservée, le MOF résultant est plus poreux avec une faible densité [14–16]. C'est le cas du MOF $Zn_4O(fumarate)_3$, de topologie cubique (pcu), son volume est multiplié par 8 au cours de l'expansion isoréticulaire en MOF-5 puis en IRMOF-16. Le ligand fumarate est remplacé par le ligand BDC ou TPDC (terphenylenedicarboxylate) pour obtenir le IRMOF-16. L'expansion isoréticulaire se réalise

aussi par augmentation de la chaîne carbonée du ligand. L'IRMOF-74, ou MOF-74, a un cluster composé de Zn^{2+} et le DOT (dioxidoterephthalate) comme ligand. La présence de cycles supplémentaires au DOT agrandit les dimensions dans la structure, créant ainsi une expansion isoréticulaire. La Figure 3 montre l'évolution de la cage en fonction de la taille du ligand.

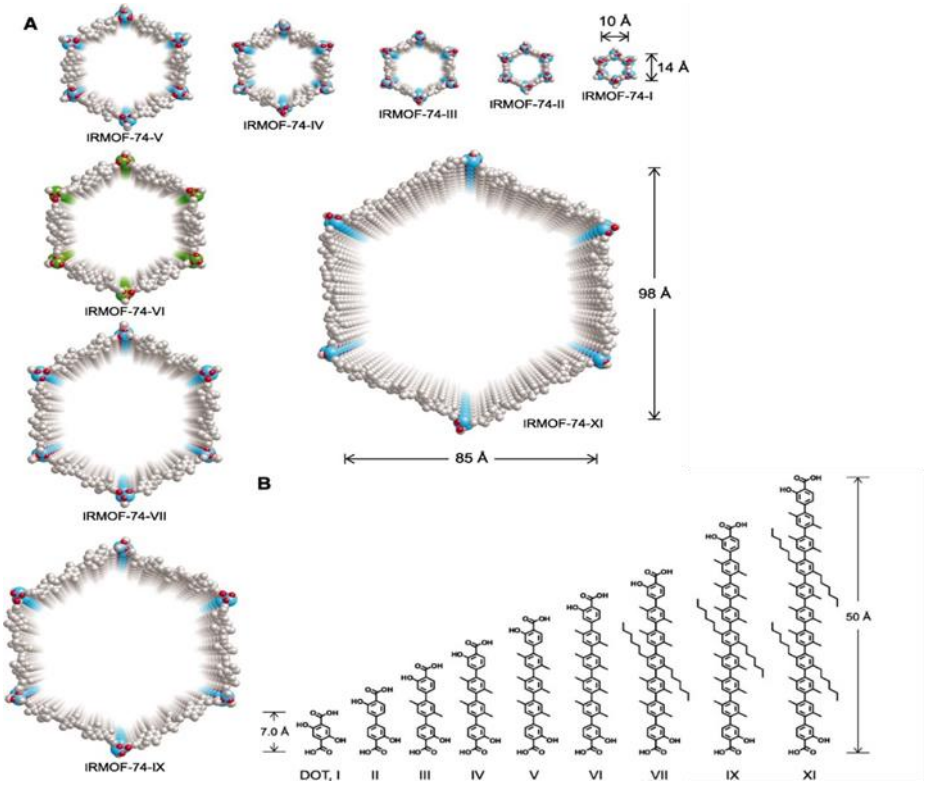


Figure 3 : A) Expansion isoréticulaire du MOF-74 en allant du IRMOF-74-I au IRMOF-74-XI; B) Ligands de type DOT avec un nombre de cycles croissants [16].

Le choix du ligand reste important comme déjà abordé en A.I.**Error! Reference source not found.** car il permet de prévenir l'interpénétration de structure lors de l'expansion. L'expansion quant à elle est assurée par le contrôle de la concentration des réactifs, la température et autres conditions opératoires. Il existe notamment des exceptions comme la température qui a un effet inverse sur l'expansion. Lorsque la taille des ligands augmente, la structure des MOFs augmente son volume interne et le coefficient de dilatation thermique volumique tend à diminuer. Ce phénomène s'explique par la taille des ligands qui peuvent désormais effectuer des rotations sous l'effet de la chaleur et se replier. Dans ce cas, l'expansion isoréticulaire conduit à une structure dont le volume interne est inférieur au volume attendu lorsque les ligands sont rigides [17].

L'expansion isostructurale est caractérisée par le remplacement du cluster métallique du MOF par un autre métal. Les MOFs isostructurés ont une structure identique et une surface spécifique différente à cause de la masse moléculaire du site métallique [1,18]. Une grande variété d'éléments forme des métaux carboxylates, ainsi il est possible de remplacer le cuivre Cu(II) du HKUST-1 par Zn(II), Fe(II), Mo(II), Cr(II) et Ru(II) [1,18].

3. Modification post-synthétique des MOFs (PSM)

La modification post-synthétique est une stratégie visant à la fonctionnalisation systématique des MOFs, en modifiant le ligand et/ou le cluster métallique. L'objectif est de moduler la stabilité du MOFs et ses propriétés chimiques. Les classes de PSM les plus répandues dans la littérature sont l'échange de métal post-synthétique (PSME) et l'échange de ligand post-synthétique (PSLE) [19].

L'échange d'ions métalliques est un phénomène courant en chimie minérale, ce qui traduit une certaine facilité à réaliser des PSME sur des MOFs, en guise d'exemple, le MIL-101(Cr), un MOF robuste et inerte sur lequel a été effectué un échange de l'ion chrome Cr^{3+} par Fe^{3+} et Al^{3+} [20], ce qui inspira l' application de PSME sur une plus grande variété de MOFs. La méthode PSME peut s'appliquer à des MOFs dont les clusters sont mono [21], bi [22], tri [20,23], tétra [24,25], penta [26] et hexa nucléiques [27] (voir Figure 4 pour la représentation des structures). L'échange favorise la formation du cluster le plus thermodynamiquement stable comme dans le cas du Zn-HKUST-1 dans le lequel Zn^{2+} est remplacé par Cu^{2+}. A noter que l'insertion de Cu^{2+} améliore les propriétés de sorption d'azote du MOF, le résultat entraine une augmentation de la surface spécifique [22]. Le degré de substitution des métaux dans les MOFs dépend de la nature des cations à échanger, de la concentration et du temps de réaction.

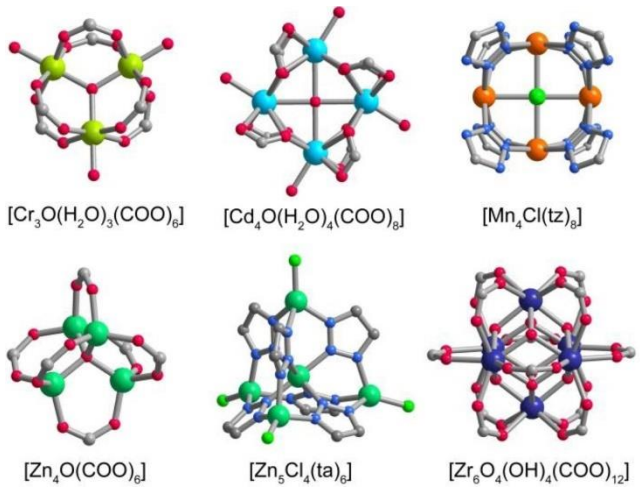


Figure 4 : Structures de clusters polynucléaires dans lesquels le métal peut être échangé par PSME [19].

Le PSLE consiste à remplacer le ligand coordonné dans le MOF par un ligand similaire à longueur différente ou possédant un groupe fonctionnel (voir Figure 5). Pendant l'échange de ligand, le MOF initial est un template pour l'obtention du MOF final. Ainsi, en absence de déplacement latéral, la structure finale conserve l'empilement du MOF initial [28]. La méthode PSLE est une alternative pour l'obtention de MOFs dont la synthèse directe n'est pas réalisable. C'est le cas du MOF PPF-18 qui génère le PPF-27 par échange de ligand [28]. Les échanges PSLE sont réalisés dans différents systèmes incluant des MOFs stables et robustes tels que la famille des ZIF. Le ligand 2-éthylimidazolate (eim) est remplacé par nitroimidazolate (nim) et 2-méthylimidazolate (mim) dans le MOF à base de cadmium CdIF-4 pour générer respectivement le CdIF-9 et le MOF SALEM-1dans une solution de DMF [29,30] (Figure 5.c et d). La présence de solvant est requise pour réaliser le PSLE, ainsi que d'autres facteurs tels que température, la concentration et le temps de contact.

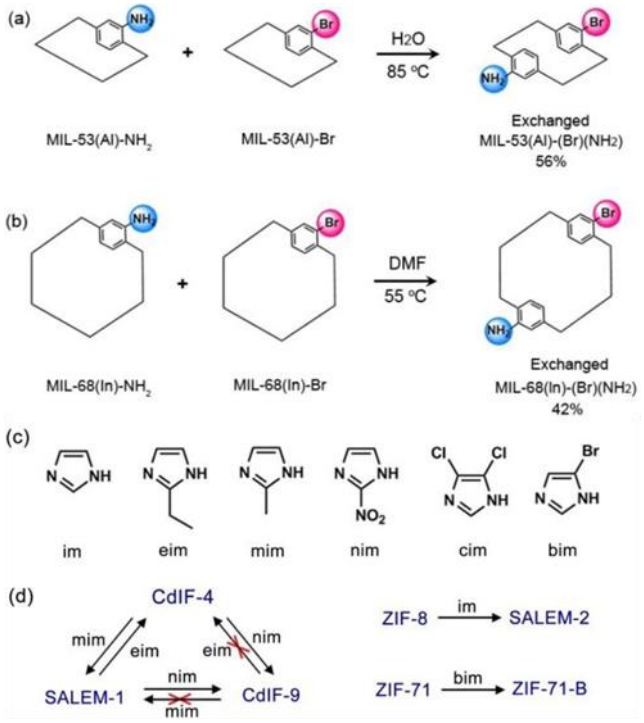


Figure 5 : Echange post-synthétique de dicarboxylate dans (a) le MIL-53(Al) et (b) le MIL-68(In) [29] ; (c) liste de ligands imidazolate ; (d) Echange post-synthétique de ligands dans la famille des ZIF (CdIF-4, ZIF-8 et ZIF-71) [19].

L'introduction de ligand fonctionnels par échange de ligand (PSLE) dans les MOFs permet de réaliser des réactions chimiques sur ces fonctions de sorte à rendre le MOF plus performant dans diverses applications notamment en créant des sites métalliques [31,32] et catalytiques [33] (Figure 6). C'est le cas du MIL-101-NO_2 qui est réduit en MIL-101-NH_2 suivi d'une réaction d'ouverture de cycle en présence de 1,3-propanesulfone. Le MOF obtenu est de type zwitterion et possède un meilleur taux de conversion en catalyse acide-base (déacétylisation et condensation de Knoevenagel) [33].

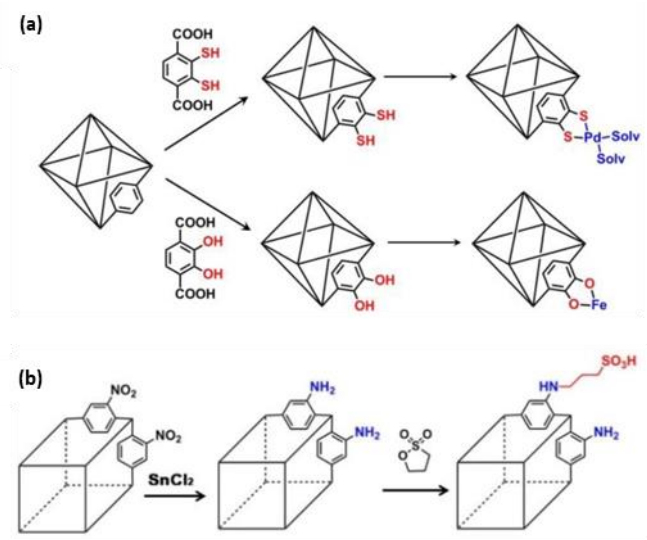


Figure 6 : Introduction de site catalytique dans le MOF (a) UiO-66 [31,32] et (b) MIL-101 par PSM [33].

4. Stabilité chimique et thermique

La stabilité chimique des MOFs est limitée. Il a par exemple été observé que le ZIF-8 reste intact durant une semaine en présence d'eau, de benzène et méthanol au reflux. Il en est de même pour les MOFs UiO-66-NO_2 et UiO-66-Br résistants aux acides forts et déstructurés en milieu basique [27,34]. Le fait d'être stable dans certains milieux chimiques, permet aux MOFs de capter/stocker et faire de la séparation sur les rejets de gaz humide sans être dénaturés.

La stabilité thermique est une propriété qui permet au matériau d'avoir une dégradation lente lorsqu'il est chauffé ainsi avoir un palier de température plus étendu. La stabilité des MOFs provient de la présence de deux types de liaisons, la multiplication des liaisons de coordination métal-ligand mais aussi les liaisons fortes telles que C-C, C-H, C-O et métal-O qui confèrent aux MOFs une résistance estimée entre 250° et 600°C, bien supérieure aux températures de décomposition des ligands organiques seuls.

Toutes ces propriétés jouent un rôle majeur dans les différents domaines d'application dans lesquelles les MOFs sont mis en jeu.

II. Domaines d'applications

Les propriétés des MOFs sont modulables en fonction de la nature du ligand et du métal, ce qui diversifie les applications dans lesquelles les MOFs sont utilisés. Les propriétés les plus utilisées sont entre autres la chiralité, la conductivité, la luminescence et les applications sont variées entre la catalyse, le séparation/stockage de gaz et l'adsorption de polluants dans les effluents [35].

1. Chiralité

Les polymères de coordination chiraux ou matériaux poreux chiraux ont un impact significatif dans le développement de synthèses stéréospécifiques et dans la séparation sélective d'énantiomères [36,37]. L'un des exemples de synthèse sélective est la préparation d'hélices homochirales. L'obtention de chaines planes en zig-zag ou 2_1-hélix n'est pas commune car la plupart des ligands utilisés pour ces synthèses sont achiraux et conduisent à des mélanges racémiques [38,39]. C'est pourquoi, l'intérêt accordé aux MOFs chiraux est fort. Ils sont de plus utilisés dans la conception d'équipement d'optique.

2. Conductivité

En science des matériaux, les MOFs sont étudiés car ils présentent un intérêt pour la conductivité électrique. La conductivité est assurée par des ponts inorganiques, qui sont en général courts [40] et à base de métaux. L'élévation de la température permet une mobilité des électrons périphériques donc une meilleure conductivité du courant. Dans les MOFs, le dopage à l'iode, par exemple, augmente drastiquement les propriétés de conductivité. C'est le cas du MOF 1D $[(Fe^{II}(pc)(\mu\text{-pyz})]$ avec pc=phthalocyanine et pyz = pyrazine : sa conductivité augmente de 10^{-6} $S.cm^{-1}$ à 2.10^{-1} $S.cm^{-1}$ lorsqu'il est dopé $[(Fe(pc)(\mu\text{-pyz})\ I_2]$. La conductivité résulte des interactions des orbitales d des métaux et les niveaux π^* des ligands. Ainsi, à ligand fixe, la conductivité croit en fonction du métal Os > Ru > Fe et à métal fixe, elle augmente pour des ligands de plus en plus acides pyz > 4,4'bipy >> dabco(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) [41,42].

3. Luminescence

Les propriétés de luminescence des MOFs sont étudiées pour diverses raisons. La gamme d'émission est affectée par la présence du métal de coordination, elle est donc plus large que l'émission de la même structure sans métal. De plus, la stabilité thermique des MOFs est

supérieure à celle des ligands purs. Lorsque la luminescence est due au métal-ligand, elle est assignée à la bande LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer). Le design des MOFs est donc une opportunité pour l'obtention de LEDs (Lightning-Emitting Diodes). Un exemple peut être [Cd(1,4-bdc) (py)] où la formation du complexe augmente de manière significative l'intensité fluorescente du ligand 1,4-bdc libre, probablement en raison de la diminution de la symétrie par une importante torsion du ligand. Une telle torsion du ligand peut en effet être provoquée par le polymère de coordination 3D. De même, l'observation de la luminescence à température ambiante dans les complexes d'Ag(I) (connus pour émettre une luminescence à basse température [43]) peut être une caractéristique du polymère de coordination car de tels exemples à température ambiante sont rares [44].

4. Catalyse

Les MOFs sont utilisés en catalyse pour leur structure ouverte dans laquelle des sites catalytiques actifs sont présents. Les métaux de transition coordonnés dans les MOFs possèdent la taille et la forme pour être catalytiquement actifs, comme observé dans les zéolites et les aluminophosphates [3,36,45]. La structure modulable des MOFs permet de diversifier les dimensions des catalyseurs. Le MOF peut-être un catalyseur plan tels que le Cd-MOF de forme carrée [Cd $(NO_3)_2$(4,4'-bipy)$_2$] et les Ln-MOFs homochiraux 2D à base de lanthanoïdes phosphonates [Ln(H_2ligand) (H_3ligand) $(H_2O)_4$.x H_2O] avec Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd et Tb. Les deux structures catalysent la cyanosilylation des aldéhydes (décrite sur la Figure 7.a).

Les structures 3D proposent plus d'avantages en catalyse que les formes planes. Par exemple, le MOF [Ru(dICB)$_2$Cl$_2$], avec dICB=1,4-diisocyanobenzene, est utilisé pour la catalyse hétérogène d'hydrogénation de 1-hexene en hexane (voir Figure 7.b). Ce catalyseur est tétragonal carré et il a été montré que l'espace ouvert entre les plans contribue à améliorer le mécanisme de conversion pendant la catalyse.

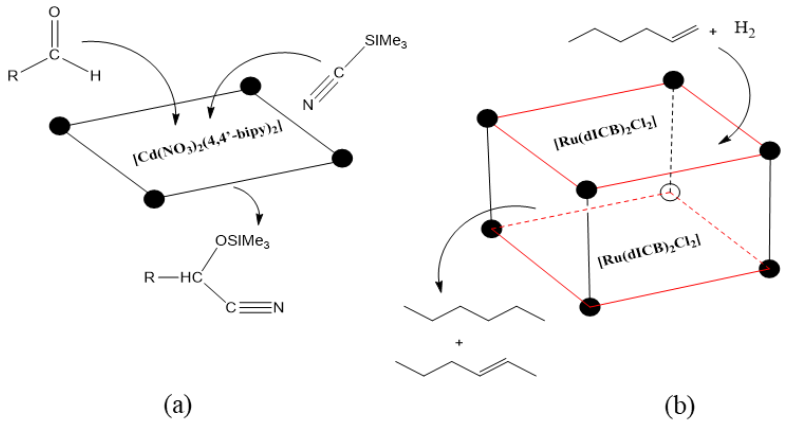


Figure 7 : (a) Cyanosilylation d'aldéhyde catalysée par un Cd-MOF de forme carrée 2D en présence de dichlorométhane ; (b) Catalyse hétérogène d'hydrogénation à travers un MOF 3D tétragonal cubique à base de Ru [35].

5. Adsorption de matières dangereuses dans les effluents

L'adsorption joue un rôle significatif dans le traitement des polluants présents dans les effluents liquides et gazeux. Dans la recherche de nouveaux adsorbants avec des capacités importantes, les MOFs s'imposent comme étant une classe de matériaux ayant un grand potentiel dans la décontamination de matières dangereuses telles que les composés sulfurés (SCCs), composés azotés (NCCs), les colorants, les produits pharmaceutiques et produits de soins de corps (PPCPs), les groupes phénoliques, SOx, NOx ou les composés organiques volatils (VOCs) [46]. Les MOFs possèdent de grandes surfaces spécifiques, des géométries de pores variables et facilement Fonctionnalisable. Ces atouts leur permettent d'être considérés comme des adsorbants prometteurs [1,2,14]. Ainsi, la variété de centre métallique dans les MOFs a conduit à de nouvelles stratégies d'adsorption des polluants en phase liquide et gazeuse à travers des diverses interactions.

Les MOFs avec des sites de métaux ouverts c'est-à-dire des sites métalliques de coordination insaturés (CUS) sont utilisés pour lier des composés toxiques polarisables comme les SCCs [47], NCCs [48,49], CO_2 [50], CO [50], H_2S, NH_3 et SO_2. Ces sites CUS s'avèrent être plus efficaces que les zéolites et charbon actif [47,51]. Plusieurs interactions peuvent intervenir simultanément dans la décontamination. Cependant, les propriétés acide-base des MOFs sont dominantes dans l'adsorption de contaminants ayant les propriétés opposées. De plus, il a été montré dans la partie A.I.3 que la méthode PSM permet d'introduire des espèces acides/basiques et des métaux dans les MOFs [52], ce qui améliore considérablement la capacité

d'adsorption de divers composés toxiques grâce à l'interaction acide-base et à la formation de complexes π [52,53]. Les interactions électrostatiques entre les MOFs et les polluants anioniques ou cationiques jouent également un rôle dominant dans l'adsorption de colorants [54] et de PPCPs [55]. L'adsorption peut aussi se faire par interactions entre polluants riches en électrons et un ligand en déficit électronique [56]. Les liaisons Hydrogène quant à elles sont aussi proposées comme moyen efficace pour adsorber des polluants. Elles s'effectuent entre μ_2-OH ou μ_2-O des chaines inorganiques du MOFs et les adsorbats [57]. Enfin, la dernière interaction se réfère au comportement respiratoire de certains MOFs [57,58], utile pour la purification de gaz par effet de pression/dépression. Le comportement respiratoire est efficace pour la capture de CO_2 [59], H_2S [57] et SO_2 [60]. Toutes ces interactions sont représentées sur la Figure 8.

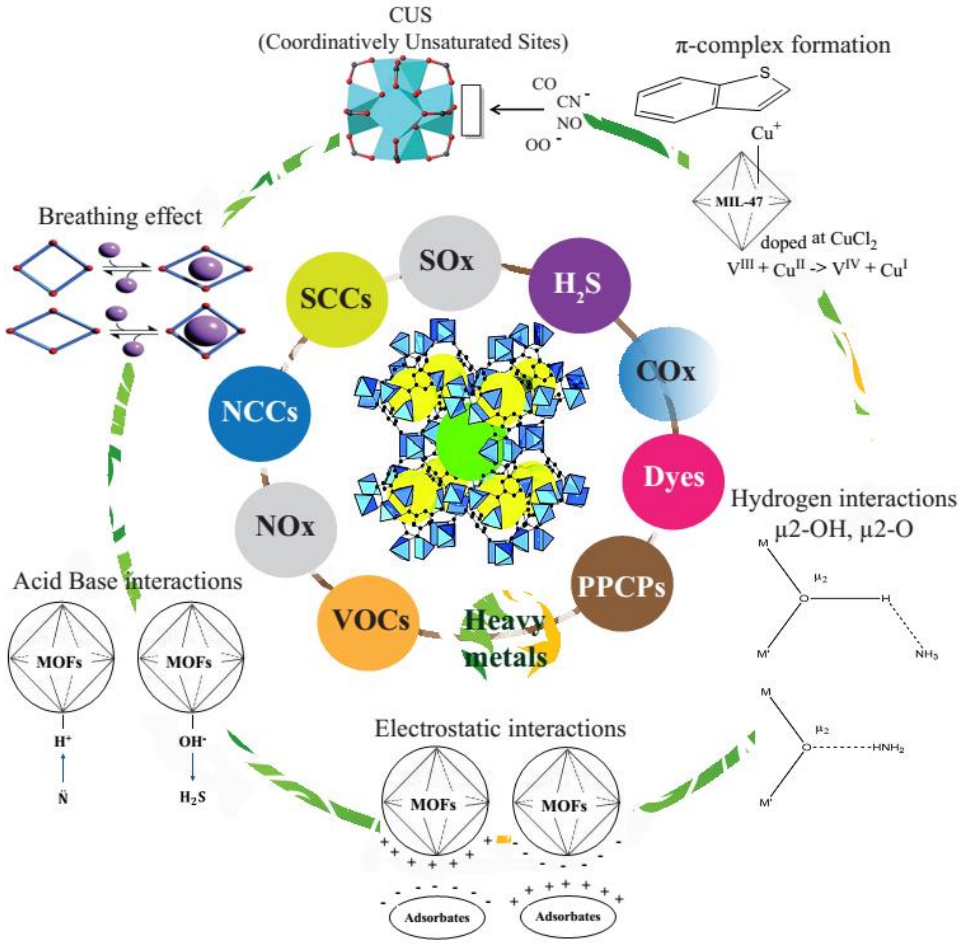


Figure 8 : Mécanismes d'adsorption des principaux polluants sur les MOFs.

B. Mise en forme de matériaux à porosité hiérarchisée à base de MOFs

La mise en forme des MOFs est un challenge pour la communauté scientifique car elle permettrait d'élargir les modes d'applications de ces matériaux. Un nombre important de méthodes sont connues pour la mise en forme de poudres cristallines mais chacune d'entre elles possède des avantages et inconvénients selon l'application visée. Dans cette partie seront présentées les méthodes les plus communes et les contraintes qui y sont associées.

I. Méthodes « mécaniques »

Les MOFs sont généralement obtenus sous forme de poudres cristallines après synthèse solvothermale dans des conditions spécifiques de température et pression. Le choix du solvant et parfois la présence des modulateurs (molécules ajoutées en solution pour ajuster la cinétique de réaction) augmente la cristallinité des matériaux. Ils peuvent être façonnés en matériaux 3D par différentes techniques mécaniques comme le pressage [61], la granulation [62], l'extrusion [63], le séchage par pulvérisation [64] ou même l'impression 3D [65]. Les MOFs ont été utilisés à l'origine comme couches minces sur différents substrats [66]. Différentes approches ont été proposées comme le dépôt couche par couche [67], par spin coating [68] ou dépôt électrochimique [69]. Ces techniques ont été principalement développées pour la photocatalyse ou l'optique puisque le support peut être transparent, conducteur et avoir une transmittance pour la lumière incidente [70]. Les principales difficultés sur le développement de ces techniques sont d'obtenir un dépôt ou une croissance hautement contrôlée des MOFs à la surface avec un protocole reproductible. Ces techniques ne seront pas développées dans cette section, car les couches minces ne conviennent pas à la formation de matériaux à porosité hiérarchique essentielle au stockage du gaz ou à l'assainissement des effluents. Certaines des techniques mécaniques les plus prometteuses seront décrites dans la partie suivante.

1. Extrusion/Granulation

Le compactage de poudre, aussi appelé granulation sèche, permet de former des grains ou des granulés. La granulation sèche apparaît comme l'une des méthodes les plus faciles à mettre en œuvre. Elle est moins adaptée aux matériaux cristallins en raison de l'écrasement potentiel de la structure, de la perte de cristallinité et de la porosité. Une autre méthode, la granulation humide, a été largement développée par l'industrie pharmaceutique comme pour la production de comprimés et de capsules. En effet, elle permet de transformer la fine poudre en un solide maniable par une technique d'agglomération sans changer leur identité

chimique [71]. Cette méthode a été envisagée pour la mise en forme des MOFs avec l'utilisation d'additifs comme agents liants, par exemple l'alcool polyvinylique (PVA), mais aussi le saccharose [72] ou le chitosane [73] pour agréger les particules. La granulation des MOFs est souvent effectuée en association avec un extruder [74] ou un granulateur centrifuge [75].

L'UiO-66, un MOF composé de zirconium et de BDC (benzène-1,4-dicarboxylique acide), a été granulé avec succès en mélangeant les MOFs avec le saccharose (10 wt. %) (Figure 9.a) [76]. Ce MOF est connu pour ses propriétés spécifiques telles qu'une porosité et surface élevée rendant ce matériau intéressant pour la sorption ou la séparation du gaz.

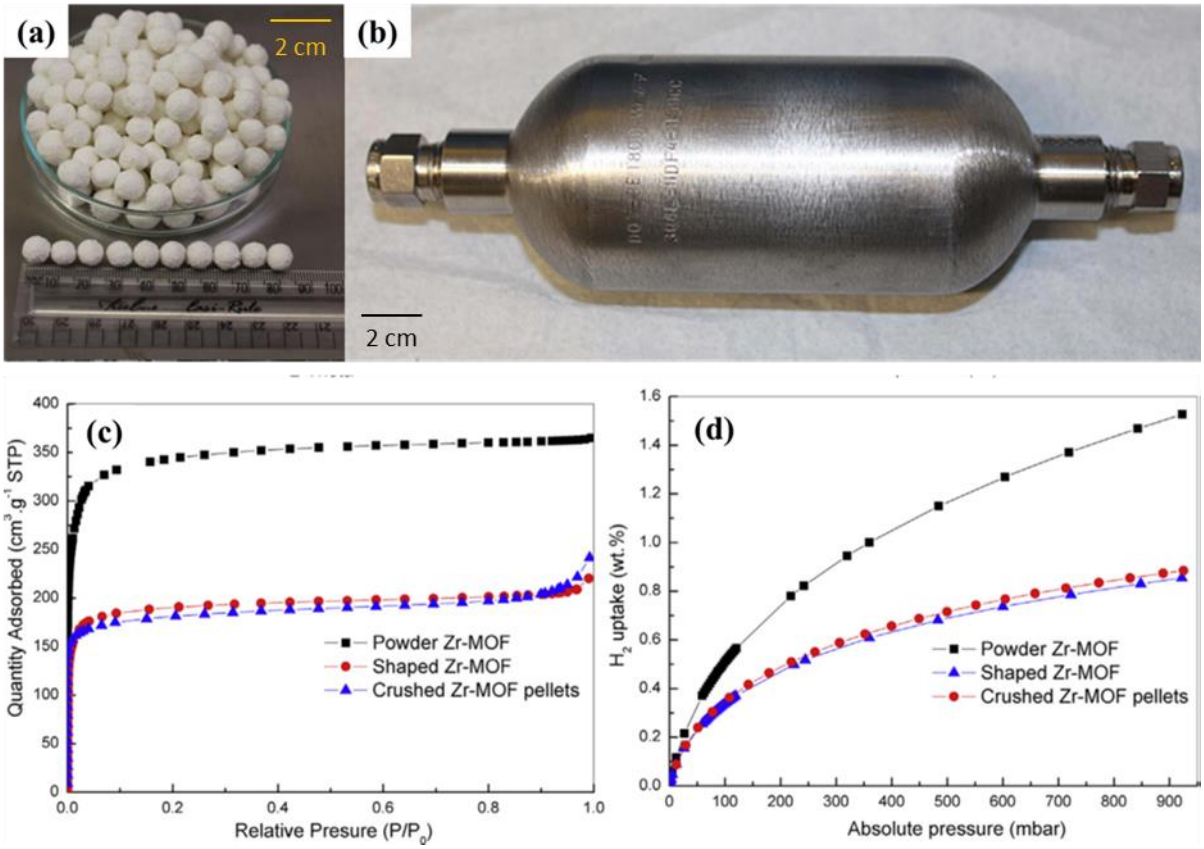


Figure 9 : (a) UiO-66 en forme de granulés sphériques d'un diamètre d'environ 8 mm ; (b) Cylindre rempli de granulés d'UiO-66 ; (c) Isothermes de sorption N_2, et (d) Isothermes de sorption H_2 à 77 K et 1 Bar sur de la poudre, des sphères et sphères écrasées d'UiO-66 [76].

Le saccharose relie les particules d'UiO-66 comme un liant, ce qui maintient la structure suffisamment robuste. Dans le cadre d'une application pour le stockage d'H_2, les mésopores générés par les écarts entre les particules de MOFs facilitent la diffusion des molécules d'hydrogène. La structure cristalline du matériau UiO-66 reste intacte après la granulation. Comme preuve de concept, un cylindre a été rempli avec des granulés d'UiO-66

de 5 mm et des isothermes de sorption de N_2 et H_2 ont été réalisées (Figure 9.b, c et d). Une diminution significative de la sorption N_2 et H_2 (Figure 9.c et d, respectivement) a été observée pour les MOFs UiO-66 mis en forme, mais la capacité de sorption est toujours élevée, ce qui rend la méthode de granulation prometteuse pour une telle application.

Une solution pour éviter une diminution des propriétés poreuses des MOFs est d'utiliser un liant différent ou de modifier les formulations. À titre d'exemple, le MIL-53, un Al-MOF avec la capacité de changer sa structure cristalline comme un mouvement respiratoire, a été mis en forme en mélangeant le MOF avec 13 wt. % de PVA [77]. Même si le comportement respiratoire du MOF est conservé, la mise en forme conduit à la perte de 32 % en volume des micropores due au blocage des pores. D'autres liants ont été récemment proposés pour façonner le MIL-53 par granulation comme le méthylcellulose [78]. Dans les extrudés, on observe une réduction du volume des pores de 1,5 à 10,6 % selon la concentration du liant (au lieu de 32 % avec l'utilisation de PVA). Dans ce cas, le comportement respiratoire du MOF et la surface élevée sont maintenus. Enfin, les isothermes de CO_2 et de sorption de méthane ont révélé une capacité similaire à celle de la poudre MIL-53 (96 %).

2. Impression 3D

La mise en forme mécanique apporte des contraintes et limites, comme la perte des propriétés des MOFs dans de nombreux cas et la restriction de la forme finale. La porosité des MOFs est particulièrement souvent réduite. Une méthode récente basée sur la technique d'impression 3D a été appliquée aux MOFs et présente des possibilités intéressantes. L'avantage de cette méthode est la possibilité de créer des matériaux complexes en 3D avec peu de déchets par rapport aux techniques précédentes. L'impression directe utilise une pâte (appelée encre) qui est déposée couche par couche à travers une seringue à des températures douces ou ambiantes [79]. L'encre doit avoir certaines propriétés rhéologiques particulières et une réactivité maîtrisée. Elle doit ainsi posséder un seuil d'écoulement et se solidifier rapidement sans s'agréger à l'intérieur de l'aiguille de la seringue pour permettre l'impression du matériau. Comme vu précédemment pour la granulation, la formulation de l'encre est cruciale pour cette technique et les liants polymères tels que l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) [80] ont été proposés. Cependant, une nouvelle fois, le blocage de pores par le ligand entraîne parfois une baisse de la surface spécifique. Récemment, le HKUST-1 a été mis en forme sans aucun liant en utilisant directement un gel de MOF avec prise en compte des propriétés rhéologiques [81]. Ces travaux prouvent qu'il est donc possible d'imprimer un matériau qui conserve une surface

spécifique suffisamment élevée (toute fois quand même inférieure aux MOFs originaux) à celle des matériaux issus de la granulation et extrusion.

Les méthodes mécaniques de mise en forme sont prometteuses car elles permettent de structurer différentes formes géométriques. La macroporosité et l'interconnectivité des pores sont prédéfinies et contrôlées lors de l'élaboration du matériau. Toutefois, cette technologie nécessite la contribution d'un équipement technique ainsi qu'un support informatique dans le cas de l'impression 3D. Afin de developper des méthodes moins coûteuses et directes pour le développement de la structure monolithique, l'utilisation de gels à base de MOFs est une approche alternative proposée dans la littérature.

II. Méthodes à gels Métallo-organiques

1. Processus sol/gel

Le processus sol-gel permet le développement de MOFs méso-microporeux en se servant de micelles, à l'instar de la synthèse des structures d'oxyde mésoporeux telles que la silice comme la MCM (Mobil Composition of Matter) ou la SBA (Santa Barbara Amorphous) [42–44]. Pour des applications telles que le traitement des gaz, les micropores limitent la diffusion de matière. La synthèse de MOFs méso-microporeux est donc une approche intéressante pour améliorer le transfert de masse et augmenter la surface de contact entre le gaz et les MOFs [85]. Le surfactant bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est employé comme agent structurel dans le métallo gel à base de HKUST-1 [86]. La dimension des pores est liée à la taille des gouttelettes qui dépend de la concentration en tensioactifs. Lorsque la concentration de CTAB atteint la concentration micellaire critique, les pores sont définis par le diamètre de micelle (Figure 10). La taille des pores est donc limitée à 5 nm [87]. L'ajout d'un agent de gonflement est un moyen de passer cette limite et d'obtenir de plus grands pores [86]. L'agent gonflant couramment utilisé est une molécule hydrophobe, la tétraméthylbenzidine (TMB). Le TMB atteint le centre des micelles CTAB pendant la synthèse et augmente leur volume. Le CTAB et le TMB sont des molécules volumineuses et, par conséquent, leur retrait des canaux peut être délicat et peut conduire à un blocage des pores. Il est alors intéressant de synthétiser des matériaux poreux contenant des MOFs sans molécules volumineuses comme agents porogènes.

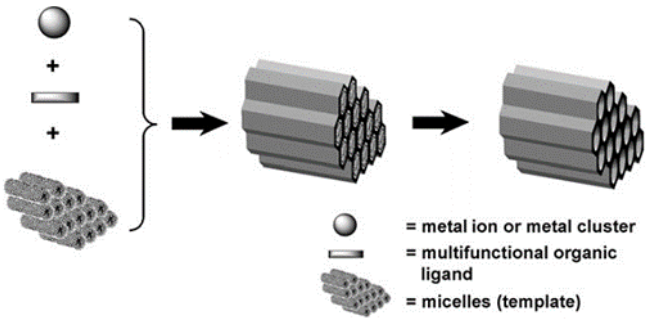


Figure 10 : Synthèse de MOFs micro/mésoporeux par utilisation de micelles [86].

L'équipe de Kaskel et al. a proposé en 2009 une synthèse en une seule étape de MOFs macro-microporeux [88]. Le MOF MIL-100 (Fe) est synthétisé à partir d'un mélange de ligand BTC en solution éthanoïque et Fe $(NO_3)_3$ avec un rapport molaire de 2 :3. Après une forte agitation pendant une période relativement courte (quelques minutes), un Gel Métallo-Organique (MOG) est obtenu. Ensuite, le dioxyde de carbone supercritique (CO_{2sc}) est utilisé pour sécher ce MOG et conduit à un matériau appelé Métallo-Organique Aérogel (MOA) dont la densité est proportionnelle à la concentration du ligand dans le gel (Figure 11.a) [88]. A noter que le CO_{2sc} est également décrit comme un outil optimal pour activer les MOFs car il augmente la surface spécifique en libérant les pores [89].

L'étape de séchage affecte fortement la structure finale. Un aérogel (MOA) est obtenu lorsque le liquide est remplacé par du gaz, la structure est dite « aérée » avec un faible rétrécissement (Figure 11.c) ; un Xérogel (MOX) est obtenu après séchage par évaporation des solvants, ce qui provoque un rétrécissement important et un effondrement de la structure poreuse (Figure 11.b). Un MOX est donc plus compact qu'un MOA avec une porosité inférieure [90]. De cette façon, la synthèse des MOG apparaît comme une alternative pour créer des MOFs hiérarchiquement poreux après une étape de séchage adéquate.

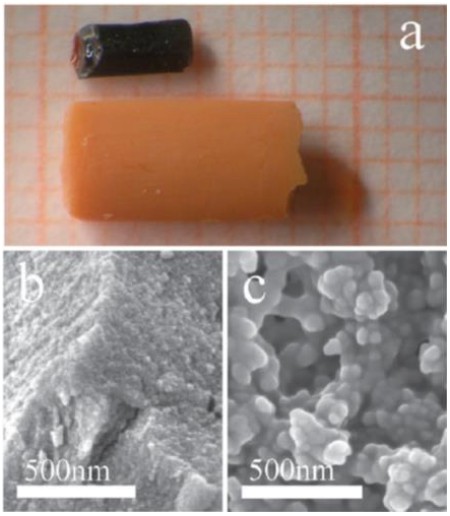


Figure 11 : a) Photographie d'un aérogel MIL-100 (Fe) (orange) et xérogel (noir) ; b) Image SEM du xérogel obtenu après séchage par évaporation du solvant et (c) image SEM de l'aérogel obtenu après séchage CO_{2sc} [88].

2. Mécanisme de gélification

Un mécanisme de gélification a été proposé par Li et al. pour la formation d'aérogels méso-microporeux de MIL-53(Al) à partir de nitrate d'aluminium comme source métallique et BDC comme ligand dans une solution de DMF/EtOH [91]. Ce mécanisme est schématisé Figure 12.

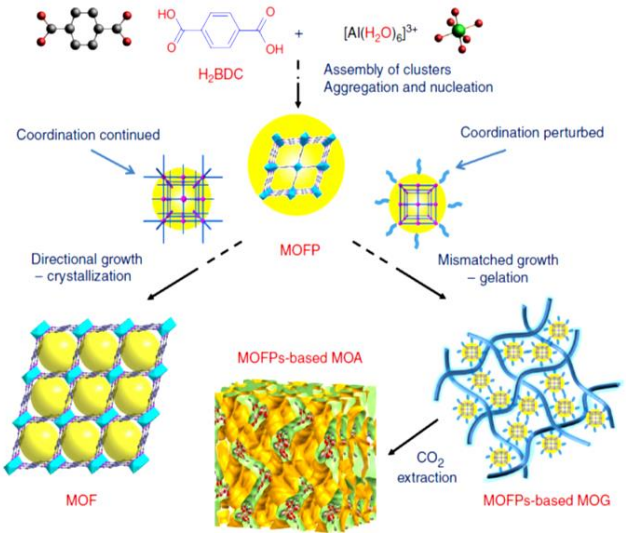


Figure 12 : Représentation schématique de la formation de cristal MOF (MIL-53(Al)) versus MOG (Al-(BDC)) ; MOFP : Metal-Organic Framework Particle [91].

La première étape est l'auto assemblage des ligands et des métaux avec une forte coordination résultant de la liaison Al-O (ΔH_{298}= 512 kJ.mol^{-1}). Les agrégats obtenus polymérisent ensuite au cours du temps : c'est la phase de nucléation. Dans la deuxième étape, la présence de forces d'interaction compétitives induit la gélification et arrête la cristallisation. Le facteur clé qui perturbe l'équilibre de coordination est la température. Un chauffage doux déclenche la réversibilité des liaisons de coordination, qui deviennent faibles et comparables à d'autres interactions faibles comme la liaison H, l'empilement π-π, les effets hydrophobes et les interactions van der Waals. Ces interactions faibles sont des forces supramoléculaires et perturbent la cristallisation ou les précipitations [91]. Le processus de gélification dépend également de la durée du traitement thermique. Après plus de 80 minutes à basse température (50-60 °C), de nouvelles liaisons Al-(BDC) sont établies, favorisant la gélification à la cristallisation. Ainsi, de nombreuses formulation des MOGs sont formées dans ces différentes conditions, avec une température et une durée de traitement thermique variables [86,88,90,92,93].

Les paramètres chimiques, tels que la source de métal et la concentration des réactifs, sont également essentiels pour provoquer la gélification. Par exemple, Bueken et al. ont remarqué des différences significatives dans le processus de gélification de l'UiO-66 pour divers précurseurs du zirconium [93]. La gélification est plus facile à réaliser avec le $ZrOCl_2.8H_2O$ qu'avec le $ZrCl_4$. En effet, le $ZrOCl_2.8H_2O$ est un produit issu de l'hydrolyse du ZrCl4 et, par conséquent, son degré d'oxydation avancé facilite les réactions mises en jeu [93].

III. Dépôt et croissance

L'utilisation d'un support macroporeux « hôte » pré-synthétisé est une solution intéressante car la macroporosité ainsi que la forme du matériau peuvent être déterminées à l'avance et adaptées à l'application souhaitée. De tels supports macroporeux peuvent être achetés ou fabriqués et les MOFs y sont alors généralement incorporés par imprégnation ou par synthèse in situ. De cette façon, dans la littérature, des supports monolithiques commerciaux en alumine ont été utilisés comme matériaux hôtes pour l'imprégnation du MIL-101(Cr) pour une utilisation en catalyse (macropores de plusieurs millimètres) [94], ou du HKUST-1 pour la séparation de molécules (macropores d'environ 110 nm) [95]. Ces études présentent un mécanisme en deux étapes. Une procédure d'imprégnation consiste d'abord à immerger le support d'alumine dans une suspension contenant du MIL-101(Cr) pré-synthétisé [94] ou par imprégnation successive avec différents cycles entre des solutions de précurseurs BTC et Cu^{2+}

[95]. Ensuite, un traitement hydrothermal dans une solution précurseur de MOFs est effectué pour obtenir une croissance secondaire et un revêtement uniforme de MOFs dans les macropores (voir les étapes schématisées sur la Figure 13). De plus, en augmentant la concentration du précurseur dans la solution utilisée pour le traitement hydrothermal, on forme une couche de MOFs plus continue et plus homogène.

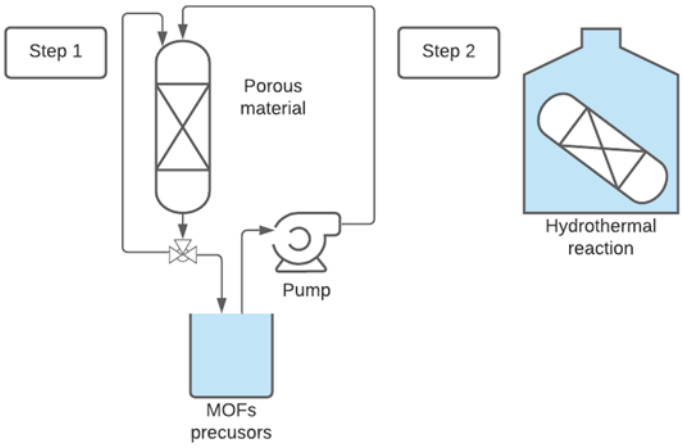


Figure 13: Schématisation des étapes d'imprégnation de supports poreux par des MOFs.

Les MOFs HKUST-1 ont également été incorporés dans des monolithes hiérarchiquement poreux en carbone par imprégnation progressive et cristallisation par méthode hydrothermale [96]. Ce protocole a été répété deux fois pour atteindre une occupation de 17 % de la fraction du volume poreux du monolithe par les MOFs. Ces matériaux ont une grande capacité d'absorption du CO_2, qui augmente avec la quantité de MOFs incorporée. De plus, il a été observé que la cristallisation in situ induit une réduction de la taille des MOFs par rapport à une synthèse "libre", c'est-à-dire avec le même protocole mais en dehors du monolithe de carbone poreux. En effet, le squelette de carbone montre un effet de restriction en limitant stériquement la croissance des MOFs.

Il a par ailleurs été démontré que la nature et la rugosité du support jouent un rôle en fonction du MOF utilisé. Pour le CAU-10, le revêtement est piloté par la chimie de surface et la présence de groupement COOH favorise la croissance sur le support. Le MOF à base de cuivre HKUST-1 a quant à lui une croissance affectée par l'irrégularité de la surface car la rugosité accroit la surface spécifique necessaire au dépôt [97].

Les mousses polymères sont également utilisées comme matériaux hôtes pour la mise en forme des MOFs comme démontré par Kaskel et al., avec l'intégration de HKUST-1 dans des polyHIPEs (Figure 14) [98]. Les polyHIPEs sont des mousses solides macroporeuses

obtenues par la polymérisation de la phase continue d'une émulsion généralement stabilisée par des tensioactifs. Cela conduit à la formation d'un squelette solide monolithique autour des gouttelettes de l'émulsion et, finalement, l'élimination des gouttelettes crée une macroporosité interconnectée.

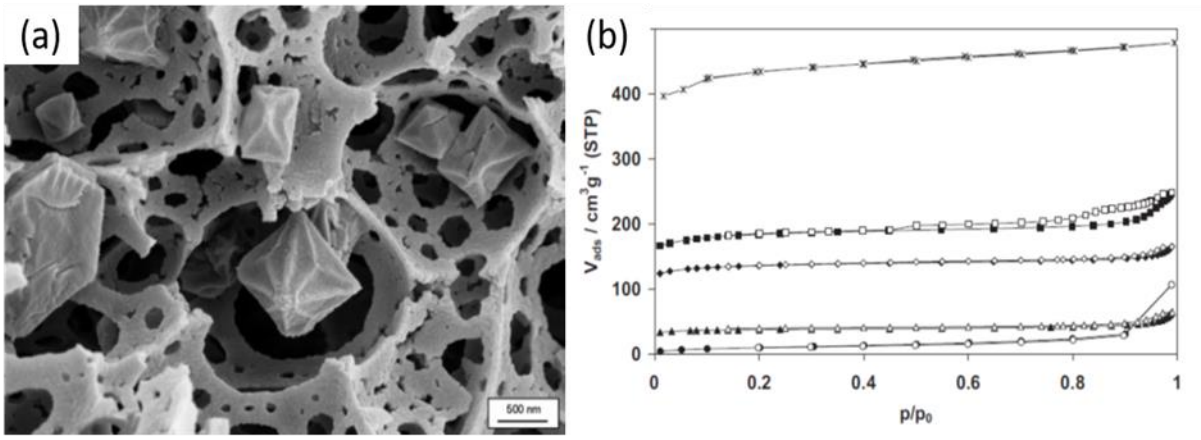


Figure 14 : (a) Image MEB de MOFs HKUST-1 intégrées dans un polyHIPE ; (b) Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 (respectivement symboles solides et vides) d'un HKUST-1@polyHIPE après des étapes d'imprégnation successives : pas d'imprégnation (cercles), une imprégnation (triangles), deux imprégnations (losanges) et trois imprégnations (carrés). Les étoiles représentent l'isotherme de la HKUST-1 pure [98].

Compte tenu des applications des MOFs dans les procédés en continue, tels que la séparation, l'adsorption, la présence d'une surface spécifique importante est nécessaire pour maximiser l'échange. De même une structure poreuse constituée de macropores réduit les problèmes de pertes de charges en lit fixe. Il faut alors opter pour des supports avec des pores plus grands ou faire des mises en forme de matériaux macroporeux intégrant directement les MOFs en situ.

L'utilisation d'émulsion stabilisée par des tensioactifs comme template pour la mise en forme de monolithes macroporeux est une alternative dans la mesure où elle permet de contrôler la nature des précurseurs en phase continue et la composition finale du matériau. Cependant, les particules de MOFs sont encastrées dans les parois des macropores, ce qui diminue leur accessibilité pour l'effluent à traiter. Un blocage des pores peut également se produire[99,100], ainsi qu'une dégradation des particules de MOFs lors de l'élimination des tensioactifs. En outre, la taille des macropores obtenus à partir d'émulsions stabilisées par des tensioactifs doit être optimisée (agrandie) pour le traitement des effluents en lits fixes. Une perspective de synthèse

innovante consiste à utiliser une émulsion de Pickering comme voie de mise en forme. Ces émulsions sont directement stabilisées par les particules sans utiliser de tensioactifs et génèrent de plus grosses gouttelettes et donc une macroporosité plus importante.

IV. Méthode de mise en forme par templating par émulsion de Pickering

Une émulsion de Pickering est définie comme une émulsion stabilisée par des particules solides. Ces émulsions peuvent être de type huile-dans-eau (H/E), eau-dans-huile (E/H) ou même multiples. En effet, si leur activité interfaciale est suffisamment élevée, les particules solides peuvent être adsorbées à l'interface de deux fluides non miscibles. Ainsi, elles réduisent la tension interfaciale entre ces fluides et agissent comme des émulsifiants [101,102]. En général, les particules ont des activités interfaciales plus faibles que les tensioactifs, ce qui explique pourquoi les gouttelettes présentes dans l'émulsion de Pickering ont des diamètres plus grands. Les émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs pourraient présenter certains aspects avantageux pour la mise en forme de matériaux hiérarchiquement poreux contenant des MOFs. La partie suivante est consacrée à la compréhension des émulsions de Pickering, puis la méthode de templating par émulsion stabilisée par des MOFs y sera développée.

C. Emulsions de Pickering

Une émulsion est un système hétérogène dans lequel un fluide est dispersé dans un autre, ce fluide est dénommé la phase dispersée et l'autre la phase continue.

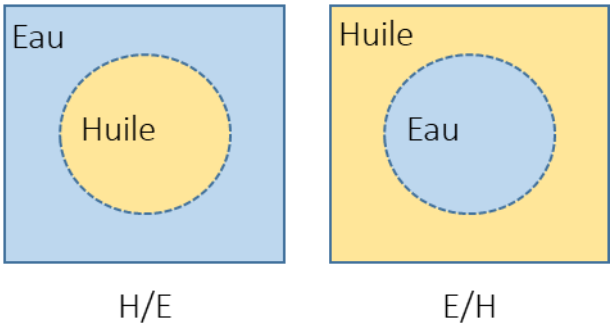


Figure 15 : Différents types d'émulsion : huile-dans-eau (H/E) et eau-dans-huile (E/H).

Dans le cas de liquides immiscibles, la stabilité de tels systèmes est assurée par la présence d'un troisième élément, un émulsifiant. L'émulsifiant est de nature variée, il peut être sous forme d'un liquide (tensioactif) ou d'une particule solide. Dans ce cas, il s'agit d'une émulsion dite de « Pickering ».

Du nom de son précurseur Spencer Umfreville Pickering, les émulsions de type Pickering se caractérisent par la présence d'émulsifiants solides à l'interface partagée entre la phase dispersée et la continue [103]. Pickering attribut la stabilisation des émulsions à la tension interfaciale, à la viscosité du milieu et à la présence de fines particules solides. Les particules insolubles forment un film autour de la phase dispersée, empêchant les gouttes de se rapprocher et s'agglomérer [103,104]. L'effet Pickering conduit à la mise en place de plusieurs applications telles que les colloïdosomes, les bigels, les émulsions en poudre et les encapsulations. Les colloïdosomes sont utilisées dans le milieu pharmaceutique pour le transport de principes actifs dans le sang et en chimie pour la catalyse hétérogène [105–107]. Les particules se compactent, coagulent ou fusionnent et créer une sphère perméable qui protège le contenu (la phase dispersée). La perméabilité de la couche solide est contrôlée par la taille et l'état de coagulation de la protection. Les bigels sont différents des colloïdosomes dans leur structure mais servent aussi au transport de molécules aussi bien hydrophobes qu'hydrophiles. Ils sont composés de deux gels immiscibles, l'organogel et l'hydrogel. La proportion de chaque gel définit le type de bigel formulé. Le bigel est visco-dépendant, c'est-à-dire que la stabilité est fonction de la viscosité des gels en présence [108,109]. L'émulsion en poudre quant à elle est assimilable à

un liquide pulvérisé dans l'air. Elle se compose de particules très hydrophobes qui empêchent l'air de pénétrer et déstabiliser l'émulsion à l'intérieur de la sphère. La sphère imperméable est composée d'une émulsion H/E [110,111], ce type de matériaux est utilisé dans la vectorisation et la protection de principe actif. Enfin, les encapsulations sont présentes en cosmétique pour permettre une meilleure pénétration de la membrane cutanée. L'encapsulation consiste à piéger une émulsion dans une autre ou de protéger une émulsion dans une coquille de polymères ou de particules imperméables. Le type d'encapsulation dépend de la nature de l'application. La température, la nature et le pH du milieu sont des facteurs impactant la stabilité de l'encapsulation [112–115].

Ces différentes applications traduisent un important intérêt accordé aux émulsions de Pickering. Ce chapitre vise à décrire plus en détails les émulsions de Pickering, leur propriétés physico-chimiques et les phénomènes régissant la stabilité de ces émulsions.

I. Approche théorique

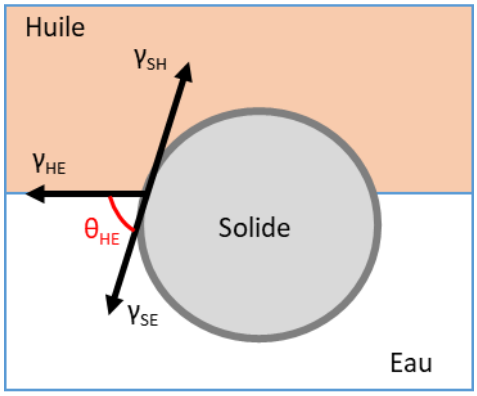


Figure 16 : Présentation schématique d'une particule sphérique localisée à une interface huile-eau.

Soit une émulsion de Pickering de type huile dans eau (H/E) stabilisée par des particules de silice. Pour une meilleure compréhension du phénomène, les particules sont supposées parfaitement sphériques avec une surface à rugosité nulle (Figure 16). La particule à l'interface H/E est soumise à la présence de trois tensions γ_{SH}, γ_{SE} et γ_{HE} qui sont toutes liées à l'angle de contact formé θ_{HE}. Selon l'équation de Young, la relation entre ces paramètres est [116] :

$$\gamma_{SH} - \gamma_{SE} = \gamma_{HE} \cos(\theta_{HE}) \qquad (1)$$

Dans la formule, γ_{HE} est la tension interfaciale qui existe entre l'huile et l'eau, elle peut être mesurée au laboratoire à l'aide d'un tensiomètre tandis que les tensions solide-huile γ_{SH} et

solide-eau γ_{SE} ne peuvent pas se déterminer directement. Elles sont estimées par calcul. Le plus souvent, l'approche consiste à définir toutes tensions de surfaces comme étant la somme de forces de dispersion γ^d et de forces polaires γ^p [116,117]. La démarche ne sera pas détaillée dans ce paragraphe pour des raisons synthétiques. L'angle de contact θ_{HE} est évalué en fonction des données de base telles que l'hydrophobicité et la nature de la phase organique (voir Tableau 1). Ainsi la position de particule de silice à l'interface pourrait être anticipée avant la formulation [116].

Hydrophobicité	0%	25%	50%	75%	100%
θ_{HE}/deg Calculé					
perfluoroheptane	43.4	60.0	76.2	95.6	133.9
cyclohexane	51.4	65.6	80.3	98.6	137.0
dodecane	51.9	65.9	80.5	98.7	136.8
toluene	59.1	74.0	90.2	111.7	180.0

Tableau 1 : Angles de contact huile-eau calculés pour plusieurs solvants organiques et pour des particules de silice à différentes hydrophobicités (la surface de la silice recouverte de fonctions silanols est convertie progressivement en siloxane) [116].

L'approche théorique fait intervenir certaines notions directes telles que la tension interfaciale γ et l'angle de contact θ mais aussi des notions indirectes qui sont la mouillabilité et enfin l'énergie d'adsorption des particules à l'interface.

1. Tension interfaciale

La tension interfaciale est définie comme l'énergie nécessaire à apporter pour rompre la surface entre 2 liquides non-miscibles [118]. Elle peut aussi être présentée comme étant un travail réversible qui permet aux molécules liées entre elles à l'interface de se déplacer dans l'autre fluide. Elle s'exprime en énergie par unité de surface ($J.m^{-2}$) ou en force par unité de longueur ($N.m^{-1}$). Sur une ligne tracée à l'interface de deux fluides non miscibles, la tension interfaciale peut s'exprimer suivant la relation suivante :

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \qquad (2)$$

F est l'énergie libre (J) et la longueur (l). La tension est indépendante de la direction de la ligne et uniforme sur l'ensemble de la surface qui sépare les deux fluides, l'équation 2 s'intègre sur tout le domaine surfacique A et devient [118,119] :

$$\gamma = \frac{F}{A} \qquad (3)$$

La tension interfaciale est mesurée directement par différentes techniques (Figure 17) dont les plus connues sont la goutte pendante [120], la goutte tournante et l'anneau du Nouÿ.

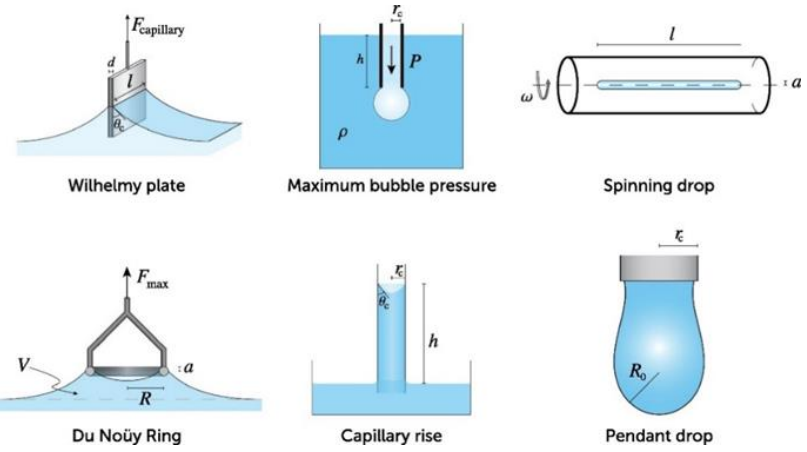


Figure 17 : Différentes techniques de mesure de la tension interfaciale [120].

2. Angle de contact et mouillabilité

Les émulsions de Pickering mettent en jeu des particules aux interfaces. Sur la Figure 16, la particule possède une partie de sa surface recouverte par l'huile et l'autre par l'eau. Selon le type de particule utilisé, ces surfaces varient, entrainant ainsi des émulsions avec une grande surface des particules dans l'eau ou inversement dans l'huile. Selon la règle de Finkle, la mouillabilité est liée à l'angle de contact θ_{HE} [121]. L'angle de contact est défini dans l'équation de Young (voir Equation 1) pour l'exprimer en fonction des différentes tensions interfaciales.

Les particules dont l'angle de contact θ_{HE} est inférieur 90°, sont hydrophiles tandis que celles dont θ_{HE} est supérieur 90° sont hydrophobes. Les types d'émulsions sont liés à cette propriété de mouillabilité car l'interface se courbe en fonction de l'angle de contact (voir Figure 18). Le liquide qui mouille le mieux les particules va constituer la phase continue tandis que le liquide qui mouille le moins deviendra la phase dispersée [121]. Les particules hydrophiles stabilisent donc des émulsions de type huile-dans-eau (H/E) tandis que les hydrophobes stabilisent des émulsions eau-dans-huile (E/H).

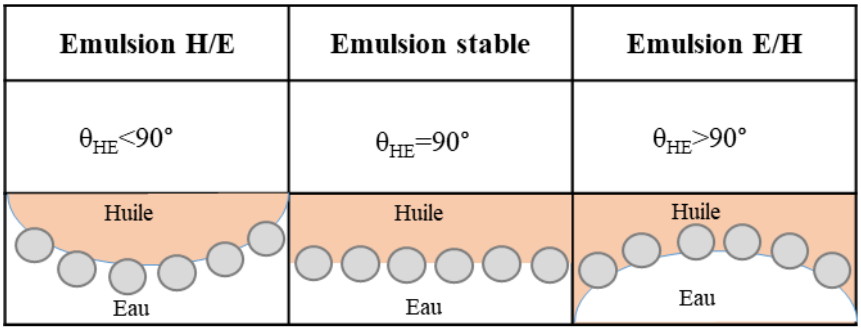


Figure 18 : Diagramme d'évolution de l'interface eau-huile en fonction de l'angle de contact suivant la règle de Finkle.

Ce comportement dit « de Finkle » est aussi observé sur des particules identiques (même noyau) dont l'hydrophobicité est modifiée. A ratio volumique huile/eau constant, lorsque les fonctions silanols (SiOH) de particules de silice sont progressivement transformées en siloxane (-Si-O-Si-), l'émulsion stabilisée par ces particules subit une inversion de phase, c'est-à-dire qu'elle passe du type H/E vers E/H [122,123]. Une variation du ratio volumique huile/eau à mouillabilité (ou hydrophobicité) constante, peut également produire une inversion de phase, dite « catastrophique » [124], qui sera abordée ultérieurement dans ce chapitre.

De façon générale, les particules sphériques respectent la règle de « Finkle », c'est-à-dire que leur angle de contact définit le type de l'émulsion. Mais, cette règle n'est pas applicable dans tous les types d'émulsions de Pickering. C'est le cas des particules molles de type microgels, copolymères ou particules de géométrie non sphériques stabilisant des émulsions de Pickering. Dans certaines conditions ces particules présentent des comportements dit « anti-Finkle ».

Par exemple, le microgel poly(n-isopropylacrylamide) ou pNIPAM, qui est dispersable dans l'eau et très hydrophile, stabilisera préférentiellement une émulsion eau dans l'octanol (E/H) [125]. Les conditions permettant ce comportement sont :

- La présence d'un alcool gras en phase huileuse qui gonfle partiellement le microgel.
- Un assemblage multicouche du microgel à la surface des gouttelettes traduisant d'une forte interaction attractive.
- Une faible voire absence de déformation d'interface entre le microgel et le contact direct avec la phase huileuse [125].

A noter que connaitre la nature de la phase organique n'est pas suffisant pour prédire ce comportement « anti-Finkle » [125,126]. La phase organique pourrait être différente d'un alcool gras sans pour autant empêcher le comportement « anti-Finkle ». C'est le cas dans la littérature du copolymère hydrophile poly(styrène-co-méthyle méthacrylate-co-acrylamide) qui stabilise des émulsions de Pickering de type E/H avec le toluène pour phase organique [126].

Certaines particules peuvent former des angles de contact extrêmes, des valeurs proches de 0° ou de 180°, ce sont des particules de Janus. Ces particules se composent d'une surface polaire et d'une autre apolaire comme schématisé sur la Figure 19. Pour comparer une particule homogène sphérique (cas de la silice fonctionnalisée dans ce chapitre) et une particule de Janus, il faut faire la différence entre activité de surface et amphiphilicité [127]. Les particules de silice fonctionnalisées, bien qu'homogènes, sont constituées de 2 blocs ayant des affinités différentes pour l'huile et l'eau mise en jeu à l'interface. Lorsque l'hydrophobicité des particules est modifiée, le bloc ayant une affinité avec la phase organique devient prédominant, ce qui affecte la mouillabilité et conduit à une émulsion selon la règle de Finkle. Cette approche est différente pour une particule de Janus car celle-ci ne se définit pas que par son caractère amphiphile mais par la présence de parties polaire et apolaire qui sont entièrement attirées par des surfaces de même polarité (respectivement eau, huile). Pour contrôler l'activité interfaciale de ces particules, il faut modifier la surface relative α entre la région polaire et apolaire ou l'immersion de particule grâce au paramètre β [127,128] (voir Figure 19). Il a été montré que ces particules pouvant avoir des angles contact extrêmes peuvent tout de même s'adsorber fortement à l'interface et former des émulsions de Pickering [127,129].

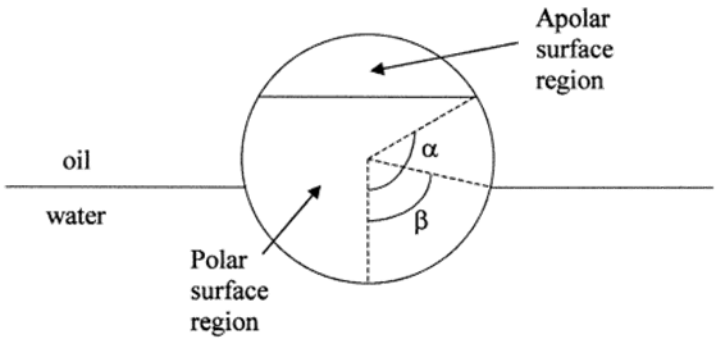


Figure 19 : Géométrie d'une particule de Janus adsorbée à une interface huile-eau. Les surfaces relatives des régions polaires et apolaires de la particule sont paramétrées par l'angle α. La profondeur d'immersion de la particule dans l'interface huile-eau est paramétrée par l'angle β [127].

Bien que toutes ces particules (sphères, microgels, particules de Janus, etc.) se comportent différemment à une interface eau-huile, selon qu'elles respectent ou non la règle de Finkle ou qu'elles forment des angles de contact extrêmes, elles ont le point commun d'être toutes adsorbables à la surface de gouttelettes. Il existe donc une énergie qui maintient ces particules adsorbées.

3. Energie d'adsorption

Une particule sphérique initialement dispersée dans une phase, est soumise à une force de cisaillement et migre à l'interface. L'adsorption de la particule à l'interface se traduit par l'énergie d'attachement E à cette interface. Cette énergie dépend de l'angle de contact θ, du rayon r de la particule et de la tension interfaciale γ entre les 2 phases [101,102] :

$$E = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma(1 \pm \cos\theta)^2 \qquad (4)$$

Le signe de $\pm \cos\theta$ est défini par la phase dans laquelle la particule est initialement dispersée. Le signe est négatif s'il s'agit de retirer des particules de la phase aqueuse tandis qu'il sera positif pour des particules dispersées dans l'huile [101,102]. Ainsi pour les particules de silice stabilisant une émulsion H/E tel que schématisé Figure 16, l'énergie d'adsorption est :

$$E_{(H/E)} = \pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{HE}(1 - \cos\theta_{HE})^2 \qquad (5)$$

Pour un rayon de silice donné $r = 10^{-8}$ m et une tension interfaciale toluène-eau $\gamma_{HE} = 36\ \text{mN.m}^{-1}$, les résultats montrent une énergie d'adsorption maximum $E_{(H/E)} = 2750$ kT (kT est le produit de la constant de Boltzmann par la température, 1kT = 4,11.10^{-21} J) lorsque $\theta_{HE} = 90°$ et une chute d'énergie pour les angles de contact autour 90°. Pour des angles très aigus (0°-20°) ou obtus (160°-180°), l'énergie est alors très faible $E_{(H/E)} < 10$ kT [101,102]. La courbe de l'énergie nécessaire pour désorber une particule en fonction de son angle de contact s'apparente à une gaussienne pour l'ensemble des particules mises en jeu dans les émulsions de Pickering [130] et est présentée Figure 20.

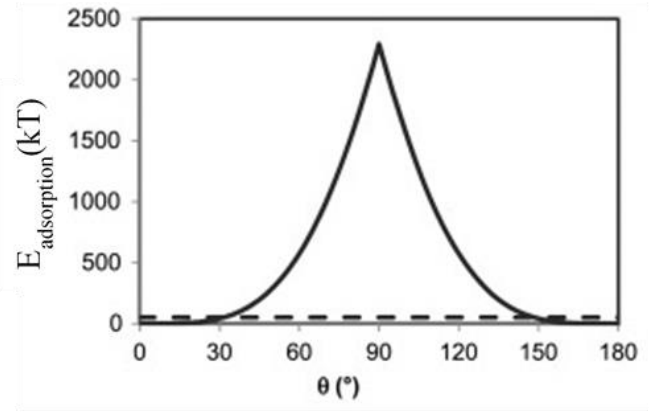


Figure 20 : Allure d'une courbe traduisant l'énergie nécessaire pour détacher une particule de l'interface en fonction de l'angle de contact [130].

Les particules sont considérées comme adsorbées irréversiblement lorsque l'énergie est à sa valeur maximum. L'énergie d'adsorption est liée à la taille des particules (le rayon r est élevé au carré dans les équations 4 et 5). Pour un angle de contact fixe et une tension interfaciale donnée, lorsque la taille des particules diminue à des rayons inférieurs à 0,5 nm, l'énergie d'adsorption baisse considérablement et l'émulsion est moins stable [101,102].

L'approche théorique donne les moyens d'anticiper la formulation d'une émulsion de Pickering en se basant sur la nature de la particule dans un système relativement simple (eau/huile). Des règles telles que celle de Finkle ou Young informent sur le type d'émulsion qui est susceptible d'être formée en fonction de l'angle de contact et de la mouillabilité. La stabilité de l'émulsion dépend donc de l'énergie avec laquelle les particules sont adsorbées, mais d'autres paramètres physico-chimiques influencent également la stabilité.

II. Paramètres influençant la stabilité d'une émulsion de Pickering

1. Concentration des particules

Les particules présentes dans les émulsions de Pickering se comportent comme des émulsifiants et par conséquent comme des tensioactifs. Les particules ont ainsi pour effet de baisser la valeur de tension interfaciale entre deux fluides en fonction de leur concentration. En comparant les émulsions stabilisées par des tensioactifs et celles par des particules, il en ressort que la tension interfaciale diminue avec la concentration des tensioactifs jusqu'à atteindre la concentration critique micellaire à partir de laquelle la tension interfaciale devient constante. Dans une émulsion de Pickering l'augmentation de la concentration en particules baisse la tension interfaciale favorisant la formation de gouttelettes au diamètre décroissant [101,131].

Lorsque les gouttelettes sont suffisamment stabilisées et recouvertes par les particules, elles possèdent une taille « limite » à partir de laquelle la concentration n’a plus d’effet sur la tension interfaciale. Au-delà de cette concentration « limite », l’excès de particules dans l’émulsion va contribuer à augmenter la stabilité de celle-ci. En effet la phase continue de l’émulsion va se charger en particules et augmenter la viscosité de l’émulsion et sa robustesse [132,133]. Une émulsion chargée en particules est plus résistante aux phénomènes de sédimentation de gouttelettes d’eau ou de crémage de gouttelettes d’huile. Ces deux phénomènes sont présents dans les émulsions et les déstabilisent, ils seront abordés dans la suite de ce chapitre.

2. Morphologie des particules

Dans la littérature, les émulsions de Pickering sont stabilisées par différentes formes de particules tels que des solides finement divisés sans forme particulière [134], des sphères [135,136], des disques [137], des formes ellipsoïdales ou en grain de riz [138,139], des formes hexagonales [140,141], des micro gels assimilés à des bâtonnets [125], des cubes ou des agrégats [142,143]. Il est difficile de comparer l'effet de la forme des particules sur la stabilité des émulsions. Les articles de Binks et al. [144] et Vignati E. et al. [122] mettent en évidence respectivement l'effet de la taille de particules et de la rugosité. L'effet de la taille des particules est observé en fonction du type d'émulsion formé. La variation du diamètre a un effet différent dans une émulsion H/E et E/H. Par exemple, des particules sphériques monodisperses de polystyrène peuvent être utilisées pour stabiliser des émulsions eau-toluène avec un ratio volumique 0,5 v/v et une concentration en particule à 1 wt. % [144]. Des émulsions E/H sont obtenues pour des formulations avec des particules de taille inférieure à 0,16 µm de diamètre. Au-delà il y a une transition vers des émulsions H/E. Lorsque le diamètre des particules de polystyrène augmente de 0,01 µm à 0,16 µm le diamètre moyen des gouttelettes E/H diminue de 40 µm à 10 µm avant que se produise une inversion de phases. En effet, les émulsions dont les gouttelettes sont petites (≈10µm) sont susceptibles de s'inverser si l'équilibre est perturbé. Dans le second domaine, c'est-à-dire lorsque la transition E/H vers H/E s'opère, quand les particules de polystyrène grossissent de 0,16 µm à 10 µm, la taille des gouttelettes évolue similairement de 40 µm à 70 µm. Lorsque les particules sont plus grosses, l'organisation de celles-ci autour des gouttelettes H/E est moins compacte, le taux de couverture diminue ainsi que la tension interfaciale [144]. En termes de stabilité, les émulsions E/H avec les plus petites particules et les émulsions H/E avec de larges particules sont les plus exposées au phénomène de coalescence alors que pour des tailles de particule intermédiaires (d=0,16µm), les émulsions sont plus stables [144].

L'article de Vignati E. et al [122] quant à lui, compare le pouvoir émulsifiant de deux particules sphériques de silice de rugosités différentes. Les particules rugueuses sont de moins bons émulsifiant que les particules plus lisses. En effet, la rugosité a pour effet de former des angles de contact aigus (<90°) tout comme ceux des particules hydrophiles. Cela peut conditionner des particules hydrophobes à stabiliser des émulsions H/E. Pour augmenter le pouvoir émulsifiant, un traitement de surface (e.g. la silylation) est nécessaire pour rendre la particule rugueuse plus hydrophobe, la surface rugueuse étant remplacée par une surface

hydrophobe. De plus, la rugosité de surface ralentit la vitesse d'adsorption des particules à l'interface. Dans ce cas, le cisaillement devient le moyen le plus efficace pour amener la particule à l'interface [122].

3. Nature de la phase aqueuse (pH & concentration en sel)

La variation du pH a un effet indirect sur la stabilité de l'émulsion car elle modifie la chimie de surface des particules. La variation de pH peut entrainer l'inversion de phase d'une émulsion. En effet, les particules possèdent des groupes fonctionnels en surface qui peuvent être ionisés. C'est par exemple le cas des particules de silice pyrogénique et d'oxyde de graphite (GO) [145]. Ces particules ont respectivement des fonctions de surface (–SiOH) et (–COOH). Le potentiel zêta est proche de 0 mV et, lorsque le pH augmente, il évolue négativement car les fonctions de surface sont déprotonées. Les fonctions sont sous la forme ($–SiO^-$) et ($–COO^-$) à pH élevé comme représenté sur la Figure 21. La surface possède alors une meilleure affinité avec les molécules d'eau rendant les particules plus hydrophiles. Une émulsion de type E/H peut alors s'inverser en H/E car la mouillabilité des particules est modifiée par le pH.

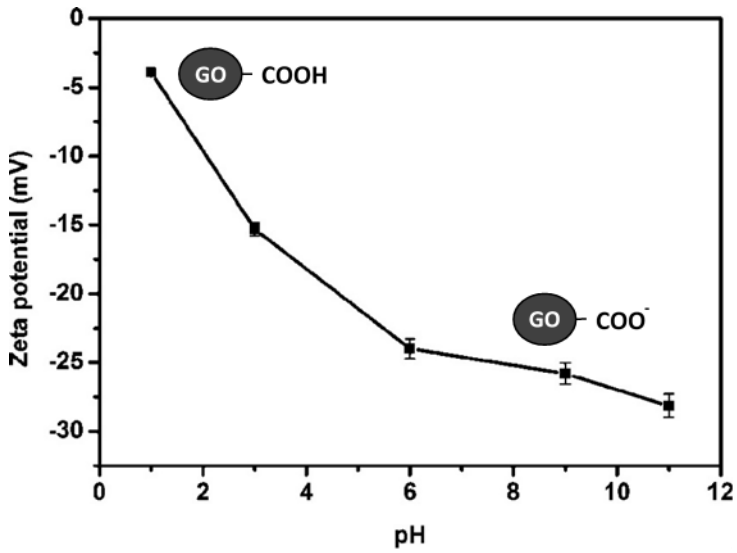


Figure 21 : Potentiel Zêta de 1 $mg.mL^{-1}$ de GO dispersé dans l'eau à différents pH [145].

La présence de sel dans la phase aqueuse de l'émulsion a également un effet sur la stabilité de celle-ci. Dans un système colloïdal, les particules sont chargées et l'ajout de sel conduit à une coagulation car les charges opposées vont s'attirer et former des flocs. Il a été montré dans la littérature que la floculation des particules avant formulation a un impact sur la stabilité des émulsions. Des particules faiblement floculées conduisent à des émulsions stables tandis que la forte floculation s'oppose à l'émulsification [134]. A faible concentration en sel

(par exemple 2mM < [$LaCl_3$] < 5mM à pH=10 dans le cas d'émulsions H/E stabilisées par de la silice pyrogénique [136]), les flocs des particules sont de tailles relativement petits tandis que, à concentration en sel plus élevée, la taille des flocs augmente et ils réduisent l'adsorption des particules à l'interface [136].

4. Nature de la phase organique : type d'huile

La phase huileuse se définit par sa polarité, par la longueur de sa chaine carbonée ou par sa densité. Lorsqu'elle est mise en jeu dans une émulsion de Pickering, son impact sur la stabilité de l'émulsion est évalué en fonction de la tension interfaciale huile-eau γ_{HE} et de l'angle de contact θ_{HE}. Les huiles polaires mises en contact avec de l'eau ont des tensions interfaciales faibles, favorisent le plus souvent la formation d'émulsion E/H stables [101,146]. Les huiles avec des longues chaines carbonées apolaires, dont la tension interfaciale est élevée, favorisent la formation d'émulsions H/E [101,146]. L'interaction entre l'huile et l'eau a un effet sur la stabilité de l'émulsion et est caractérisée par un travail d'adhésion. D'après l'équation de Dupré le travail Wa ($mJ.m^{-2}$) s'exprime comme suit :

$$w_a = \gamma_{H-air} + \gamma_{air-E} - \gamma_{HE} \qquad (6)$$

La Figure 22 présente l'évolution du travail d'adhésion pour différentes huiles. La polarité de la phase organique a également un impact direct sur l'angle de contact et la mouillabilité des particules. Lorsque la phase organique devient polaire, l'angle de contact augmente, en accord avec la règle de Finkle, les émulsions résultantes sont stables de type E/H [146,147].

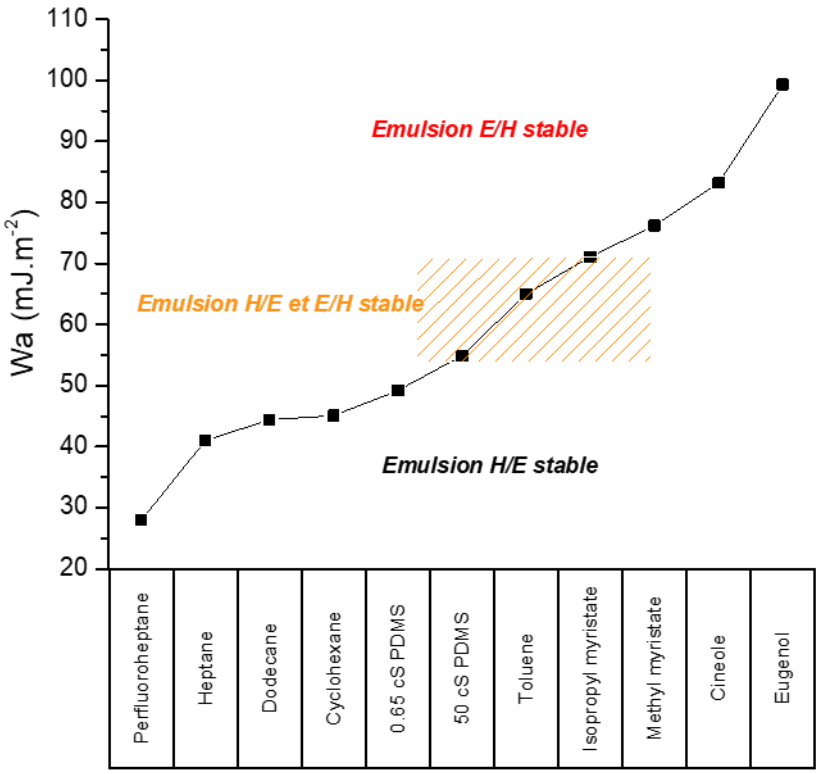


Figure 22 : Effet de la nature phase organique sur la stabilité des émulsions de Pickering. Les valeurs ayant permis le calcul de la force d'adhésion Wa sont tabulées dans l'article de Binks et al. [146].

5. Ratio volumique φ des phases aqueuses et huile

Le ratio volumique φ est le rapport du volume de la phase dispersée par le volume total de l'émulsion e.g. pour émulsion H/E, $\varphi = \frac{V_{Huile}}{V_{Eau}+V_{Huile}}$. Le ratio volumique a un impact important sur l'émulsion à savoir le type d'émulsion formée, la modification de la taille et de la forme des gouttelettes, ainsi que le comportement rhéologique de l'émulsion. La valeur $\varphi = 0,5$ est un ratio seuil, le type d'émulsion obtenu à ce ratio est dit préférentiel [144]. Quand $\varphi<0,2$, les gouttelettes obtenues sont petites et discrètes, c'est-à-dire qu'elles n'ont pas de contact entre elles et présentent donc de faibles interactions entre elles [144]. Les émulsions sont très diluées et le comportement rhéologique est proche de celui de la phase continue de l'émulsion. Pour une valeur φ comprise entre 0,2 et 0,5 ($0,2\leq \varphi <0,5$), l'émulsion est composée de gouttelettes discrètes et de flocs. Lorsque le ratio augmente à 0,5, il y'a un grossissement des gouttelettes [144,145].

Dans les émulsions à ratio volumique supérieure à la valeur seuil (φ = 0,5), plusieurs phénomènes sont identifiés : l'espace entre les gouttelettes disperses se réduit et donc les interactions entre gouttelettes-gouttelettes et particules-gouttelettes deviennent plus importantes. La première conséquence est la formation de HIPE (High Internal Phase Emulsion) à φ proche de 0,74 [148–151]. Dans une émulsion de type « HIPE », les gouttelettes ne sont plus de forme sphérique mais rhomboïdale dodécaédrique, avec une déformation croissante vers un polyèdre [152]. Pour des ratio φ proches de 0,94, la forme des gouttelettes évolue vers un octaèdre tronqué. Ces formes calculées par Lissant et al. visent à favoriser l'empilement de gouttelettes polydisperses [152]. A noter que suite à la formation des HIPEs, la distribution des tailles de gouttelettes est mieux centrée autour d'un diamètre moyen [148,153].

Les émulsions à ratio élevé (φ >0,74) sont plus stables dans le temps que celles à φ < 0,5. En effet, la formation du réseau compact des gouttelettes entraine une augmentation de la viscosité de l'émulsion ainsi qu'une réduction de la polydispersité [153]. Enfin, d'un point de vue rhéologique les HIPEs sont des émulsions gélifiées qui sont plus robustes que les émulsions diluées [152,154]. Elles possèdent des propriétés viscoélastiques (modules G' et G'') qui leur permettent de retrouver leur structure suite à une déformation externe [154]. La Figure 23 représente l'évolution de la morphologie des gouttelettes lorsque le ratio φ augmente (à autres paramètres de formulation constants). A noter tout de même que des inversions de phases peuvent être observées dans certaines situations pour des ratios φ importants.

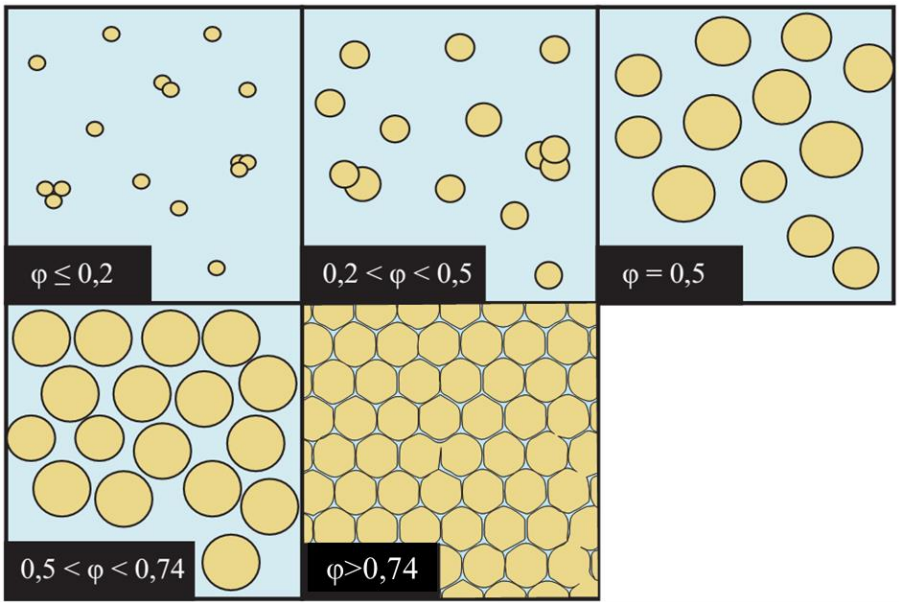


Figure 23 : Evolution du réseau de gouttelettes en fonction ratio volumique φ.

III. Phénomènes physico-chimiques au sein des émulsions de Pickering

1. Inversion de phase

Une inversion de phase est un passage de l'émulsion de E/H à H/E ou inversement qui peut intervenir par modification du ratio volumique, cette inversion est aussi appelée transition catastrophique dans la littérature. Une telle inversion induit des modifications au niveau de la taille des gouttelettes et la viscosité. Elle est observée principalement dans les émulsions de Pickering tandis que dans les émulsions classiques la nature anionique ou cationique du tensioactif est un facteur limitant pour l'inversion [146]. Par exemple, lorsque des particules de silice (avec une surface recouverte par 57% de fonction SiOH) stabilisent à 2 wt. % une émulsion eau-dans-huile, l'inversion de phase a lieu lorsque le ratio passe de 0,65 à 0,7 [155].

La transition inverse peut être pilotée par la balance hydrophile-lipophile (HLB) à ratio volumique fixe. Dans les émulsions de Pickering, la HLB est contrôlée par la mouillabilité des particules. Pour une émulsion H/E, les particules sont partiellement hydrophiles et, lorsque les particules deviennent hydrophobes, la transition inverse se produit. C'est le cas des particules de silice pyrogénique à différent degrés d'hydrophobicité, pour lesquelles la transition se fait de H/E vers E/H [124]. Une autre alternative pour entrainer une inversion de phase est de mélanger des particules hydrophobes et hydrophiles à différents ratios massiques [123].

Les inversions de phase sont des phénomènes qui entrainent des changements au sein des émulsions et qui ont donc un impact sur leur stabilité. Les phénomènes de déstabilisation des émulsions peuvent être classés en deux catégories. Les phénomènes réversibles (crémage, sédimentation et floculation) et irréversibles (mûrissement d'Ostwald et coalescence).

2. Crémage et Sédimentation

Les phénomènes de crémage et sédimentation sont des processus guidés par la gravité. Dans une émulsion, les gouttelettes peuvent se déplacer suivant l'axe vertical, formant un gradient de concentration. Les gouttelettes (d'huile) remontent en surface dans le crémage tandis qu'elles retombent dans le fond lors de la sédimentation (gouttelettes d'eau). Ces phénomènes sont associés au type de l'émulsion mise en jeu : dans une émulsion H/E, le phénomène de crémage est favorisé car la densité de l'huile est généralement plus faible que celle de l'eau. Dans une émulsion E/H, les gouttelettes d'eau plus denses sédimentent (voir la Figure 24). D'après la loi de Stokes [156], la vitesse de sédimentation ou de crémage est :

$$\vec{v} = \frac{2}{9}\frac{r^2(d_d - d_c)}{\mu}\vec{g} \qquad (7)$$

Avec v la vitesse de séparation (cm. s^{-1}), g est la pesanteur (980 cm. s^{-2}), r le rayon des gouttelettes (cm), μ est la viscosité dynamique de la phase continue ($g.cm^{-1}s^{-1}$, pour l'eau μ=0.01 à 20°C), d_d et d_c sont respectivement la densité de la phase dispersée et continue. Pour ralentir les deux phénomènes, il faut réduire la taille des gouttelettes (rayon r) de l'émulsion ou bien réduire la différence de densité entre les deux phases (d_d-d_c). Le caractère réversible du crémage et de la sédimentation permet de revenir à l'état initial de l'émulsion suite à un cisaillement identique à celui de la formulation.

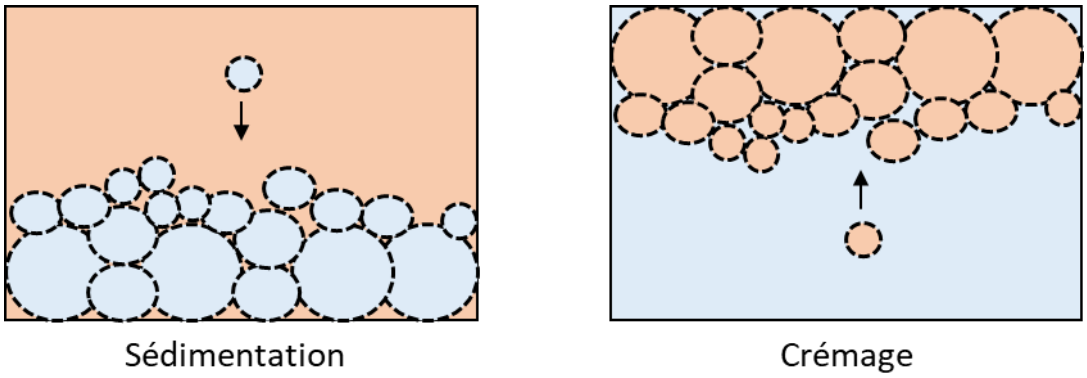


Figure 24 : Processus réversibles de sédimentation et de crémage.

3. Floculation

La floculation est un phénomène d'agrégation des gouttelettes. Il a été montré plus haut qu'une émulsion dont les particules sont faiblement floculées est stable. Le raisonnement est différent dans ce cas de figure car il s'agit des gouttelettes (et non des particules) qui sont soumises au phénomène (voir la Figure 25). Le film des gouttelettes n'est pas détruit pendant la floculation. Ainsi, elles restent maintenues agrégées par des interactions faibles (forces de Van der Waals et forces électrostatiques). C'est un phénomène réversible car, sous l'effet d'un cisaillement, d'une modification du pH ou une dilution, le système peut revenir à l'état initial [157]. A noter que la floculation peut précéder un phénomène de crémage et de sédimentation selon le type d'émulsion. En effet, l'agrégation des gouttelettes forme des amas plus grands et plus lourds que les gouttelettes accélérant ainsi la vitesse de crémage et sédimentation [157].

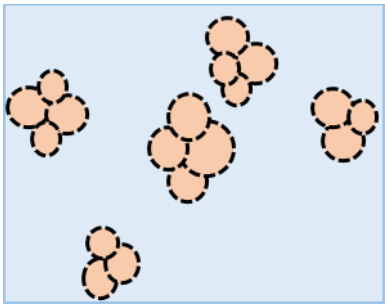


Figure 25 : Flocs de gouttelettes présentes dans une émulsion H/E.

4. Mûrissement d'Ostwald

Il s'agit d'un phénomène de déstabilisation des émulsions de nature irréversible au cours duquel l'émulsion s'appauvrit en gouttelettes de petite taille au profit de gouttelettes plus volumineuses [158]. Les petites gouttelettes fusionnent alors avec les plus grandes sous l'effet de la pression de Laplace [159] :

$$\Delta P = \gamma(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) \qquad (8)$$

La différence de pression interne ΔP entre les gouttelettes entraine la gouttelette plus petite (rayon r_1) vers la plus grande (r_2). Cette migration est aussi affectée par la tension interfaciale γ. Le phénomène augmente la taille moyenne des gouttelettes au cours du temps. Il convient donc de mentionner que dans une émulsion stable avec une taille de gouttelettes monodisperse, ce phénomène est ralenti drastiquement. Les phénomènes de coalescence et du murissement d'Ostwald rentrent alors en compétition ou en synergie pour les déstabiliser [159].

5. Coalescence et Coalescence arrêtée

La coalescence est un phénomène dans lequel deux gouttelettes fusionnent pour donner une autre dont le rayon résultant est supérieur aux deux premiers. Les interfaces des gouttelettes voisines se rapprochent, puis le film s'amincit jusqu'à la rupture. C'est un phénomène irréversible car si l'ensemble des gouttelettes fusionnent, la surface de contact huile/eau diminue jusqu'à la démixtion totale de l'émulsion à un temps infini. La floculation et la coalescence sont des processus qui peuvent s'opérer successivement i.e. les gouttelettes se rapprochent, forment des flocs puis ensuite coalescent. Cependant la coalescence peut tout de même s'opérer directement sans phénomène de floculation [157].

La coalescence est un processus proportionnel à la surface libre des gouttelettes, qui est l'aire non recouverte par les particules de Pickering et nécessite une stabilisation [160]. La coalescence arrêtée est un phénomène dans lequel les gouttelettes partiellement recouvertes se rapprochent les unes des autres pour se stabiliser mutuellement. Le phénomène « s'arrête » lorsque la surface est entièrement recouverte. Une équation permet de mettre en évidence le phénomène [130,161] :

$$\frac{1}{D} = \frac{a_p}{6\rho_p v_p \tau} \cdot \frac{m_p}{V_{Huile}} \qquad (9)$$

Dans cette équation, m_p est la masse des particules, V_{Huile} le volume d'huile, τ est le taux de couverture des gouttelettes couverte par les particules (la coalescence s'arrête lorsque τ est proche de 1) et a_p, v_p et ρ_p sont respectivement la surface, le volume et la densité des particules. Lorsque la courbe 1/D est une droite, la coalescence est arrêtée dans l'émulsion et les gouttelettes sont stabilisées [153,160,161]. Dans le cas particulier de la coalescence limitée (Figure 26.a), la distribution de taille des gouttelettes est monodisperse, elles sont parfaitement sphériques et le phénomène de pontage entre les gouttelettes est absent [161,162]. Dans l'autre cas, les gouttelettes peuvent être reliées par une ou plusieurs couches de particules (Figure 26.b) ou stabilisées par la présence de particules dans la phase continue (Figure 26.c).

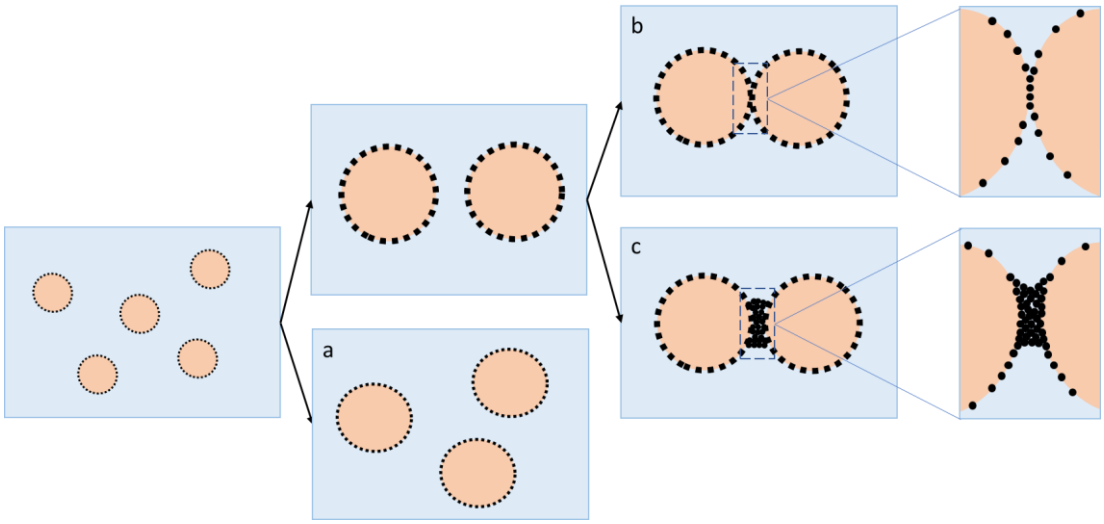


Figure 26 : (a) Processus de coalescence limitée, (b) Formation d'une monocouche et (c) multicouche pour arrêter la coalescence.

IV. Synthèse de matériaux à partir d'émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs

Les MOFs apparaissent comme une classe de matériaux capables de stabiliser les émulsions de Pickering grâce à leurs propriétés amphiphiles et leur activité interfaciale [163]. Une des premières études rapportées démontre la capacité de HKUST-1 à stabiliser à la fois des émulsions H/E et E/H, l'inversion de phase étant induite par la fraction volumique d'huile [164]. Les particules HKUST-1 ($D \approx 1$ µm) diminuent la tension interfaciale entre l'eau et l'huile au fil du temps. La valeur de la tension interfaciale diminue de 15 $mN.m^{-1}$ à 7 $mN.m^{-1}$ après 20 minutes, ce qui reflète une adsorption dynamique à l'interface. Les propriétés interfaciales des MOFs ne sont pas limitées aux émulsions liquide-liquide et d'autres systèmes peuvent être stabilisés, comme les émulsions liquide ionique-liquide et les mousses [165,166]. Les émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs présentent un intérêt croissant pour les applications telles que la catalyse hétérogène, l'encapsulation et l'administration de médicaments en synthétisant des matériaux creux sphériques (colloïdosomes) [105–107] ou des monolithes. Par exemple, les particules d'UiO-66 ont une grande stabilité dans les solvants organiques tels que le dodécane, l'hexane, le toluène et le cyclohexane et stabilisent les émulsions H/E avec ces solvants [167]. Ces émulsions présentent une viscosité croissante pour une fraction volumique d'huile croissante. Généralement, la taille moyenne des gouttelettes diminue lorsque la fraction volumique de l'huile (phase interne) augmente [166,167,151]. La concentration massique d'UiO-66 a également un impact sur les propriétés rhéologiques des émulsions. À environ 1 wt. %, la quantité de particules d'UiO-66 est suffisante pour stabiliser un système cyclohexane-dans-eau. Ensuite, lorsque la concentration massique dépasse 5 wt. %, les émulsions deviennent plus visqueuses et stables contre le crémage [167]. Cependant, une concentration trop élevée dans les MOFs pourrait conduire à leur sédimentation. Des concentrations atteignant des valeurs jusqu'à 10-20 wt. % sont rapportées pour des émulsions avec des MOFs MIL-101(Cr) [100], bien qu'une instabilité soit remarquée à une concentration massique élevée. Enfin, la taille des gouttelettes diminue à des taux de cisaillement d'émulsification plus élevés. En effet, les taux de cisaillement élevés conduisent à des gouttelettes plus petites directement stabilisées par la particule en présence alors que les taux de cisaillement faibles créent des gouttelettes plus grandes [168]. En outre, tous ces paramètres vont finalement contrôler la formation des macropores, leur interconnectivité et la densité du matériau final, qui peut être obtenu à partir de ces émulsions. Deux méthodes sont rapportées pour la synthèse de monolithes à partir de telles émulsions : des monolithes de type aérogel

après des étapes de séchage de l'émulsion et des monolithes supportés suite à une polymérisation de la phase continue.

1. Aérogel/ Xérogel

Le mode de séchage rapide des émulsions de Pickering conduit à la formation d'un aérogel (MOA). La phase continue est une suspension de MOFs, les canaux et les parois de l'aérogel final sont donc entièrement composés de MOFs. Les premières études sur les aérogels de MOFs ont été réalisées par Zhang et al. avec des matériaux de formes variables : nanoparticules de HKUST-1, nano-fils de $Mn_3(BTC)_2$ et des nano-plaquettes de $Ni_2(BDC)_2$ [151]. La forme des gouttelettes de l'émulsion est influencée par la morphologie des MOFs alors que la taille est directement liée au volume des phases huileuses et aqueuses [166]. Les gouttelettes génèrent finalement la macroporosité dans le MOA après le séchage du HIPE (par CO_2 supercritique puis lyophilisation) et les particules de MOFs interconnectées créent un réseau mésoporeux, ce qui augmente la porosité totale du matériau final. La représentation schématique de la synthèse globale est donnée sur la Figure 27 (cas d'une émulsion H/E stabilisée par du HKUST-1). La résistance mécanique de l'aérogel est mesurée par compression uni-axiale. Ces aérogels sont faiblement résistants [151]. Leur module de Young augmente avec le volume de la phase continue mais reste relativement faible (< 34 KPa) comparé aux matériaux obtenus par empilement de poudre ou aux MOFs supportés sur polyacrylamide (respectivement 445 KPa et 1.5 MPa).

Les matériaux composites à base de MOFs sont également capables de stabiliser les émulsions de Pickering, comme le Zr-BDC-NO_2/GO (oxyde de graphène). Une émulsion de cyclohexane dans l'eau est générée à l'aide d'ultrasons avec un ratio volumique eau-huile 50/50 [169]. Le matériau poreux produit après lyophilisation est appelé "superstructure" avec des MOFs supportés par des parois de GO. De tels composites présentent également des structures fragiles avec une faible résistance mécanique. Pour des applications telles que le traitement des effluents (notamment liquides) en flux continu, une amélioration de la résistance mécanique est nécessaire pour résister aux fortes pressions. Les polymères supportés par des MOFs se sont ainsi avérés avoir une meilleure résistance. Pour obtenir de tels matériaux, des précurseurs de polymères peuvent être ajoutés pendant le processus d'émulsification, afin de polymériser la phase continue de l'émulsion.

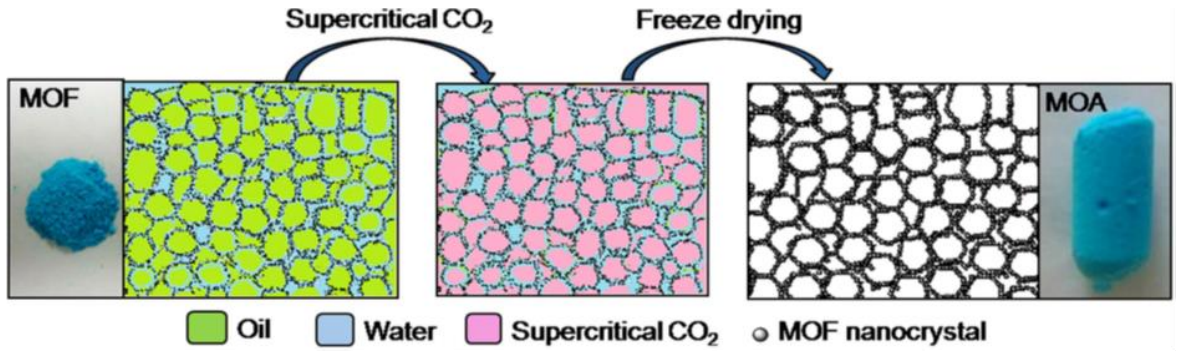


Figure 27 : Représentation schématique d'une HIPE stabilisée par du MOF HKUST-1 et l'obtention d'un aérogel MOA [151].

2. PolyHIPEs

Afin de renforcer la résistance mécanique du monolithe final obtenu après élimination de la phase interne de l'émulsion, un liant polymère peut être ajouté dans la phase continue. Par exemple, dans le cas de MOFs UiO-66 stabilisant des émulsions de cyclohexane-dans-eau (0,8 v/v de cyclohexane et 5 wt. % d'UiO-66) [167], la phase continue contient également le monomère AM (acrylamide), le réticulant MBAM (N,N-methylènebisacrylamide), l'initiateur $K_2S_2O_8$ et le PVA. Les précurseurs polymériques sont introduits dans la phase aqueuse avant l'émulsification. La polymérisation est réalisée par chauffage du gel à 60 °C. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire initiée par le radical sulfate $S\dot{O}_4^-$ en présence de chaleur.

Après polymérisation, le monolithe obtenu est lyophilisé pour éliminer les solvants. Le monolithe est « ultraléger » et sa densité est faible (15 $mg.cm^{-3}$), comme observé sur la Figure 28.A. Ensuite, des clichés MEB présentent la microstructure des monolithes avec des macropores comme réplique des gouttelettes (Figure 28.B). Les Figure 28.C et D révèlent des parois composées de polymère PAM recouvertes de particules d'UiO-66.

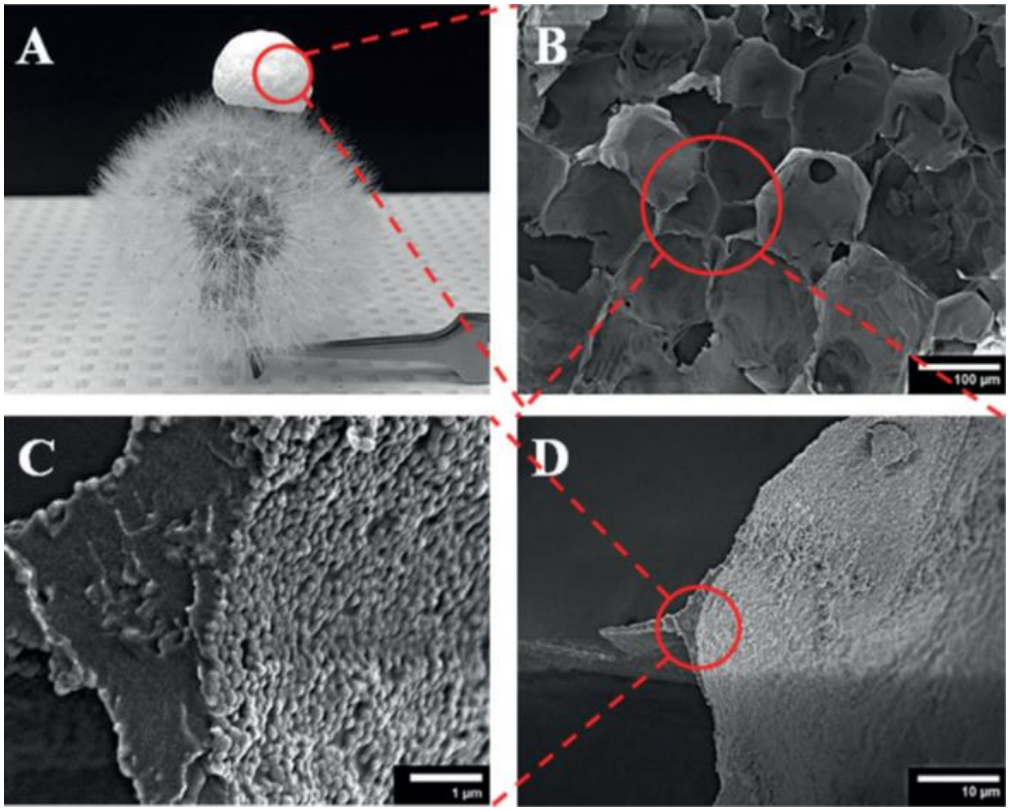


Figure 28 : A) Image optique du monolithe poreux MOF/PVA sur une tête de fleur de pissenlit ; B) -D) Images MEB du monolithe poreux MOF/PVA [167].

La présence de PVA, dans la phase continue, a une influence significative sur la taille des gouttelettes d'huile. Après l'ajout de PVA, la taille des gouttelettes diminue de 151 µm à 29 µm. En effet, le PVA joue à la fois le rôle de co-stabilisateur d'émulsion et de composé adhésif entre les particules d'UiO-66. En tant que co-stabilisateur, le PVA réduit la tension interfaciale, ce qui conduit à la formation de gouttelettes plus petites. De plus, la présence de PVA augmente la viscosité de la phase aqueuse et rapproche les particules d'UiO-66. Une diminution du diamètre des pores des monolithes de 95 µm à 33 µm est observée lorsque la concentration en PVA passe de 0 à 3 wt. % dans la phase continue [141]. De plus, les monolithes UiO-66/PAM sans ajout de PVA présentent plus de pores fermés que ceux contenant du PVA, ce qui démontre une plus grande interconnectivité du réseau poreux en présence de PVA.

La stratégie MOF@Pickering-polyHIPE utilisant le polyacrylamide comme paroi et l'alcool polyvinylique comme adhésif a également été utilisée pour des mousses de CO_2 dans l'eau stabilisées par des MOFs tels que Cu(BDC) [108], HKUST-1 [170] et UiO-66 [140]. Ces mousses conduisent à des monolithes macroporeux avec des interconnectivités entre les pores et des densités faibles, inférieures à 0,2 $g.m^{-3}$ [170,171]. Certains paramètres tels que le rapport

massique en MOF, la quantité de CO_2 et la réticulation du polymère ont un effet sur la structure poreuse. Tout d'abord, de faibles concentrations de MOF, par exemple pour 2-3 wt. % d'UiO-66 dans la mousse, conduisent à une structure à cellules fermées. Dans ces matériaux, l'épaisseur de la paroi du PAM couvre les pores voisins, réduisant l'interconnectivité et la surface spécifique. Lorsque la quantité de MOFs est augmentée (5-7 wt. %) [140], les mousses possèdent une double porosité de 10-80 µm pour les macropores et 0,5-25 µm pour les fenêtres entre les pores [172]. Deuxièmement, la quantité de CO_2 introduite joue également un rôle important. La variation de 70 g à 40 g de CO_2 provoque une augmentation de la taille des pores de 10-80 µm à 100-300 µm dans les mousses stabilisées par HKUST-1 [170]. De plus, une diminution de la résistance mécanique est rapportée lorsque le rapport massique eau/CO_2 varie de 0,8 à 0,7. Dans ces conditions, la résistance des matériaux Cu(BDC)/PAM diminue de 2,2 à 1,5 MPa [171]. Enfin, le degré de réticulation du polymère a une influence sur la densité du matériau. Les polymères hautement réticulés conduisent à des densités plus élevées et à des tailles de pores plus petites [171].

Les émulsions eau-dans-huile (E/H) peuvent également conduire à la synthèse de monolithes macroporeux si la polymérisation a lieu dans la phase organique. Ainsi, des particules de ZIF- 8 ont été utilisées pour stabiliser une émulsion eau-dans-huile (en présence de Fe_2O_3 pour la fonctionnalisation magnétique), la phase continue étant une solution polymérique de styrène, de divinylbenzène et d'acide oléique comme agent gonflant [173]. Un monolithe micro-méso-macroporeux est alors obtenu après polymérisation et élimination de la phase interne. La microporosité provient des particules de ZIF-8 vierges et l'espace entre les particules proches de ZIF-8 contribue à la formation de la mésoporosité avec un diamètre moyen de 38 nm. La macroporosité dépend enfin des conditions d'émulsification et par conséquent de la taille des gouttelettes comme discuté précédemment.

Ainsi, les émulsions de Pickering représentent une approche intéressante pour la production de matériaux hiérarchiquement poreux pour le traitement des effluents liquides. Les particules stabilisent les gouttelettes et forment la paroi du monolithe. De plus, des gouttelettes plus grosses peuvent être obtenues contrairement aux émulsions classiques stabilisées par des tensioactifs, ce qui permet la création d'un réseau macroporeux plus large et facilite donc la traversée du matériau par un effluent. Par ailleurs, la polymérisation de la phase continue améliore significativement les propriétés mécaniques des matériaux finaux mais un phénomène de blocage des pores peut s'observer. Une façon efficace de surmonter ce blocage de pores

consiste à effectuer une étape de pré-polymérisation pour créer des macromolécules trop grosses pour entrer dans les micropores des MOFs.

D. Conclusion du chapitre 1

La structure poreuse et la stabilité (chimique et thermique) des MOFs les rendent intéressants pour de nombreuses applications. Par rapport aux zéolithes en particulier, le développement possible de nouveaux matériaux MOFs est presque illimité, ce qui explique le dynamisme de ce domaine au cours des deux dernières décennies. Les matériaux sont généralement produits sous forme de poudre. La mise en forme de matériaux en poudre sont difficiles à utiliser dans la plupart des applications industrielles. Les formes les plus utilisées sont les membranes, les billes ou sphères et les monolithes. Les MOFs sous forme monolithique seraient particulièrement utiles dans les procédés de catalyse à lit fixe ou de traitement des effluents, Dans ce genre de matériaux poreux, le transfert n’est plus limité par la diffusion et les pertes de charge sont minimisées à l’instar de la poudre cristalline. La plupart des méthodes développées jusqu'à présent pour préparer les MOFs en vrac font appel à des techniques (déjà développées pour d'autres matériaux ou médicaments en galénique). Cependant, ces méthodes peuvent conduire à la réduction de la porosité des MOFs et à la destruction de la structure cristalline, ce qui réduit l'efficacité du matériau. L'accent est donc mis actuellement sur les procédés qui préservent toutes les propriétés des MOFs vierges, par exemple en insérant des particules de MOF dans des supports déjà poreux ou en les faisant croître in situ. Ces procédés sont souvent complexes et la charge totale en MOFs est faible. La meilleure stratégie consiste peut-être à mettre en forme les MOFs dans des conditions douces (en tant que MOA ou MOX) sans aucun autre liant pour éviter le blocage des pores et préserver les propriétés originales des matériaux. Un réseau macroporeux interconnecté peut être formé en incluant un modèle sacrificiel (tel que des gouttelettes d'émulsion) dans la synthèse. Malheureusement, les faibles propriétés mécaniques de ces matériaux limitent actuellement leur applicabilité industrielle. Des liants sont ajoutés pour renforcer la résistance mécanique, la phase continue des émulsions est polymérisée pour obtenir des monolithes. L'inconvénient étant que l'ajout de liants entraîne généralement le blocage des pores. Nous sommes néanmoins convaincus que ces pistes de recherche valent la peine d'être poursuivies afin de développer des monolithes de MOFs hiérarchiquement poreux et adaptés au traitement des effluents à l'échelle industrielle. Dans le chapitre III, une étude multiparamétrique d’une émulsion de Pickering stabilisée par un MOF à base d’Aluminium sera faite. L’objectif étant de décrire la microstructure et le comportement rhéologique de celle-ci en vue d’envisager la formation d’un monolithe poreux (polyHIPE) à

partir de l’émulsion. Mais avant tout, les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées durant cette thèse seront présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales

A. Caractérisation de solides et surfaces

Les techniques utilisées pour caractériser les particules de MOFs et les monolithes sont diverses :

- La Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique des MOFs. Réalisée sur les monolithes, elle permet d'évaluer l'effet du mode de synthèse sur la cristallinité des MOFs présents dans les pores.
- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour confirmer la présence de fonctions propres à la structure chimiques des matériaux.
- L'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été employée afin d'obtenir des informations sur la morphologie des matériaux mais aussi sur la répartition chimique des éléments dans le matériau.
- L'adsorption et désorption d'azote permet de mettre en évidence le type de pores à l'intérieur des matériaux. Associée à la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller), elle permet de calculer la surface spécifique,
- L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) a permis d'évaluer la stabilité thermique des matériaux mais aussi de quantifier la quantité d'impuretés résiduelles et le pourcentage de particules de MOFs contenues dans les monolithes.

I. Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX est une technique qui permet de caractériser la structure cristallographique des matériaux. L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'une anode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1{,}5418$ Å, un miroir de Goebel (pour paralléliser le faisceau) et un absorbeur automatique (lames de Cu). L'angle 2θ varie de 5 à 60° avec une vitesse de balayage de 1°/min. Les matériaux sont préalablement broyés finement avant d'être insérés sur un plot à échantillon DRX. Un schéma de l'appareil et l'explication du fonctionnement de celui-ci sont reportés en Annexe I.A. L'exploitation des diffractogrammes se fait habituellement grâce au logiciel EVA© disposant d'une base de données. Cependant les MOFs utilisés n'y sont pas enregistrés et les diffractogrammes ont été comparés à ceux des MOFs MIL-96(Al) [174] et UiO-66(F4) [175,176] issus de la littérature. Les matériaux ont été passés en DRX avant et après mise en forme de monolithe poreux afin de mettre en évidence une conservation de la cristallinité. Dans le chapitre V, la DRX a été réalisée avant et après l'adsorption de composés perfluorés pour observer l'impact sur la cristallinité des particules.

II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre FTIR permet de mettre en évidence la présence de fonctions chimiques dans la structure des matériaux. Les spectres ont été réalisés grâce à Spectromètre IR-FT100 de chez Perkin Elmer équipé d'une source globar MIR et d'un système optique par transformée de Fourier avec séparatrice CsI et détecteur DTGS pour une résolution spectrale pouvant atteindre 0,5 cm^{-1}. Le matériau est finement broyé et sera analysé en mode ATR (Attenuated Total Reflexion), grâce à un module Perkin Elmer constitué d'un diamant de diamètre 2 mm serti dans un cristal de type condenseur micro focus en KRS-5 permettant d'accéder à une large gamme de nombre d'ondes. Le spectre des MOFs étudiés est compris entre 2000 et 400 cm^{-1}. La théorie relative à cette technique est détaillée en annexe I.B.

III. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB ont permis de déterminer la morphologie des MOFs et de caractériser le réseau poreux (pores et fenêtres) dans les monolithes ou polyHIPEs, le fonctionnement a été décrit dans l'annexe I.C. Les images ont été enregistrées à une tension d'accélération de 30 kV dans des conditions de vide poussé à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental FEI Quanta 200, équipé d'un détecteur Everhart-Thornley et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

La préparation des échantillons diffère selon les informations recherchées. Dans un premier temps, les matériaux ont été déposés directement sur un scotch en carbone et analysés au MEB pour définir taille et morphologie. Dans un deuxième temps, pour les monolithes faiblement poreux, les matériaux ont été figés dans une résine organique dont la surface a été polie de sorte à avoir une section lisse pour observer l'intérieur du monolithe.

IV. Evaluation de la porosité et calcul de la surface spécifique

1.Adsorption et désorption de diazote

La caractérisation de la porosité des matériaux a été réalisée par adsorption/désorption de diazote à 77 K, température de liquéfaction du diazote. L'appareil utilisé est un équipement Micromeretics modèle ASAP 2020. L'échantillon est d'abord dégazé pendant 24 heures à une température de 80°C pour les particules de MOFs et pour certaines raisons expérimentales le dégazage des monolithes a été effectué à température plus élevée 150°C. L'ensemble des données collectées correspondant aux états d'équilibre pour des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du diazote (760 mmHg) est appelé une isotherme d'adsorption.

Les isothermes ont été classifiées en se servant des normes IUPAC [177] et permettent d'obtenir des informations sur la structure poreuse (micro/méso/macroporosité) d'un matériau ainsi que la valeur de sa surface spécifique. L'annexe I.D est un support pour la compréhension théorique de l'adsorption d'azote.

2.Applicabilité de la théorie BET aux MOFs

Le calcul des surfaces spécifiques a été basé sur l'isotherme linéarisée, dérivée des hypothèses de la théorie BET [178] :

$$\frac{P/P_0}{N(1-P/P_0)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C-1}{N_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad (10)$$

N est la quantité totale d'adsorbat avec la pression relative P/P_0, où P_0 est la pression de saturation du diazote, C et N_m sont des constantes. C correspond à l'énergie d'adsorption, tandis que N_m correspond à la charge de la monocouche, liée à la surface spécifique du matériau. Les constantes du terme de droite de l'égalité sont remplacées par α et β, l'équation 10 devient :

$$\frac{P/P_0}{N\left(1-P/P_0\right)} = \alpha + \beta\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad (11)$$

La surface spécifique est obtenue par linéarisation de la région de l'isotherme à basse pression relative. Ceci est applicable aux MOFs si 4 critères sont respectés [179,180] :

(1) Seul un intervalle où $N(1-P/P_0)$ augmente de façon monotone avec P/P_0 doit être sélectionné (Figure 29.a).

(2) La valeur de C résultant de la régression linéaire doit être positive sur l'intervalle de pression sélectionné (Figure 29.b).

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \qquad (12)$$

(3) La charge de la monocouche N_m doit correspondre à une pression relative P/P_0 se situant dans la région linéaire sélectionnée (Figure 29.c).

$$N_m = \frac{1}{\alpha+\beta} \qquad (13)$$

(4) La pression relative correspondant à la charge monocouche calculée à partir de la théorie BET ($1/\sqrt{C}+1$) doit être égale à la pression déterminée au critère 3 (ce critère est accepté à une tolérance de 20 %). La surface BET se calcule comme suit :

$$S_{BET} = \frac{N_m L_{av} A_m}{m M_v} \qquad (14)$$

Avec la constante d'Avogadro L_{av}=6,022.10^{23}, surface d'une section transversale d'une molécule d'adsorbat A_m=0,162 nm^2, m est la masse de l'échantillon et Mv=22414 mL est le volume d'une mole de gaz parfait.

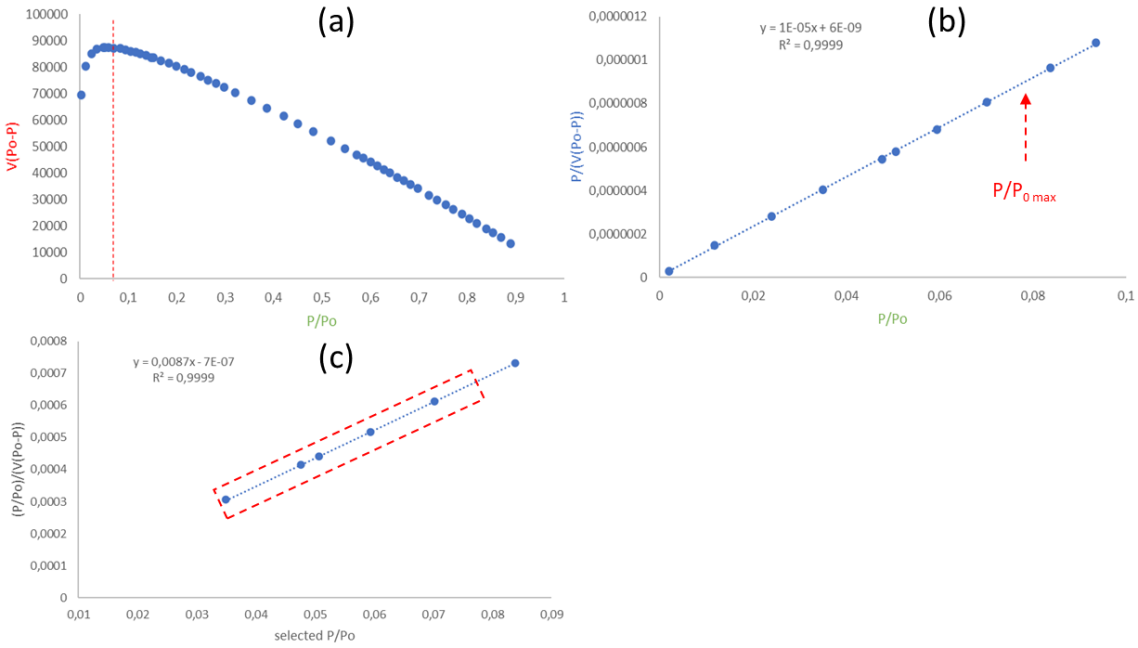


Figure 29 : Exemple de détermination du domaine sur lequel la surface BET est calculée en accord avec les critères d'applicabilité aux MOFs.

3.Méthode BJH

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) estime la distribution de taille des pores sur la base des isothermes d'équilibre de physisorption. La théorie BJH met en œuvre deux hypothèses fondamentales : (1) la forme des pores est cylindrique, (2) la quantité adsorbée résulte à la fois de l'adsorption physique sur les parois des pores et de la condensation capillaire dans les mésopores [181]. La méthode BJH considère le rayon des pores comme la somme de l'épaisseur de la multicouche t du rayon du ménisque obtenu à partir de l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(P/P_0\right) = \frac{2\gamma V_M}{rRT} \qquad (15)$$

P/P_0 est la pression relative en équilibre avec un ménisque ; γ est la tension superficielle de l'adsorbat sous forme liquide ; V_M est le volume molaire du liquide ; R est la constante universelle des gaz ; r est le rayon du ménisque formé dans les mésopores ; et T est la

température. La méthode BJH calcule la variation de l'épaisseur du film adsorbé à partir de la diminution de la pression relative généralement dans la branche de désorption et sur celle de l'adsorption uniquement dans certains cas (e.g. hystérésis de type H1). Cette théorie donne lieu à une équation particulière corrélant le volume et le rayon des pores, qui est résolue par itération numérique [181]. En raison des hypothèses restrictives de la BJH, cette méthode ne parvient à décrire que le diamètre des mésopores [182].

V. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour déterminer la stabilité thermique des matériaux en définissant les écarts de température de dégradation entre la poudre cristalline et les monolithes. L'ATG a également permis de déterminer la quantité de particules de MOFs insérées dans les monolithes. Un appareil Mettler-Toledo TG avec échantillonneur automatique a été utilisé pour l'ATG. La technique d'analyse repose sur la mesure de perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous un flux d'air. Les conditions d'analyses sont : une rampe de 5°C/min ou 10°C/min, de 25 à 800 °C sous un flux d'air fixé à 45 mL/min. La perte de masse est également associée à un pic exothermique du flux de chaleur, permettant d'identifier certaines réactions spécifiques.

B. Caractérisations physico-chimiques (solide/interfaces et solide en solution)

Les caractérisations physico-chimiques présentées ici concernent les propriétés induites par les matériaux solides lorsqu'ils sont en contact avec des liquides. Ces propriétés ont été déterminées à travers :

- La mesure de la tension interfaciale (IFT), pour calculer l'énergie nécessaire pour rompre l'interface formée par deux liquides non miscibles,
- La mesure de l'angle de contact à l'eau (WCA) caractérise l'hydrophobicité des matériaux,
- Le potentiel Zêta caractérise la répartition des charges à la surface des particules de MOFs lorsqu'ils sont en solution,
- La mesure du pH caractérise l'acidité ou la basicité des solutions aqueuses contenant des particules de MOFs.

I. Tension interfaciale (IFT)

La mesure de la tension interfaciale met en avant les propriétés interfaciales des MOFs ou leur capacité à stabiliser une interface huile/eau (annexe I.EI). Les mesures ont été effectuées sur un tensiomètre Krüss DSA 100 en utilisant la méthode de la goutte montante. La méthode consiste à utiliser une aiguille incurvée (diamètre, 1,494 mm) remplie de la phase organique et une cuve transparente contenant une solution colloïdale stable de particules de MOFs. La phase organique utilisée est une huile minérale, la paraffine, et la cuve a été remplie à partir d'une suspension de MOFs ayant une concentration à 125 $mg.L^{-1}$. Une goutte de paraffine, orientée du bas vers le haut, a été générée dans la cuve à partir d'un presse-seringue et de l'aiguille incurvée. Le profil de la goutte a été ajusté en utilisant le programme "drop shape analysis" pour obtenir la tension interfaciale.

II. Angle de contact à l'eau (WCA)

L'angle de contact à l'eau est mesuré sur le tensiomètre Krüss DSA 100 en utilisant la méthode de la goutte sessile. La méthode consiste à utiliser une seringue et une aiguille (diamètre, 1,494 mm) remplie d'eau qui dépose une goutte sur une pastille de matériaux ayant une surface plane. Une photographie est alors réalisée à l'horizontale, ce qui permet par la suite de mesurée l'angle de contact (informations supplémentaires en annexe I.EII).

Dans un premier temps, des pastilles de MOFs de diamètre 8 mm, ont été préparées pour réaliser la mesure de l'angle de contact. Pour cela, 100 mg de matière ont été pesées et insérées

dans un appareil tri-coquille (Figure 30.a-b). La poudre subit alors une force de 2 tonnes exercée par une presse (Figure 30.c), ce qui permet d'obtenir des pastilles bien planes et rigides (Figure 30.d).

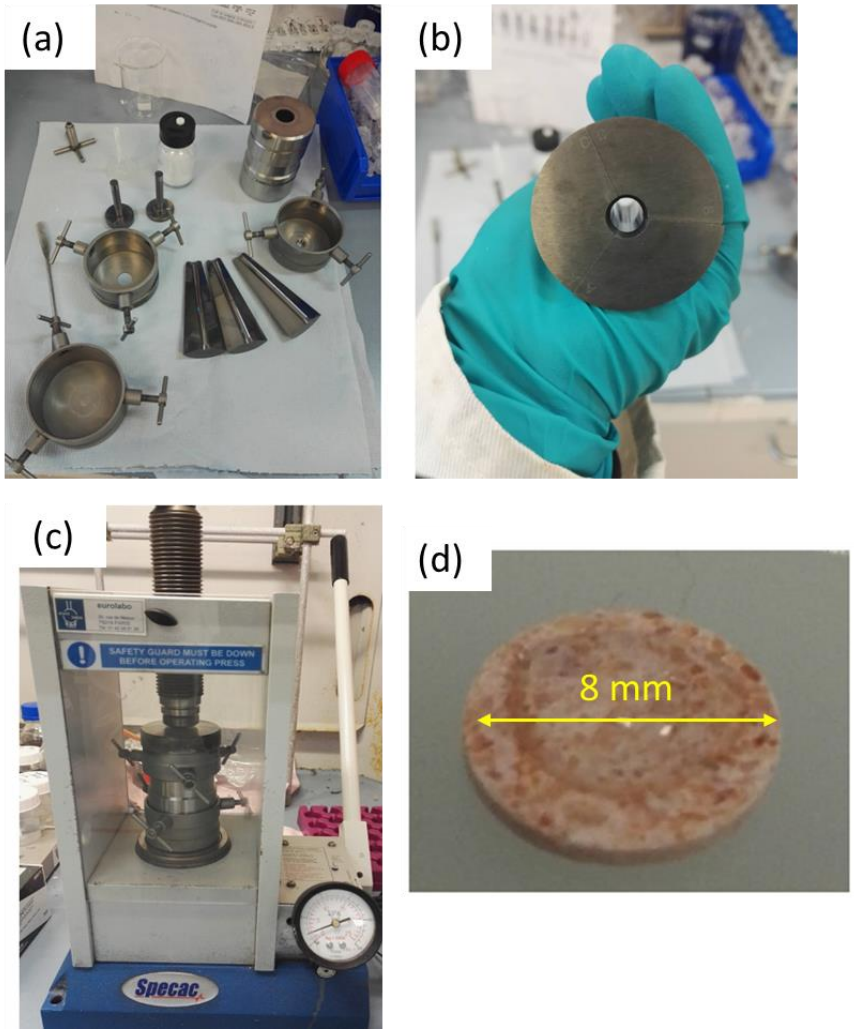


Figure 30 : a) Equipement tri-coquille démonté, b) moule pour la pastille, c) presse exerçant une force sur l'équipement tri-coquille, d) pastille de MOF de diamètre 0,8 mm après séchage à 100°C.

III. Potentiel Zêta

Le potentiel zêta représente la charge à la surface d'une particule lorsqu'elle est dispersée dans une solution. C'est un indicateur des interactions entre particules. Grâce à sa valeur, on peut anticiper la stabilité des émulsions. Le potentiel zêta a été mesuré grâce à un Zetasizer Nano ZS de Malvern Panalytical. L'équipement a été calibré par défaut sur un indice de réfraction à 1,59 et une adsorption à 0,010 qui sont les paramètres d'un matériau de type polystyrène latex. Pour réaliser la mesure, une suspension de MOFs a été insérée dans une

cellule DTS1070 à 20°C et la mobilité électrophorétique a été approximée par le modèle de Smoluchowski [183]. Les aspects théoriques de la technique sont présentés dans l'annexe I.F.

IV. Mesure du pH

Le pH est un sigle signifiant potentiel hydrogène et qui représente la mesure de l'alcalinité. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pH Mètre 780 Metrohm. La préparation des échantillons a consisté à introduire une quantité croissante de MOFs dans la solution aqueuse et relever la variation du pH en fonction de la concentration en MOFs.

C. Caractérisations des émulsions de Pickering

L'ensemble des techniques de caractérisation des émulsions de Pickering utilisées vise à observer le réseau de gouttelettes, évaluer la stabilité de l'émulsion et déterminer les propriétés rhéologiques. Ce sont :

- La microscopie optique, pour déterminer la distribution de taille de gouttelettes, leur disposition dans le réseau et leur forme géométrique.
- Les mesures rhéologiques pour représenter les courbes d'écoulement et la robustesse de l'émulsion.
- La Cryo-microscopie électronique à balayage (Cryo-MEB) pour avoir des informations sur la position des particules de MOFs à l'interface entre l'huile et l'eau.

I. Microscopie optique

La microscopie optique permet de réaliser des images du réseau de gouttelettes. Les informations sur la position des gouttelettes les unes par rapport aux autres, la forme des gouttelettes, l'espace inter-gouttelettes, la présence ou absence d'émulsions multiples et la distribution des tailles peuvent en être tirées. L'équipement utilisé est un Nikon Eclipse LV 100 possédant des lentilles permettant de réaliser des grossissements de 5, 10, 20 et 50. Les émulsions ont été formulées puis, à l'aide d'une spatule, une goutte est placée entre deux lamelles de verre suffisamment espacées pour ne pas les écraser (voir disposition sur la Figure 31).

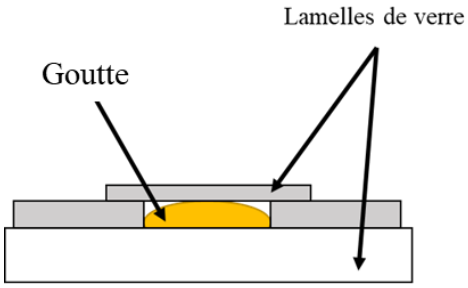


Figure 31 : Goutte d'émulsion intercalée entre deux lamelles de verre pour observation au microscope optique.

Les résultats obtenus sont sous forme d'image avec échelle correspondant au grossissement utilisé. La distribution de la taille des gouttelettes ainsi que leur forme ont été obtenus à l'aide de logiciels d'analyse d'images (NIS Elements D et Fiji ImageJ).

II. Analyses rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des émulsions ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre hybride Discovery (DHR 1) de TA instruments. La géométrie utilisée est un plan-plan rugueux de 40 mm de diamètre avec un gap de 1000 µm.

Les modules viscoélastiques (G' et G") des émulsions ont été déterminés en mode oscillation-amplitude à une fréquence de 1 Hz et avec une déformation variant de 0,005 à 100 %. Cette fréquence a été spécifiquement choisie pour garantir l'observation d'un plateau dans le domaine viscoélastique linéaire dans lequel le module de stockage G'_{max} a été déterminé (Figure 32).

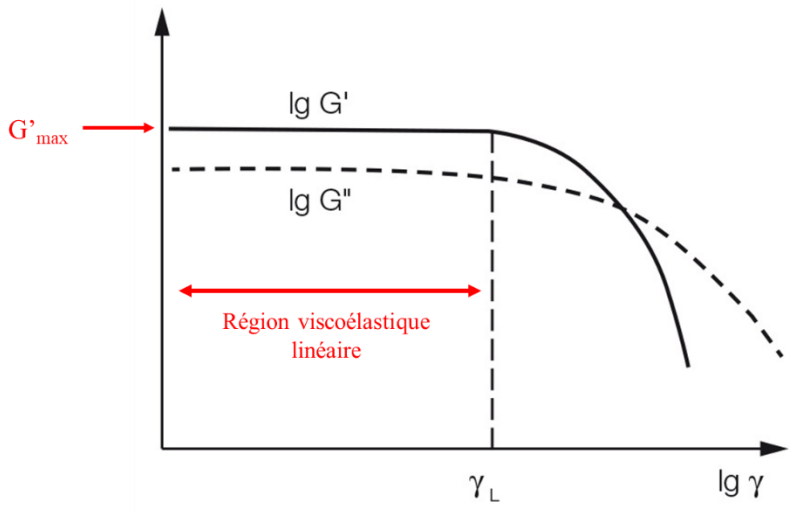


Figure 32 : Représentation des fonctions de G' et G" en oscillation-amplitude montrant la région où est identifié G'_{max}.

Les courbes d'écoulement des émulsions (viscosité ou contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement) ont été réalisées en mode rampe d'écoulement en augmentant le taux de cisaillement de 0,01 à 1000 s^{-1} sur 120 s. Les périodes de mesure ont été précédées de 30 s de cisaillement à 0,01 s^{-1} pour initier l'écoulement.

Les résultats obtenus ont été comparés à certains modèles rhéologiques pour une meilleure compréhension de leurs propriétés. La corrélation a été réalisée à l'aide du logiciel TRIOS fourni avec le rhéomètre.

III. Cryo-microscopie électronique à balayage (Cryo-MEB)

La structure interne des émulsions a été analysée à l'aide d'un microscope Cryo-MEB 250 FEG. Une goutte d'émulsion a été cryogénisée dans de l'azote à -220°C. La goutte a été transférée sous vide dans la chambre de l'appareil de cryofracture (Quorum PP3000T Cryo Transfer System) où elle a été fracturée à -145°C. La température a ensuite été augmentée à -95°C et maintenue à cette température pendant 20 min pour la sublimation. Le résidu solide obtenu a ensuite été métallisé avec du Pd pendant 60 s et introduit dans la chambre du microscope Cryo-MEB Quanta 250 FEG où il a été maintenu à -145°C pendant l'observation, en opérant à une tension d'accélération de 5 kV [184].

D. Etude de la sorption de molécules perfluorées

Les propriétés d'adsorption des particules de MOFs ont été étudiées en batch. Une masse connue d'adsorbant est mise en contact avec un volume connu d'une solution contenant une quantité initiale connue de molécules perfluorées. Typiquement, dans des tubes à centrifugeuse de 5 mL, 250 mg de MOF sont insérés puis le volume de DMF correspondant est introduit dans chaque tube. Une quantité variée de molécules perfluorées a été insérée dans chaque batch. Les tubes ont ensuite été mis en agitation sur une roue mécanique (puissance maximale de 40 tr/min) pendant une nuit entière pour atteindre l'équilibre thermodynamique. En fin d'agitation, le surnageant et le solide ont été séparés par centrifugation. Le surnageant est utilisée pour quantifier l'adsorption des molécules perfluorées et le solide est séché sous vide à 120°C.

Les isothermes de sorption sont des mesures réalisées à l'équilibre thermodynamique. Les informations recherchées à travers la réalisation d'isothermes de sorption sont la capacité maximale de sorption et la quantité réellement adsorbée pour chaque gamme préparée. La concentration en molécules perfluorées restant à l'équilibre est mesurée par spectroscopie RMN et permet de calculer une capacité de sorption notée Q (en $mg.g^{-1}$) à partir de la relation suivante:

$$Q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V_{DMF}}{m_{MOF}} \qquad (16)$$

Avec C_0 et C_{eq}, respectivement les concentrations en molécules perfluorées initiales et à l'équilibre, V_{DMF} est le volume de DMF dans chaque batch et m_{MOF} la masse introduite en MOF.

Pour une isotherme de sorption, on représente généralement la capacité déterminée en fonction de la concentration en adsorbat à l'équilibre. On obtient alors une courbe semblable à celle présentée l'exemple sur la Figure 33. La capacité de sorption maximale Q_{max} correspond à la valeur de Q pour laquelle un palier de sorption est atteint.

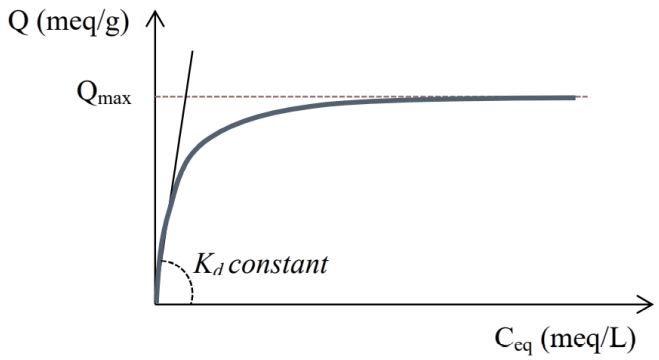


Figure 33 : Exemple d'une isotherme de sorption modèle.

E. Caractérisation et suivi de la sorption de molécules

Les méthodes décrites ici sont relatives à la quantification des molécules adsorbées sur les matériaux. Il s'agit de :

- La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est une méthode analytique permettant de déterminer les structures de molécules ainsi que leur quantification,
- L'adsorption et désorption de dioxyde de carbone (CO_2), qui détermine la quantité de carbone pouvant être stockée dans les pores du matériau et met en évidence l'efficacité des matériaux pour la capture de CO_2.

I. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les analyses RMN servent à déterminer la capacité d'adsorption de molécules perfluorées par des MOFs. L'équipement utilisé est un Bruker Advance 400MHz équipé d'une sonde directe (5 mm) gradient Z et ATMA ^{1}H Large Bande ^{31}P – ^{15}N et ^{19}F. Les expériences de sorption ont été suivies par RMN ^{19}F à 298 K dans l'eau deutérée.

La quantité exacte de molécules perfluorées adsorbées sur les MOFs a été déterminée par étalonnage interne. Celui-ci a consisté à introduire dans chaque échantillon (étalons et batchs d'adsorption) en quantité identique et connue, le tétrafluoroéthylène (TFE) qui possède un spectre avec un pic caractéristique et isolé à -77 ppm. L'aire de ce pic et celui de l'échantillon à doser ont été intégrées afin de calculer la quantité exacte de molécules perfluorées adsorbées par les MOFs.

Chapitre 3 :
Microstructure et Rhéologie d’émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOFs

Dans ce premier chapitre relatif aux résultats, il sera question de la compréhension et de la maitrise d’émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs. La stabilisation des émulsions de Pickering H/E et E/H par des MOFs a été démontrée pour la première fois par Xiao et al. [164]. Les émulsions stabilisées par des MOFs ont depuis été étudiées pour la mise en forme de matériaux hybrides conçus pour la micro encapsulation [105,173,185] et le traitement des eaux usées [140,151]. Différents MOFs (UiO-66, HKUST-1 ou ZIF-8) se sont avérés avoir des propriétés de stabilisation exceptionnelles dans des émulsions H/E et E/H [164,173,186], des mousses de CO_2 dans l'eau [165,171] et même des émulsions de liquide ionique dans l'eau [187]. Le contrôle des propriétés de l'émulsion est crucial pour optimiser la conception microstructurale des matériaux fonctionnalisés à base de MOFs.

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude est d'observer et de caractériser la microstructure d'émulsions H/E exclusivement stabilisées par des particules de MOFs MIL-96(Al) obtenues à partir de déchets de batteries comme récemment démontré par Cognet et al. [138]. Ce procédé permet d’obtenir en grande quantité le MOF, ce qui va permettre une analyse multiparamétrique. L’émulsion est étudiée en faisant varier plusieurs paramètres tels que la concentration en MOFs, le ratio volumique de la phase dispersée sur le volume total, la vitesse de cisaillement ou encore la nature de l’huile. Suite à cette étude multiparamétrique, les facteurs les plus importants seront mis en avant comme moyen pour contrôler le réseau de gouttelettes.

Dans ce chapitre, il sera décrit la méthodologie de synthèse des MOFs et de l’étude multiparamétrique et enfin les résultats et leurs interprétations.

A. Méthodes expérimentales

I. Synthèse des particules du MIL-96(Al)

La synthèse du MIL-96(Al) à partir de déchets de batteries Li-ion a été réalisée comme décrit dans la littérature [138]. Les déchets de batteries sont d'origine industrielle et ont été utilisés sans aucun prétraitement. Les déchets contenaient en masse : Cu (18-25 %), Al (10-15 %), Mn (14-17 %), Ni (2,5-3,5 %), Co (0,6-1 %), Li (1,5-2 %), F (0,5-2 %) et P (0,2-0,5 %). Les ions métalliques passent en solution en dissolvant les déchets dans un mélange 1 : 1 d'eau et de HCl à 37 %. La solution a été agitée pendant 24 h avant d'être filtrée pour séparer le carbone résiduel et le plastique. De l'acide trimésique, ou BTC, (2 g) dissout dans du DMF a ensuite été introduit dans la solution métallique, qui a été chauffée dans un récipient de 500 mL à 90°C pendant 24 h. Après refroidissement, la suspension de MOFs obtenue a été lavée plusieurs fois avec du DMF puis de l'éthanol. Les particules de MIL-96(Al) ont finalement été récupérées après filtration et séchage pendant 72 h à 40 °C. La synthèse est décrite sur la Figure 34.

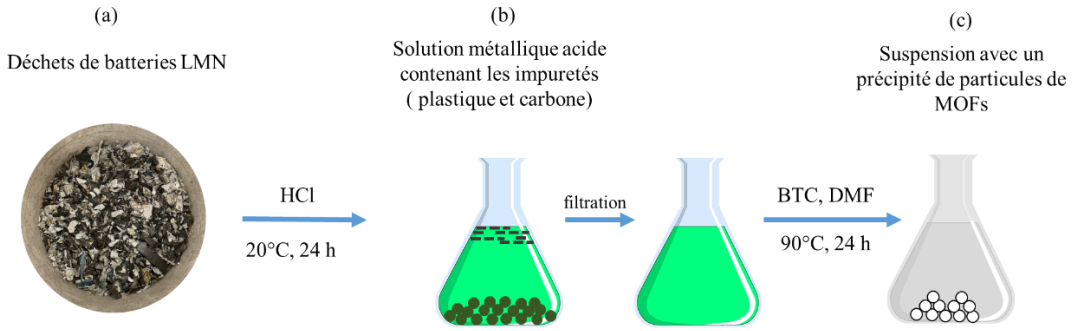


Figure 34 : Procédé de recyclage de déchets de batteries en particules de MOFs.

II. Formulation d'émulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al)

La formulation des émulsions a été réalisée à température ambiante. Les particules de MOF ont été dispersées dans l'eau ultrapure pendant 30 min puis dans un bain à ultrasons. La quantité en MOFs (w_{MOFs}) a été définie spécifiquement en pourcentage massique (wt. %) par rapport à la phase liquide, à savoir la masse de MOFs (m_{MOFs}) divisée par la masse totale d'huile et d'eau :

$$w_{MOFs} = \frac{m_{MOFs}}{V_{huile} \cdot \rho_{huile} + V_{eau} \cdot \rho_{eau}} \cdot 100 \qquad (17)$$

Avec V_{huile} et V_{eau} le volume de la phase huile et eau et ρ_{huile} et ρ_{eau} la densité de la phase huile et eau respectivement. La quantité en MOFs dans l'émulsion a été variée de 1 à 5 wt. %. Un volume de paraffine (une huile minérale) a ensuite été ajouté avant de cisailler le mélange à l'aide d'un homogénéisateur IKA Ultra Turrax T25 avec un seul rotor (S25N-10 G) à 15000 tours par minute (rpm) pendant 3 minutes (Figure 35). Différentes émulsions ont été produites en modifiant le ratio volumique de paraffine φ de 0,5 à 0,8 avec $\varphi = \frac{V_{Huile}}{V_{Total}}$.

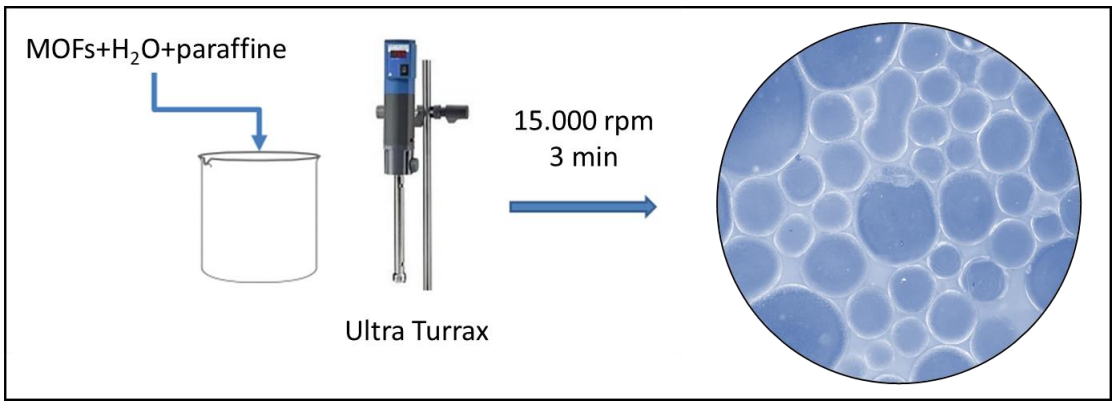


Figure 35 : Formulation d'émulsions de Pickering de type H/E stabilisées par des MOFs.

B. Particules de MIL-96(Al) : morphologie et propriétés

I. Caractéristiques des particules

La poudre est constituée de particules de 300 à 450 nm de diamètre, la forme des particules est ellipsoïdale assimilable à des grains de riz (Figure 36.a). Le diffractogramme sur la poudre donne des informations sur la cristallinité des particules. Les pics identifiés sur la Figure 36.b sont caractéristiques du MOF MIL-96 (Al) en se basant sur la théorie BFDH (Bravais, Frisdel, Donnay and Harker) [188]. En effet le pic à $2\theta = 5,7°$ correspond à la réflexion (002) et les pics à $2\theta = 7,1°$ et $7,7°$ correspondent aux réflexions (100) et (101). Ces trois pics affectent la morphologie du cristal de MIL-96(Al) [189]. La structure observée en Figure 36.c est de type hexagonal allongée ou ellipsoïdale. D'autres pics caractéristiques du MOF sont aussi identifiables comme $2\theta = 9°$ et $14,5°$ qui sont respectivement les réflexions des faces (102) et (200). Les particules sont donc identifiées comme du MIL-96(Al) dont la formule chimique est $Al_{12}O(OH)_{16}(H_2O)_5[BTC]_6$. n H_2O [14, 15]. Les particules sont microporeuses avec une surface spécifique de 650 $m^2.g^{-1}$ (Figure 3.d).

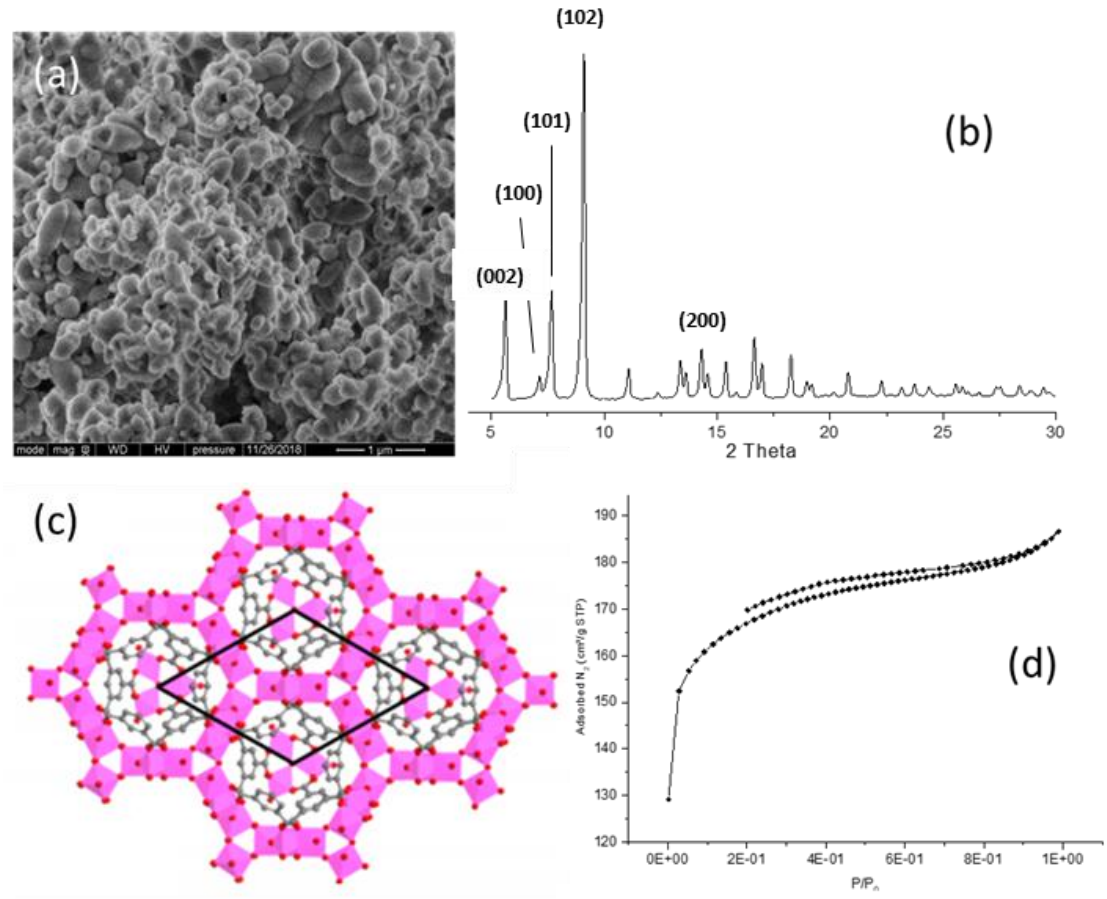


Figure 36 : (a) Image de microscopie électronique à balayage ; (b) Diffractogramme ; (c) Structure cristalline et (d) Courbe d'adsorption-désorption d'azote du MIL-96(Al) synthétisé.

II. Particules en solution (pH et potentiel zêta)

1.pH de la suspension

Les particules de MIL-96(Al) étant partiellement hydrophiles, les ultrasons sont utilisés pour mieux les disperser dans la phase aqueuse. La concentration de MOFs en suspension aqueuse a un effet sur le pH de la solution. En effet, le pH diminue de 6,5 à 4 lorsque la concentration passe de 0 à 40 mg.mL^{-1} (voir Figure 37). Le cluster à base d'aluminium est un acide de Lewis. De plus la présence de fonctions acides du BTC non coordonnées contribuent à acidifier la solution.

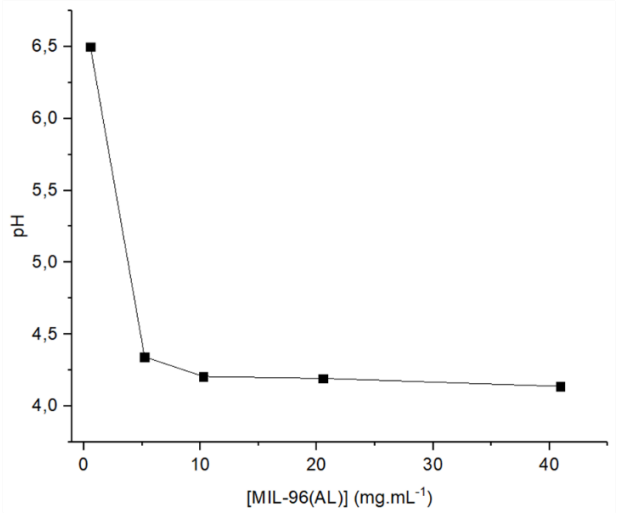


Figure 37 : Evolution du pH en fonction de la concentration en MIL-96(Al) dans l'eau.

2.Potentiel zêta des particules

Le potentiel zêta est la différence de potentiel entre la suspension et la surface de la particule de MIL-96(Al). Les particules sont chargées positivement avec un potentiel zêta à + 23,4 mV dans la zone d'étude (Figure 38). L'importance du potentiel zêta réside dans le fait que sa valeur peut être liée à la stabilité des émulsions [191]. Les émulsions à potentiel zêta élevé (négatif ou positif) sont stables, tandis que les émulsions à faible potentiel zêta ont tendance à coaguler ou à floculer, ce qui peut entraîner une mauvaise stabilité [192]. Lorsque le potentiel zêta est compris entre -25 mV et + 25 mV, les forces attractives sont plus importantes que les forces de répulsion. Les particules tendent à s'agglomérer en raison des interactions inter-particulaires de type van der Waals [192].

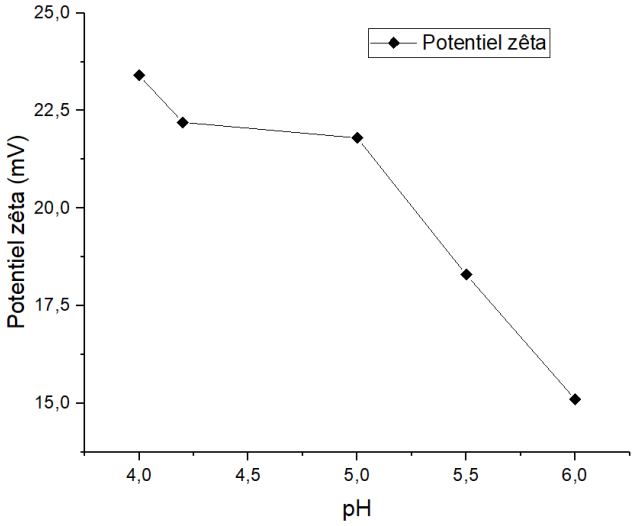


Figure 38: Potentiel zêta des particules de MIL-96(Al) dans l'eau.

III. Propriétés interfaciales des particules

La Figure 39 montre l'évolution temporelle de la tension interfaciale entre la paraffine et une suspension de 0,125 mg.mL^{-1} de MIL-96(Al) dans l'eau. La diminution de la tension interfaciale démontre l'adsorption des particules de MIL-96(Al) à l'interface paraffine/eau en raison de leurs propriétés amphiphiles. L'adsorption des particules à l'interface est un phénomène dynamique. L'adsorption est lente (Figure 39), ainsi le cisaillement de formulation permet de former de petites gouttelettes d'huile qui permettent une adsorption rapide des particules à l'interface.

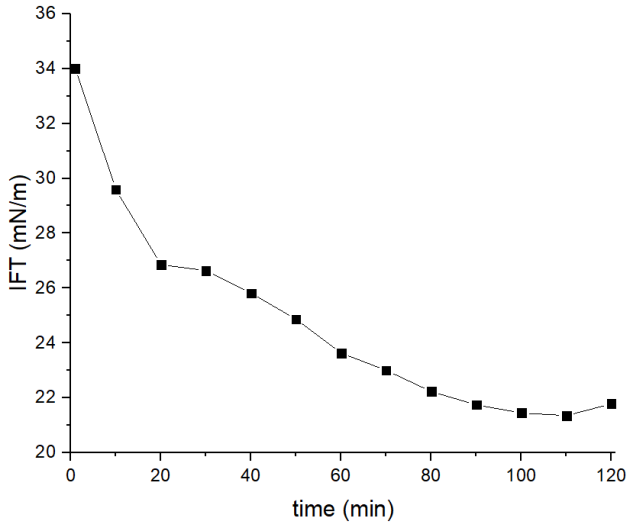


Figure 39 : Evolution de la tension interfaciale (IFT) au cours du temps sur une goutte de paraffine générée dans une suspension de MIL-96(Al) à 0,125 mg.mL^{-1}.

C. Emulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al)

I. Observations générales

Les émulsions de Pickering stabilisées par les particules de MIL-96(Al) sont de type H/E. Les émulsions ont été préparées à différents ratio volumiques de paraffine et différentes concentrations de MIL-96(Al). Les particules sont adsorbées à l'interface, réduisant la tension interfaciale et les émulsions résultantes sont stables dans le temps (plusieurs mois). Les premières émulsions préparées avec 0,25 et 0,5 wt. % en MOFs se sont montrées instables. De grosses gouttelettes d'huile se sont formées conduisant l'émulsion à se séparer en moins d'une heure et dans la phase aqueuse un certain volume d'huile reste émulsionné comme observé sur la Figure 40.a. Le volume d'huile résiduel est fonction de la quantité de MOFs et diminue lorsque la concentration asse de 0,25 à 0,5 wt. %. Cependant, pour ces émulsions la quantité en particules de MIL-96(Al) est insuffisante pour stabiliser toute l'interface.

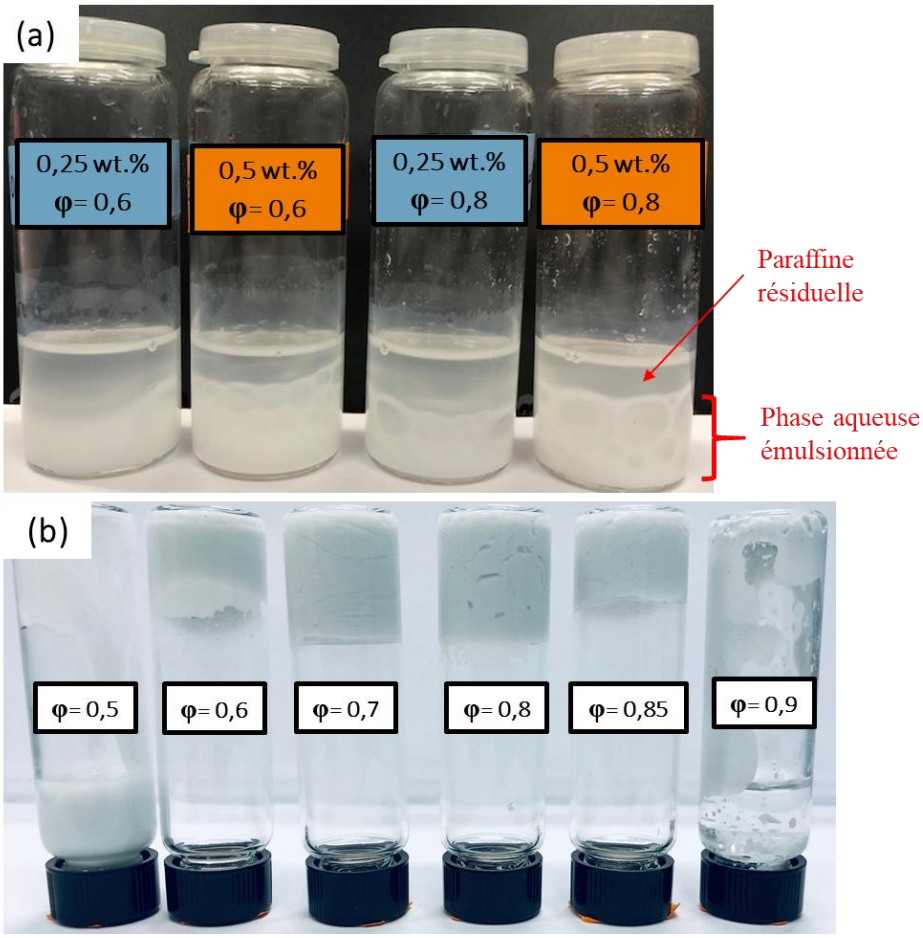


Figure 40 : (a) Emulsions de Pickering contenant 0,25 et 0,5 wt. % en MIL-96(Al) à des ratios volumiques de 0,6 et 0,8. (b) Emulsions à 1 wt. % à différents ratios volumiques.

La stabilisation des émulsions est observée à partir d'une concentration à 1 wt. % en MIL-96(Al) et à des ratios volumiques élevés (Figure 40.b). En comparant les émulsions à différents ratios volumiques d'huile, celles à $\varphi < 0,7$ sont plus fluides et s'écoulent facilement (Figure 40.b). A noter que dans ces émulsions, l'ajout de plus de 8 wt. % de MIL-96(Al) a conduit à la sédimentation de particules de MOFs.

Les émulsions à phase interne élevée (HIPE), celles à $\varphi > 0,7$, sont beaucoup plus visqueuses et se comportent davantage comme des gels (Figure 40.b et Figure 41), ce qui permet d'augmenter la concentration en MIL-96(Al) dans les émulsions sans sédimentation. Sur la Figure 40.b, l'émulsion se gélifie suivant le ratio φ jusqu'à un maximum de 0,9 où elle est détruite, tandis que sur la Figure 41, la concentration en particules entre 1 et 5wt. % n'a pas d'effet apparent sur l'aspect gélifié. Ces observations ont permis de délimiter une plage pour effectuer l'étude multiparamétrique, de 0,5 à 0,8 en ratio volumique en huile dans les émulsions et une concentration en particules de MIL-96(Al) de 1 à 5wt. %.

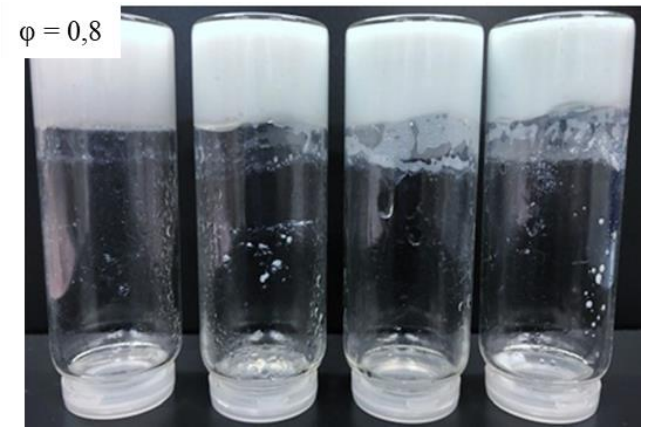


Figure 41 : Émulsions de Pickering avec $\varphi = 0,8$ et différentes concentrations en MIL-96(Al) : de gauche à droite, w_{MOFs} = 1 ; 2 ; 3,5 et 5 wt. %.

II. Taille des gouttelettes

La taille moyenne des gouttelettes et leur forme varient en fonction du ratio de volume de paraffine et de la concentration en MIL-96(Al) comme observé sur la Figure 42.

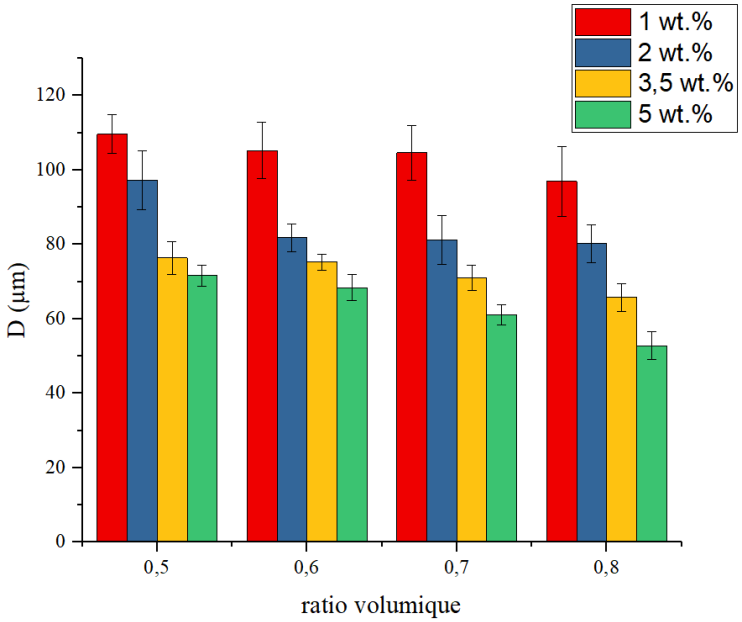


Figure 42 : Diamètre moyen des gouttelettes dans les émulsions paraffine-dans-eau stabilisées par des particules de MIL-96(Al) en fonction du ratio volumique en paraffine et de la concentration en MIL-96(Al).

Pour les émulsions avec φ = 0,5, la taille moyenne des gouttelettes est de 109 µm pour 1 wt. % de MIL-96(Al) et de 71 µm pour une concentration en particules de 5 wt. %. À φ = 0,8, les tailles moyennes des gouttelettes correspondantes sont respectivement de 96 et 52 µm, ce qui indique que les gouttelettes deviennent légèrement plus petites à des ratios volumiques plus élevés.

1.Influence de la concentration en MIL-96(Al)

Le diamètre moyen des gouttelettes diminue lorsque la concentration en MOFs augmente pour toutes les émulsions, quel que soit le ratio volumique de la paraffine (Figure 42). Le paramètre influencé par la présence de particules dans l'émulsion est la tension interfaciale, le MIL-96(Al) ayant des propriétés interfaciales. Lorsque sa concentration augmente dans le milieu les particules remplissent la phase continue et deviennent abondantes à l'interface paraffine-eau. Leur présence à l'interface fait baisser la tension interfaciale et

favorise la formation de gouttelettes de diamètre plus petit. Cette tendance est généralement observée dans les émulsions de Pickering décrite dans la littérature [18, 19] et peut-être décrite comme sur la Figure 43. A forte concentration (5 wt. %), la probabilité que des particules non adsorbées à l'interface soient présentes dans la phase continue est grande. Au-delà de 5 wt. %, les particules non adsorbées ont même tendance à sédimenter lorsque la phase aqueuse est saturée, cela a été observé expérimentalement pour les émulsions à 8 wt. % en MIL-96(Al).

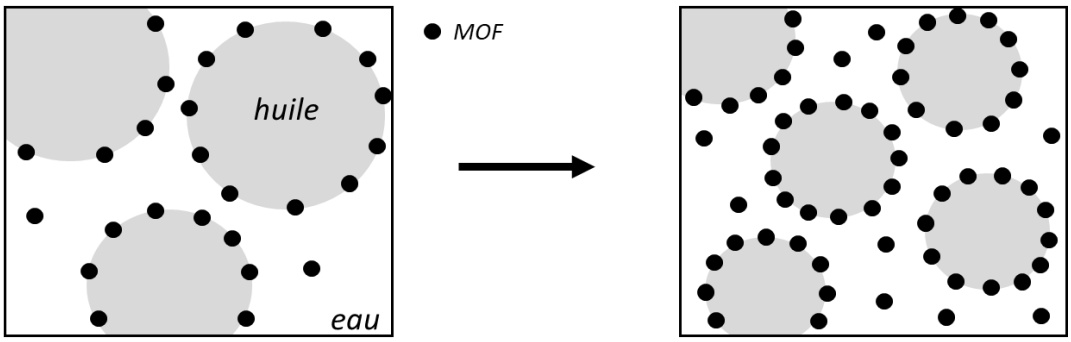


Figure 43 : schématisation de l'effet de la concentration en particules sur une émulsion H/E

2.Influence du ratio volumique en paraffine

Le ratio volumique en huile a un impact sur les propriétés rhéologiques des émulsions. En effet sur la Figure 40.b et Figure 41, la viscosité est importante et les émulsions perdent leurs propriétés à s'écouler lorsque le ratio volumique augmente. Dans la littérature, les émulsions à ratio volumiques élevés (HIPE) sont le plus souvent sous forme de gel [5, 20–22].

On observe sur les systèmes étudiés que le ratio volumique a un faible impact sur la taille des gouttelettes compte tenu des écart-types calculés (représentés en barres d'erreur sur la Figure 42). De plus, l'écart-type diminue lorsque le ratio volumique augmente, les gouttelettes deviennent un peu plus homogènes. La polydispersité tend à diminuer lorsque l'émulsion est une HIPE. L'observation des émulsions au microscope optique sur la Figure 44 le confirme. Dans une émulsion diluée ($\varphi < 0,7$), les gouttelettes sont presque sphériques (observation de cercles sur Figure 44.a). Puis, la déformation du réseau augmente avec l'évolution du ratio volumique de paraffine. Lorsque l'émulsion se gélifie (HIPE ou $\varphi > 0,7$) la forme des gouttelettes tend vers un polyèdre car le réseau est compact (Figure 44.d).

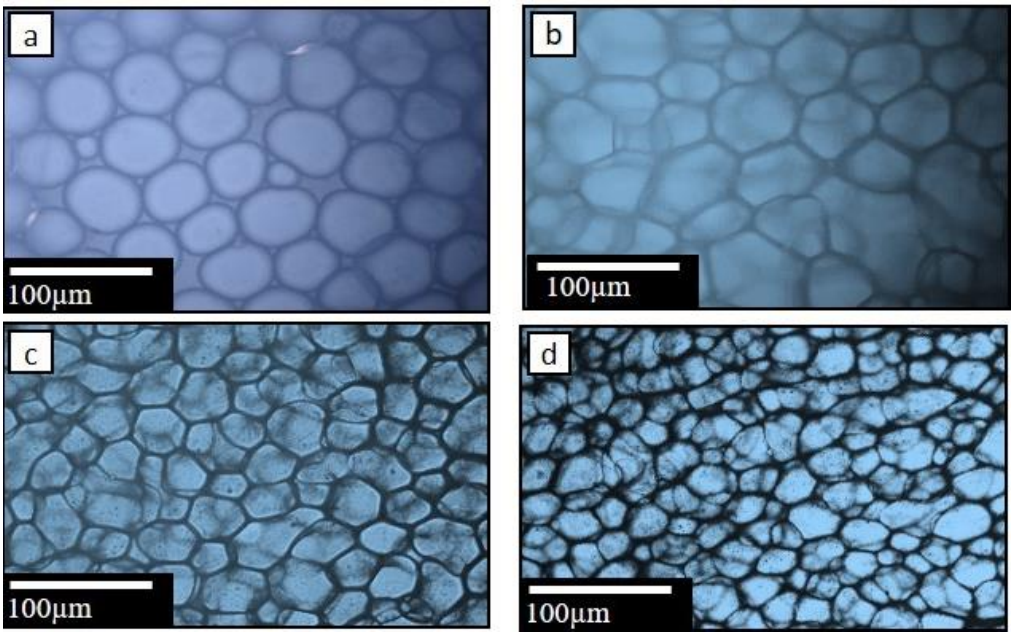


Figure 44 : Images de microscopie optique d'émulsions contenant 5 wt. % de MIL-96(Al) et des ratios volumiques de paraffine de (a) 0,5, (b) 0,6, (c) 0,7 et (d) 0,8.

Ceci est cohérent avec le comportement de type gel des HIPEs. Le ratio volumique élevé conduit à un système compact avec une mobilité réduite des gouttelettes dans la phase continue [153] et une distribution moins polydisperse [152].

III. Mise en évidence de l'arrêt de coalescence

Les émulsions stabilisées par le MIL-96(Al) ne démixent pas dans le temps et sont stables plusieurs mois ce qui permet de supposer un mécanisme de stabilisation interne important qui va ralentir ou arrêter le processus de coalescence. Selon Whitesides et Ross [160], la coalescence cesse dans les émulsions de Pickering lorsque les surfaces des gouttelettes sont entièrement recouvertes de particules. Pour mettre en évidence ce phénomène, il faut tracer l'inverse du diamètre moyen (1/D) des gouttelettes en fonction du rapport de la masse des particules et du volume d'huile comme décrit dans le chapitre I partie C.III.5 à l'équation 10 [130,161]. La courbe est représentée ci-après sur la Figure 45.

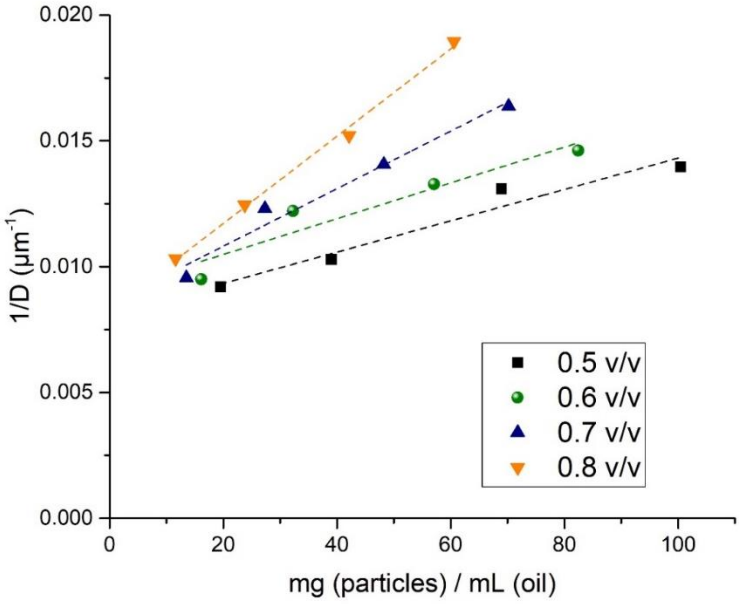


Figure 45 : Inverse du diamètre moyen des gouttelettes (1/D) en fonction du rapport masse des particules MIL-96(Al) sur le volume de paraffine dans des émulsions avec des ratios volumiques de 0,5 à 0,8. La régression linéaire est représentée par les lignes en pointillés.

Tableau 2 : Données issues de la régression linéaire en s'appuyant l'équation 10.

Ratio vol.	Pente	Ordonnée en 0	R^2
	$\frac{a_p}{6 \cdot \rho_p \cdot v_p \cdot \tau}$	$\left\lvert\frac{1}{D}\right\rvert_{\frac{m_p}{V_{Huile}}=0}$	
0,5	$6{,}22 \times 10^{-5}$	0,00809	0,93
0,6	$7{,}10 \times 10^{-5}$	0,00907	0,86
0,7	$1{,}14 \times 10^{-4}$	0,00853	0,96
0,8	$1{,}7 \times 10^{-4}$	0,00825	0,99

Selon l'équation 10, les régressions linéaires devraient passer par l'origine 0. Les régressions linéaires obtenues dans chaque cas sont ~ 0,009 μm^{-1} (Tableau 2). Ceci est probablement dû au fait que le système n'est pas idéal. En effet, les particules de MIL-96(Al)

sont de tailles variées (300 à 450 nm) et leur morphologie n'est pas parfaitement sphérique (Figure 36.a).

L'analyse des pentes révèle qu'elles diminuent progressivement lorsque φ diminue (Figure 45). Les paramètres a_p, v_p et ρ_p étant des constantes, la diminution de la pente suggère un taux de couverture qui augmente inversement avec le ratio volumique. L'explication réside probablement dans la forme des gouttelettes et de l'espace inter gouttelettes. En effet, sur la Figure 44.a-b, les gouttelettes à ratio volumique inférieur à 0,7 sont de forme sphérique et l'espace entre les gouttelettes est important. Les mouvements de particules non adsorbées ou de gouttelettes sont plus aisés, ce qui favorise l'augmentation du taux de couverture dans le temps. Tandis que dans le cas des émulsions à ratio volumique élevé (HIPE) sur la Figure 44.c-d, les gouttelettes sont séparées par une fine couche de phase continue et leur mouvement est très limité. Les alternatives pour stabiliser les gouttelettes sont le pontage entre gouttelettes [193,194] ou la présence de particules non adsorbées dans la phase continue comme décrit sur la Figure 43, induisant une diminution du taux de couverture de l'interface paraffine-eau.

IV. Autres facteurs influençant la stabilité des émulsions de Pickering

Comme décrit dans le chapitre I, une émulsion de Pickering est un système dont la stabilité dépend de certains facteurs tels que la concentration et la morphologie des particules, la nature des deux phases mises en jeu et le ratio volumique de chaque phase. Les paramètres jugés les plus importants, e.g. la concentration des particules et le ratio volumique d'huile, sont présentés et développés dans le manuscrit cependant d'autres facteurs ont été étudiés. La Figure 46 montre de plus l'influence de la vitesse d'agitation lors de la formulation et de la nature de l'huile. Des tests ont été réalisés sur des émulsions à ratio volumique $\varphi = 0,7$ pour obtenir une émulsion à mi-chemin entre l'état dilué et l'état gélifié (HIPE).

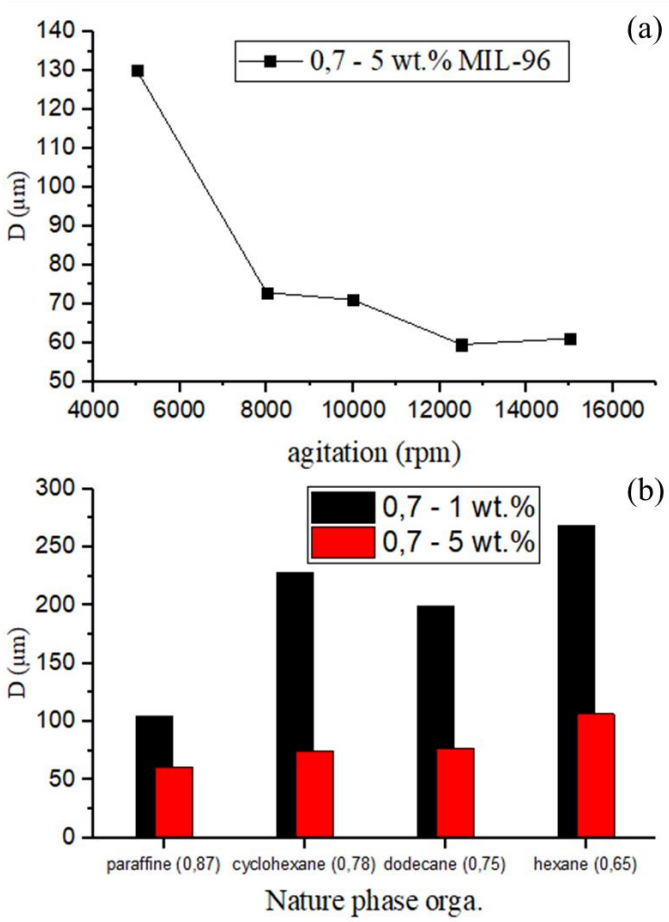


Figure 46 : Effet de (a) la vitesse d'agitation et (b) la densité de l'huile organique sur la taille des gouttelettes des émulsions.

1.Influence de la vitesse d'agitation

De manière générale en mécanique des fluides, l'agitation continue et progressive d'un liquide crée de la turbulence au sein du système [195]. La turbulence générée par le cisaillement a pour effet de créer des gouttelettes plus petites [196]. Ce phénomène est observé sur la Figure 46.a où la vitesse de d'agitation réduit le diamètre des gouttelettes de 130 µm à 60 µm. La vitesse choisie pour la formulation dans la suite de l'étude a été fixée 15000 rpm pour diverses raisons. Les phénomènes de déstabilisation comme le murissement d'Ostwald et la coalescence sont plus susceptibles de s'opérer dans l'émulsion à 5000 rpm raison de la taille des gouttelettes [157–159]. Au-delà de 8000 rpm, la taille des gouttelettes varie dans un intervalle restreint (entre 72 et 59 µm) et tend vers un minimum comme décrit dans la littérature [35, 36]. Ainsi, formuler les émulsions à vitesse de rotation élevée (15000 rpm) permet de minimiser les erreurs expérimentales.

2.Influence de la densité de la phase organique

L'impact de la densité de l'huile est représenté sur la Figure 46.b. La taille des gouttelettes est quasi identique lorsque les émulsions sont concentrées en MOFs, tandis qu'à plus faible concentration, les gouttelettes dans l'émulsion ayant la phase organique la plus dense, sont de taille plus petite. On peut alors supposer qu'à forte concentration en MOFs, l'activité interfaciale des particules est prédominante dans la stabilisation des émulsions, d'où la taille quasi identique des gouttelettes pour les différentes huiles. Pour des émulsions moins concentrées en MOFs, la phase continue est libre et contient moins d'agrégats. La densité de la phase organique aura un rôle plus significatif sur la formation des gouttelettes [199].

D. Propriétés rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MIL-96(Al)

Les images de la Figure 40.b et Figure 41 montrent des comportements rhéologiques macroscopiques des émulsions différentes en fonction de la formulation. En augmentant le ratio volumique en huile et la concentration en particules, l'émulsion devient plus visqueuse puis, lorsque le ratio volumique est élevé, elle se gélifie. L'analyse de l'écoulement a été réalisée dans le but de définir le type de fluide (en relation au comportement non newtonien), la viscosité apparente et de dégager les paramètres permettant de caractériser la microstructure des émulsions. La mesure des modules G' et G'' a été effectuée pour caractériser l'état gélifié des émulsions.

I. Ecoulement des émulsions

1. Viscosité apparente des émulsions

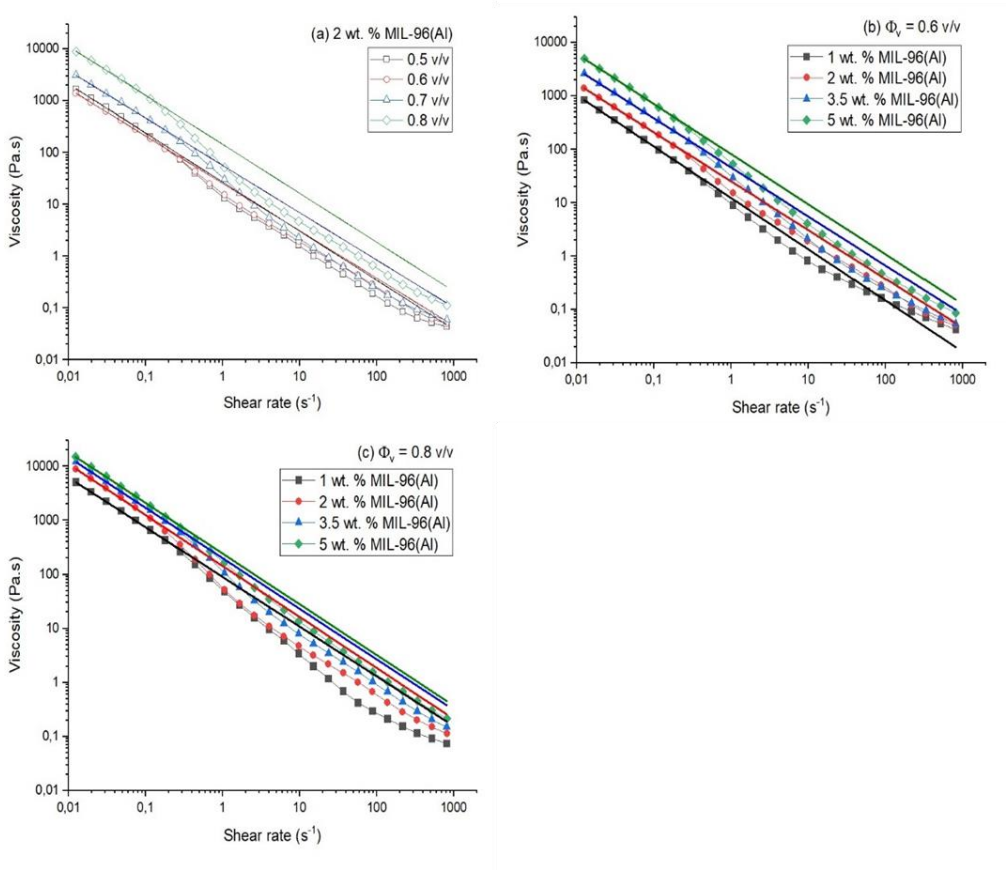


Figure 47 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour (a) des émulsions avec 2 wt. % de MIL-96(Al) et différents ratios volumiques de paraffine ; (b, c) des émulsions avec des ratios volumiques de paraffine de 0,6 et 0,8 à différentes concentrations en MIL-96(Al). Les courbes ajustées avec la loi de puissance sont représentées en trait plein.

Les résultats reportés sur la Figure 47 démontrent que la viscosité des émulsions diminue avec le taux de cisaillement (noté « Shear rate » sur la Figure 47), c'est un comportement dit rhéofluidifiant, comme celui de la plupart des émulsions de Pickering [139,200–202]. Le réseau de gouttelettes se déforme sous l'effet des forces hydrodynamiques, les gouttelettes s'alignent sur le champ de cisaillement et glissent les unes sur les autres. De plus, dans le cas d'une émulsion concentrée en particules, la présence de particules libres dans la phase continue (non-adsorbée à l'interface eau-huile) peut induire la formation de flocs. Ces flocs, qui forment généralement de faibles agrégats par attraction de Van der Waals, augmentent la viscosité de l'émulsion mais sont facilement brisés sous l'effet d'une contrainte de

cisaillement, ce qui accentue leur nature pseudoplastique. Ce comportement peut être décrit par la loi de puissance suivante [39, 43, 44] :

$$\eta = K.\dot{\gamma}^{n-1} \qquad (18)$$

La loi de puissance relie la viscosité apparente de l'émulsion (η, $Pa.s^{-1}$) au taux de cisaillement appliqué ($\dot{\gamma}$,s^{-1}), via l'indice de consistance K, une constante de proportionnalité qui dépend de la structure du gel et un indice de loi de puissance n directement lié à l'évolution de l'émulsion avec le taux de cisaillement. Avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9, les courbes de viscosité s'ajustent aux droites de l'équation 18. Les valeurs de l'indice de consistance et de l'indice de loi de puissance obtenus à partir des ajustements sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Indice de consistance et indice de loi de puissance obtenus en ajustant les données de la Figure 47 à l'aide de l'équation 18.

MIL-96(Al) (wt. %)	Ratio volumique	Consistance K	Indice de puissance n
2	0,5	27,0	0,05
2	0,6	25,5	0,09
2	0,7	56,8	0,09
2	0,8	144,6	0,06
1	0,6	12,4	0,04
3,5	0,6	46,4	0,08
5	0,6	82,1	0,06
1	0,8	90,5	0,08
3,5	0,8	200,9	0,07
5	0,8	245,2	0,06

L'indice de consistance K est croissant lorsque, à concentration en MOFs fixe, le ratio volumique augmente et inversement lorsqu'à ratio volumique fixe la concentration en MOFs augmente. Cet indice attribut une valeur physique aux propriétés rhéologiques observées à l'œil nu durant la préparation des émulsions. Par exemple la transition d'émulsion diluée à émulsion gélifiée HIPE est caractérisée par une croissance de l'indice K (de $K_{0,5\text{-}2wt.\ \%}$ = 25 à $K_{0,8\text{-}2wt.\ \%}$ = 144). L'indice révèle également que la formation des HIPEs associés à une forte concentration en MOFs contribue à obtenir des émulsions très épaisses avec des indices élevés ($K_{0,8\text{-}5wt.\ \%}$ = 245,2 contre $K_{0,6\text{-}1wt.\ \%}$ = 12,4).

2.Courbes d'écoulement

Les courbes d'écoulement décrivent la résistance à s'écouler face à un taux de cisaillement croissant. La rhéogramme s'obtient donc en traçant la contrainte tangentielle (Shear stress) en fonction du taux de cisaillement (Shear rate). Les matériaux pâteux et crémeux, les colles, mais aussi les solides, présentent ce que l'on appelle une limite d'élasticité [45, 46]. Ces derniers ne s'écoulent pas tant que la contrainte de cisaillement appliquée ne dépasse pas une certaine valeur, à savoir la limite d'élasticité ou contrainte seuil. La contrainte seuil est généralement déterminée à taux de cisaillement nul (ou très faible). Par conséquent, les données expérimentales de la courbe d'écoulement doivent être ajustées par des modèles comme ceux décrits par Bingham, Casson ou Herschel-Bulkley.

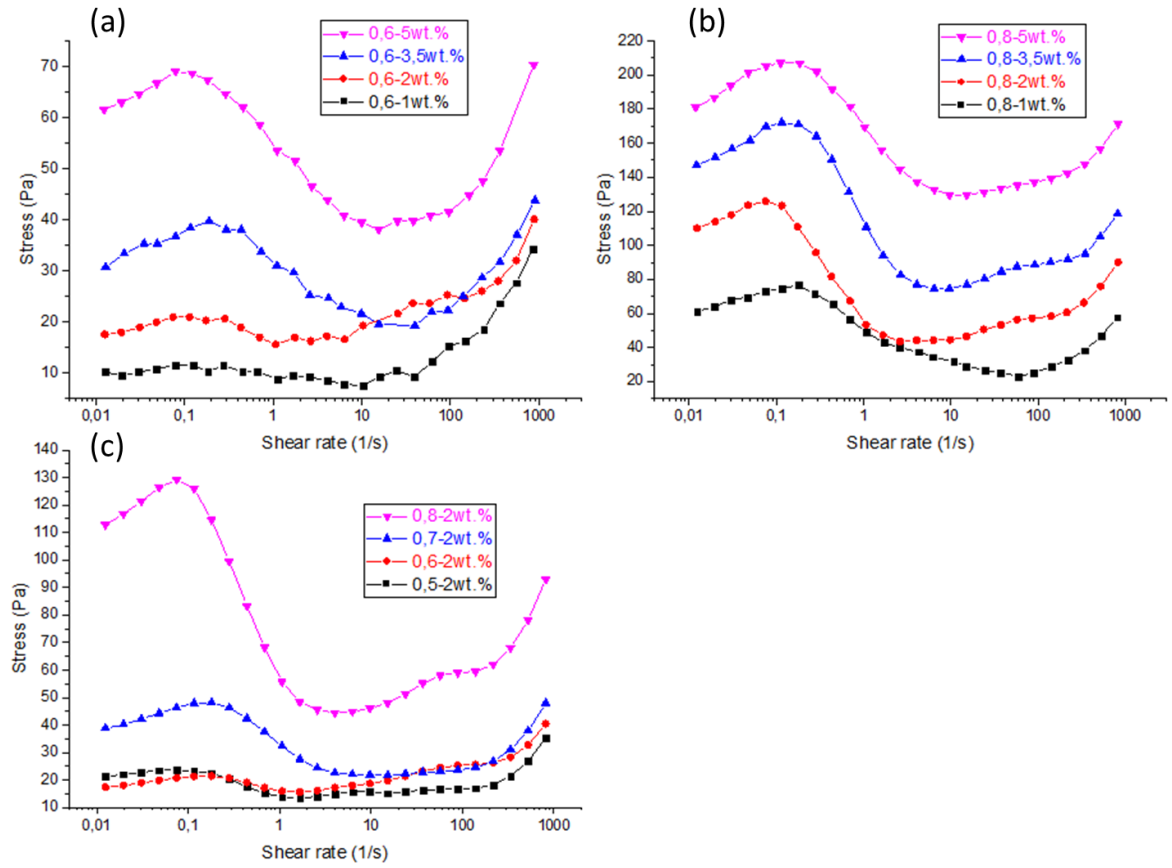


Figure 48 : Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement (Shear stress vs Shear rate) pour (a, b) des émulsions avec des ratios volumiques de paraffine de 0,6 et 0,8 à différentes concentrations en MIL-96(Al) et (c) des émulsions avec 2 wt. % en MIL-96(Al) et différents ratios volumiques de paraffine.

a. Seuil d'écoulement des émulsions

Les courbes d'écoulement des émulsions stabilisées par le MIL-96(Al) observées sur la Figure 48 ne peuvent être ajustées par le modèle de Herschel-Bulkley comme la plupart des émulsions de Pickering [39, 47, 48]. En effet, sur ces courbes lorsque le taux de cisaillement augmente, la contrainte de cisaillement augmente tout d'abord passe par un maximum, puis diminue, et enfin augmente à nouveau. Ce comportement original a déjà été observé dans des systèmes dans lesquels des agrégats de particules se forment dans la phase continue et relient les gouttelettes entre elles [135,209–211]. La valeur maximale du premier palier peut alors être considérée comme un seuil d'écoulement qui doit être dépassé pour que l'émulsion s'écoule [49, 50], assimilable à la limite d'élasticité de matériaux solides. Ces valeurs sont reportées dans la Tableau 4.

Tableau 4 : Seuil d'écoulement des émulsions présentées de la Figure 48.

Ratio vol.	MIL-96(Al) wt.%	Contrainte seuil (Pa)
0,6	1	12
	2	21
	3,5	40
	5	69
0,8	1	77
	2	126
	3,5	172
	5	207

Ratio vol.	MIL-96(Al) wt.%	Contrainte seuil (Pa)
0,5	2	21
0,6		23
0,7		48
0,8		129

La limite d'élasticité augmente suivant le ratio volumique en huile et la charge en MOFs. La consistance de l'émulsion a donc un effet sur cette valeur limite, en effet l'indice K dans le Tableau 3 évolue dans le même sens. Une fois la contrainte seuil dépassée, l'émulsion s'écoule mais les variations de contrainte mesurées laissent supposer une réorganisation de l'émulsion au cours de l'écoulement et notamment la rupture d'agrégats de particules présents dans la phase continue sous cisaillement.

b. Réseau inter-gouttelettes

La présence d'un réseau secondaire inter-gouttelettes constitué de particules agrégées sous forme de flocs dans la phase dispersée a été envisagée, ces flocs étant eux-mêmes liés à des particules stabilisatrices adsorbées aux interfaces huile-eau. En d'autres termes, les particules qui stabilisent les gouttelettes sont également des composants des flocs dispersés dans la phase continue. Un schéma descriptif est proposé sur la Figure 49.

Dans ce contexte, la première augmentation de la contrainte de cisaillement (à faible taux de cisaillement) correspond à la rupture du réseau secondaire de particules agrégées (Figure 49.b-c). Cette microstructure floc-gouttelettes se décompose partiellement au-delà d'un certain seuil de contrainte, permettant à l'émulsion de s'écouler plus facilement sous l'effet des forces hydrodynamiques.

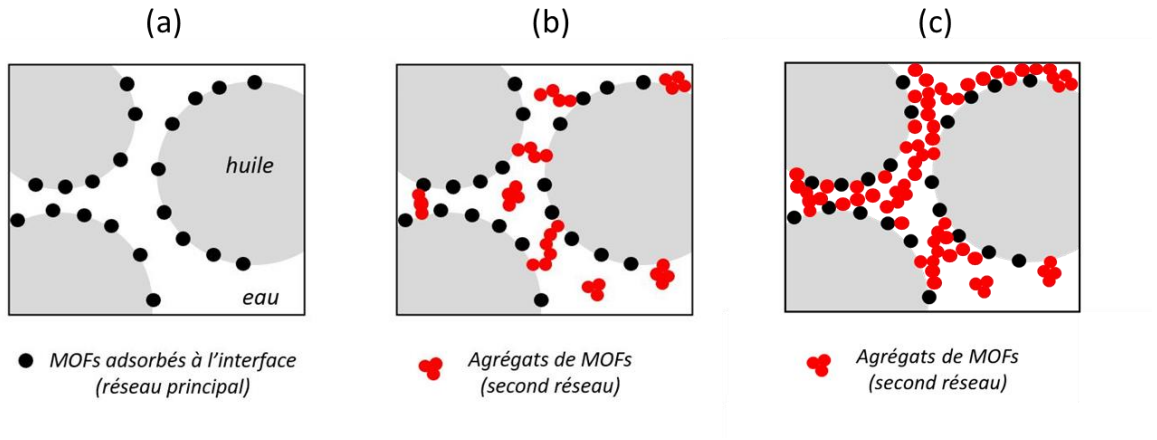


Figure 49 : (a) Réseau principal d'une émulsion de Pickering classique H/E ; (b-c) Description du second réseau présent dans les émulsions avec des concentrations en particules en phase aqueuse croissantes.

La transition entre les deux régimes (gel – liquide) se produit dans chaque cas à environ 0,1 s^{-1} et la variation en deux étapes est plus ou moins prononcée selon le ratio volumique de paraffine et la charge en particules. Lorsque le ratio volumique de la phase continue est suffisamment bas (φ = 0,5 et 0,6) pour disperser les particules de MIL-96(Al), les interactions entre particules adsorbées et celles agrégées sont faibles. Le réseau secondaire est donc assez fragile et la courbe d'écoulement ressemble à celle d'un fluide de Herschel-Bulkley [39, 47, 48] avec une réduction significative de la première « bosse » (Figure 48.c). Cependant, au-delà d'un certain ratio volumique de paraffine (φ > 0,7), les particules de MIL-96(Al) piégées dans la fine

couche de phase continue s'interconnectent avec les gouttelettes et le réseau compact qui en résulte doit être « cassé » avant que l’émulsion puisse s’écouler [51, 52]. La limite d'élasticité est donc nettement plus élevée. Ce mécanisme explique également l'effet de la concentration en MIL-96(Al) sur l’écoulement (Figure 48.a et b). La phase continue étant plus chargée en particules (Figure 49.b-c), les interactions entre particules à l’interface et particules en flocs sont plus fortes. De plus, l’effet du ratio en huile et celui de la concentration en particule s’additionnent pour engendrer des contraintes plus importantes. Comme exemple, la limite d'élasticité de l'émulsion avec $\varphi = 0,8$ et 1 wt. % en MIL-96(Al) est donc plus élevée que celle de l'émulsion avec $\varphi = 0,6$ et 5 wt. % en MIL-96(Al).

3.CryoMEB sur les émulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al)

La Figure 50 confirme les hypothèses réalisées à partir des courbes d'écoulement. En effet, sur les images CryoMEB, deux zones distinctes sont mises en évidence : (1) est la phase continue dans laquelle les MOFs sont introduits et s'organisent à l'interface avec la zone (2) qui est la gouttelette de paraffine dispersée. Ces images révèlent également que, lorsque la concentration de MIL-96(Al) augmente, la phase continue est plus concentrée en particules non adsorbées. Le renforcement du réseau secondaire par la concentration de MIL-96(Al) est ainsi illustré visuellement sur la Figure 50, qui montre un réseau beaucoup plus dense d'agrégats de MOFs entre les gouttelettes dans l'émulsion avec 3,5 wt. % en MIL-96(Al) que dans celle avec 1 wt. % en MIL-96(Al). A noter que les motifs filiformes sur les images ne sont que des filaments d'eau résiduelle cryogénisée provenant de la procédure expérimentale.

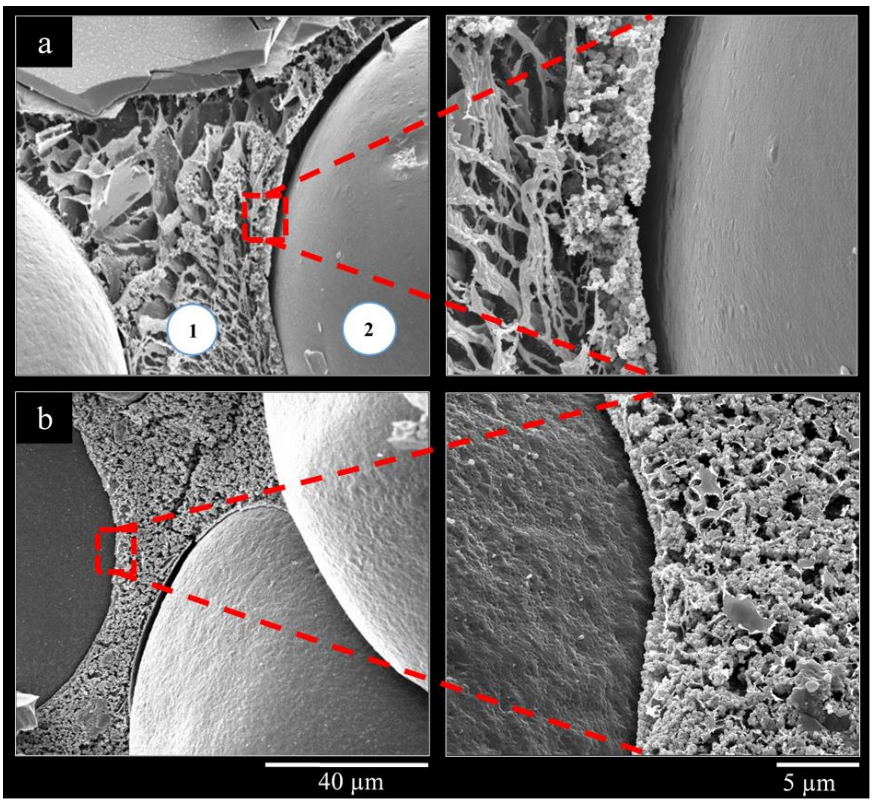


Figure 50 : Images Cryo-MEB d'émulsions avec un ratio volumique de paraffine de 0,8 et des concentrations de MIL-96(Al) de (a) 1 wt. % et (b) 3,5 wt.%. (1) Phase aqueuse continue concentrée en MIL-96(Al) et (2) gouttelette d'huile.

II. Mesures oscillatoires

Les résultats issus des caractérisation rhéologiques en oscillation se présentent comme sur la Figure 51, avec G' le module de stockage ou d'élasticité et G'' le module de dissipation ou de perte. La Figure 51 est un exemple simplifié de sorte à montrer les zones importantes du graphe et les données qui vont être récupérées et utilisées pour caractériser chacune des 16 émulsions. Sur le graphique, pour des faibles déformations, le module de stockage est supérieur au module de perte et les valeurs de G' et G'' sont quasi constantes, il s'agit d'un plateau appelé domaine viscoélastique linéaire [212]. Dans ce domaine, les émulsions se comportent comme des solides élastiques, c'est-à-dire des matériaux qui conservent leur structure suite à une déformation [212]. Au-delà d'une certaine valeur de déformation oscillatoire (entre 10^{-1} et 10^{0} pour l'exemple sur la Figure 51), le module G' décroit suivant la déformation jusqu'à être inférieur au module de perte. Les deux courbes s'interceptent et le comportement solide élastique à cet instant est inhibé. Pour la suite de l'étude, la valeur du module G' sur les plateaux viscoélastiques, appelée G'_{max}, est tracée fonction de la concentration et du ratio volumique de chaque émulsion (voir Figure 52).

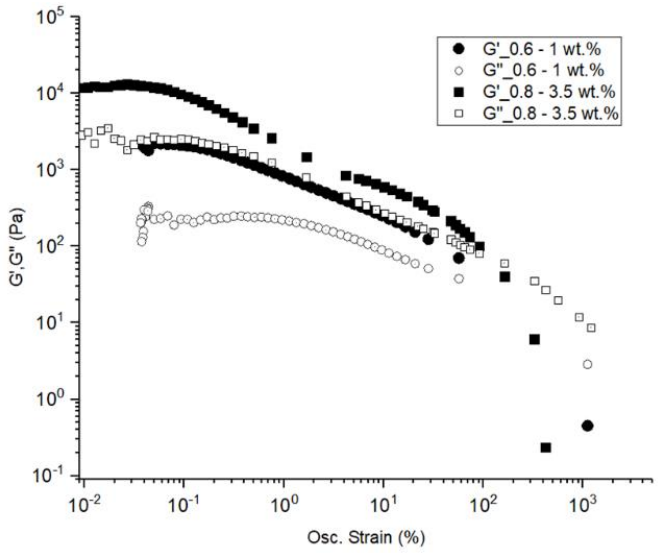


Figure 51 : Exemples de données rhéologiques oscillatoires obtenues avec des domaines viscoélastiques linéaires : modules de stockage et de perte en fonction de la contrainte d'oscillation pour deux émulsions avec des ratios volumiques de paraffine de 0,6 et 0,8 et respectivement 1 et 3,5 wt. % en particules de MIL-96(Al).

1.Régime viscoélastique linéaire

La Figure 44 indique que l'augmentation du ratio volumique en paraffine produit une émulsion avec des gouttelettes plus serrées, ce qui favorise la floculation. Ce réseau de gouttelettes est donc plus résistant [200,203], et peut stocker plus d'énergie par déformation des gouttelettes. De plus, les résultats de Chevalier et al. montrent que 1 wt.% de particules est suffisant pour stabiliser une émulsion de Pickering [213]. Les particules de MIL-96(Al) sont donc en excès dans les émulsions étudiées.

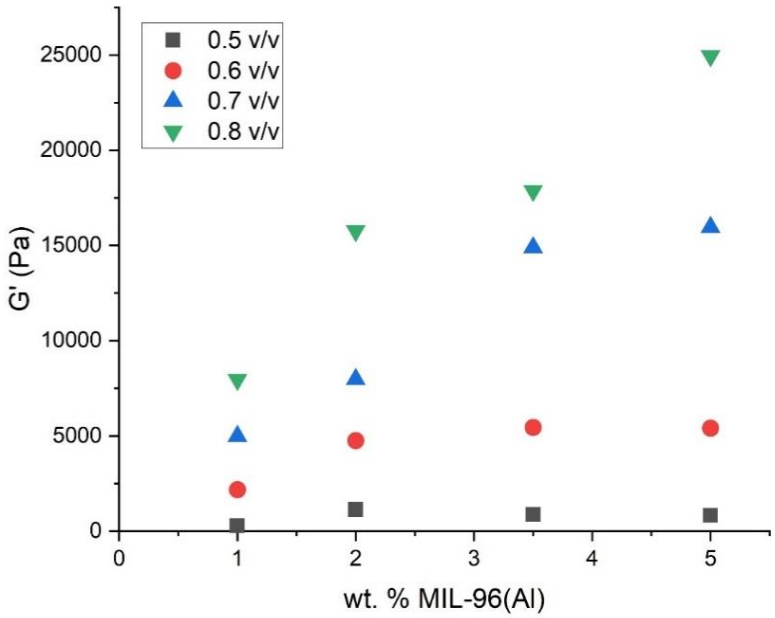


Figure 52 : Module de stockage (G'_{max}) en fonction de la concentration en MIL-96 (wt. %) pour des émulsions avec différents ratios volumiques de paraffine.

Pour de faibles ratios volumiques de paraffine (φ = 0,5 et 0,6), la Figure 52 montre que l'augmentation de la concentration en MIL-96(Al) ne conduit qu'à une légère augmentation du module de stockage. En effet, bien que la concentration en MIL-96(Al) soit en excès à 5 wt. % dans la phase continue (présence de particules qui ne sont pas adsorbées à l'interface paraffine-eau), le volume de la phase aqueuse est suffisamment élevé pour diluer l'émulsion et disperser les particules solides. Par conséquent il n'y a pas d'évolution significative de G'_{max}. Dans les HIPEs cependant (φ = 0,7 et 0,8), le module de stockage augmente drastiquement avec la charge en MIL-96(Al). Le réseau d'émulsion dans les HIPEs est en effet renforcé par deux mécanismes [208,214,215]. Le premier est la formation d'agrégats dans la phase continue à faible concentration en MIL-96(Al) comme observé sur la Figure 50. Le deuxième est quant à lui lié

à la déformation du réseau de gouttelettes suite à l'augmentation du ratio volumique. Les gouttelettes sont moins sphériques avec des interfaces plus droites et moins arrondies (Figure 44), augmentant la friction inter-gouttelettes. Dans l'ensemble, cette étude des propriétés rhéologiques des émulsions démontre qu'elles sont plus fortement affectées par le ratio volumique de la paraffine que par la concentration des particules solides.

2.Elasticité des émulsions

Les émulsions étudiées dans ce chapitre possèdent des propriétés rhéologiques qui évoluent suivant le ratio volumique de la phase dispersée (Figure 52). Mason et al définissent les émulsions en régime dilué et concentré avec une disposition particulière des gouttelettes pour chaque régime comme illustré sur la Figure 53 [216].

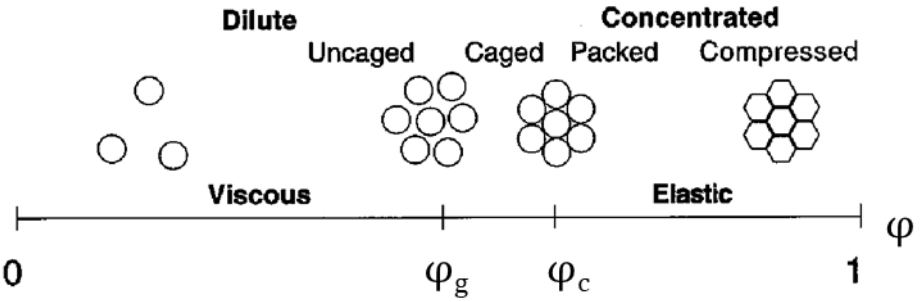


Figure 53 : Evolution du réseau de gouttelettes pour des émulsions monodisperses en fonction du ratio volumique de la phase dispersée *[216]*.

Mason et al démontre que dans une émulsion, il existe une dépendance entre le module de stockage G' et φ. Dans les émulsions concentrées, c'est lorsque $\varphi > \varphi_c$ (empilement compact des sphères), la relation est décrite par un modèle [217,218]:

$$G'_{max} \approx A \cdot \frac{\gamma}{R} \cdot \varphi^B(\varphi - \varphi_c) \qquad (19)$$

Dans ce modèle, les données de G'_{max} sont normalisées par la demi pression de Laplace $\frac{\gamma}{R}$ où γ est la tension interfaciale et R le rayon moyen des gouttelettes, La normalisation par la demi-pression de Laplace montre le rôle de l'énergie interfaciale dans la détermination de la courbe maitresse [217]. Les constantes A, B sont à déterminer et φ_c dépend du système étudié e.g. $\varphi_c \approx 0{,}635$ pour une émulsion monodisperse stabilisée par tensioactifs [217,219].

En se basant sur les images microscopiques des émulsions de Pickering étudiées (Figure 44), φ_c est estimé à 0,6. Les gouttelettes sont polydisperses et la phase continue contient des

particules de MOFs qui sous forme de flocs, interviennent dans l'empilement des gouttelettes. La courbe maitresse des émulsions préparées a été représentée sur la Figure 54. Conformément à l'équation 3, les constantes sont A=125, B=0,33 et φ_c=0,6.

Le module élastique des émulsions de Pickering concentrées est significativement plus élevé que celui d'une émulsion stabilisée par des tensioactifs (Figure 54). Cela avait été déjà mis en évidence par Arditty et al[153]. Les particules de MOFs recouvrent les gouttelettes qui s'agrègent entre elles, le tout formant un réseau élastique plus robuste [220], auquel est ajouté le second réseau de flocs de particules présents dans la phase continue.

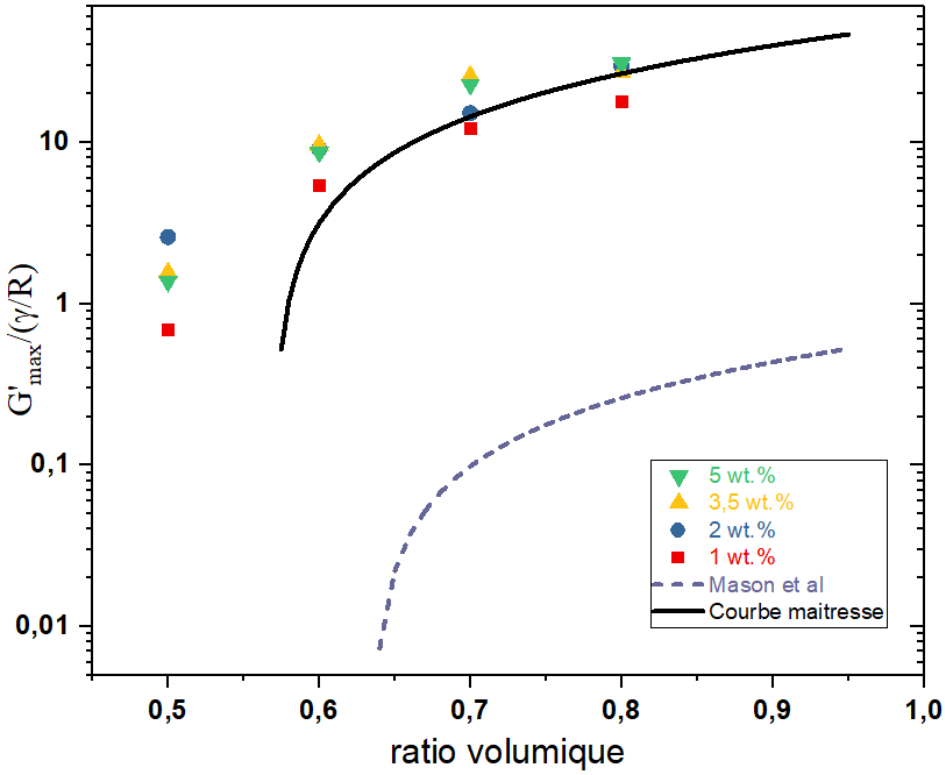


Figure 54: Evolution de G'max normalisé par $\frac{\gamma}{R}$ pour des émulsions ayant des concentrations différentes en MIL-96(Al),avec en pointillés la courbe des tensioactifs (Mason et al*[219]*) et en trait plein, la courbe maitresse.

Les valeurs de G'_{max} des émulsions commencent à s'aligner avec la courbe maitresse lorsque φ>0,6. C'est le cas des HIPEs dans lesquelles les gouttelettes sont compressées et les propriétés élastiques sont plus importantes. En effet l'élasticité des émulsions est une propriété en relation avec l'énergie stockée à l'interface et donc elle dépend de la forme de celle-ci[217]. Dans les HIPEs, la morphologie des gouttelettes évolue de sphérique (une seule face) à

polyédrique (plusieurs faces). Les émulsions résultantes sont plus stables, c'est-à-dire qu'elles conservent leur structure face à de faibles déformations. Dans ce type d'émulsions il y'a une meilleure corrélation entre la courbe maitresse et les données de G'max normalisées par $\frac{\gamma}{R}$ [220].

E. Conclusion du chapitre 3

Cette étude apporte une meilleure compréhension de la microstructure et des propriétés rhéologiques d'émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOF MIL-96(Al). Les formulations préparées contiennent différents ratios volumiques en huile et différentes concentrations en MIL-96(Al). Les résultats des analyses de la taille des gouttelettes, des mesures rhéologiques et des observations CryoMEB montrent que lorsque les concentrations en paraffine et en MOFs sont faibles, les émulsions sont constituées de grosses gouttelettes et elles sont diluées. Cependant, l'augmentation du ratio volumique en paraffine entraîne une déformation significative des gouttelettes et du réseau de l'émulsion, qui devient alors beaucoup plus compact, un gel (HIPE) est obtenu.

La stabilisation des émulsions dépend de la concentration en particules Les émulsions qui contiennent moins 1 wt. % en particules de MIL-96(Al) sont instables, elles se séparent en deux phases en moins d'une journée. Bien que les MIL-96(AL) présentent une activité interfaciale, la quantité de particules qui recouvrent la surface des gouttelettes n'est pas suffisante pour arrêter les phénomènes coalescence. Au-delà de 1wt. %, les émulsions sont stables sur plusieurs mois et la coalescence est arrêtée dans les émulsions. Les courbes d'écoulements de ces émulsions ont mis en évidence la présence d'un réseau de particules dans la phase continue. En effet, les émulsions ont un régime d'écoulement différent de celui décrit par le modèle Herschel-Bulkley. Le stress augmente à des cisaillements faibles puis diminue et redevient croissant suivant l'augmentation du cisaillement. Ces variations sont plus prononcées lorsque l'émulsion est une HIPE. Ce comportement est dû à l'excès de particules de MOF qui ont tendance à s'agréger dans la phase continue et former un réseau secondaire. Le réseau secondaire est ainsi composé d'agrégats de particules non adsorbées et de particules adsorbées à la surface de gouttelettes. Les émulsions sont donc stabilisées par ce co-mécanisme de particules à l'interface et en phase continue.

Le ratio volumique a également un effet important sur l'élasticité des émulsions. Il a été montré à la mesure du module G' que lorsque le ratio volumique évolue de 0,5 à 0,8, l'émulsion à une valeur de G'_{max} croissante. A partir de 0,7, la déformation de l'interface entraine une augmentation significative de l'énergie stockée à l'interface. L'émulsion devient un réseau compact de gouttelettes totalement déformées qui s'étire sous l'effet de contraintes et qui revient à la structure initiale comme observé sur des solides. De plus, l'augmentation du volume

d’huile compacte le réseau de particules, ce qui favorise la formation du réseau secondaire décrit précédemment et améliore la stabilité de l’émulsion.

Finalement, les MOFs sont généralement bons pour stabiliser les émulsions de Pickering et s'agrègent facilement dans la phase continue lorsque leur potentiel zêta est dans la gamme -25 mV et +25mV. Même si l'activité interfaciale des particules peut différer légèrement en fonction de la nature du MOF, on peut raisonnablement penser que des mécanismes de stabilisation similaires sont mis en œuvre pour d'autres émulsions de Pickering stabilisées avec des MOFs tels que la famille des MIL ou la famille des ZIF. Il est également à noter que la composition de la phase aqueuse (présence de précurseurs de matériaux solides, pH ou force ionique) peut également influencer les propriétés de l'émulsion en modifiant les interactions entre les particules.

Pour conclure, ces informations ont permis de comprendre la structure et les interactions présentes dans des émulsions Pickering stabilisées par des particules de MIL-96(Al). Ces émulsions sont des systèmes prometteurs pour l'incorporation de MOFs dans des solides à porosité hiérarchisée (sous forme de monolithes) afin d'atteindre de nouvelles applications que leur utilisation sous forme de poudres ne permet pas. En effet, le contrôle de la taille des gouttelettes devrait permettre la formation d'un réseau macroporeux interconnecté tandis que les informations précises fournies ici sur les propriétés rhéologiques et donc la maniabilité des émulsions devraient permettre d'optimiser la conception architecturale des matériaux. Dans le chapitre suivant il sera question de passer de l’émulsion de Pickering à un solide à porosité hiérarchisée appelé polyHIPE.

Chapitre 4 :
Assemblage de matériaux poreux à partir d’émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOFs

La mise en forme de poudre cristalline en monolithe par émulsions de Pickering se fait par croissance de squelette solide dans la phase continue de l'émulsion, la phase interne est ensuite retirée et le matériau monolithique est obtenu. Il contiendra des macropores comme réplique des gouttelettes de l'émulsion et des MOFs couvrant la surface des pores. Dans le chapitre précédent, des particules de MIL-96(Al) obtenues par recyclage de déchets de batteries ont été utilisées pour stabiliser des émulsions de Pickering de type H/E [133]. Les paramètres clés ayant un impact significatif sur la microstructure et les propriétés rhéologiques des émulsions ont été identifiés. Ainsi, dans ce nouveau chapitre les émulsions précédemment étudiées vont servir de template pour l'obtention de monolithes poreux. Les monolithes obtenus vont être caractérisés pour évaluer l'impact de la mise en forme sur les propriétés des particules de MOF. Finalement, ils seront étudiés sous forme de colonnes pour démontrer l'avantage de la porosité en dynamique des fluides.

A. Méthodologie expérimentale

I. Composition des émulsions de Pickering pour la préparation de monolithes

Le MIL-96(Al) a été obtenu à partir de déchets de batteries Li-Ion comme indiqué dans le chapitre précédent. Les particules ont été mises en contact avec une phase organique (paraffine) et une phase aqueuse contenant des précurseurs de polymères (acrylamide, noté AM, et méthylène bis acrylamide, noté MBAM et l'initiateur persulfate de potassium noté KPS). Le mécanisme de polymérisation est décrit sur la Figure 55.

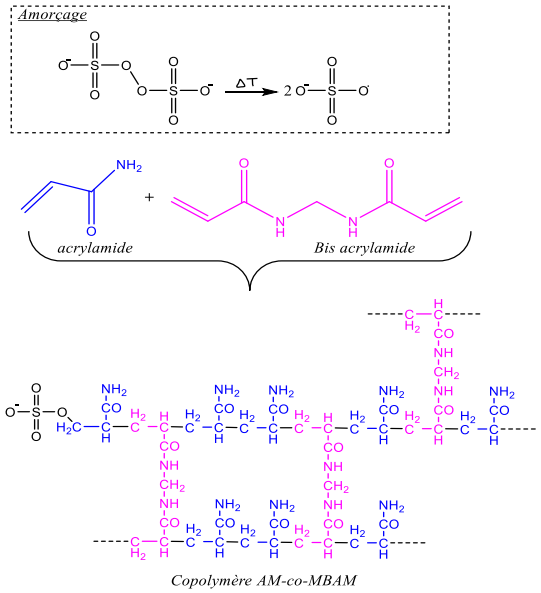


Figure 55 : Amorçage et Polymérisation de l'acrylamide.

Grâce à la polymérisation de la phase aqueuse, différents monolithes ont été synthétisés. L'influence sur la structure poreuse de la concentration en MOFs, la concentration en polymère et l'alcool polyvinylique (un additif filmogène noté PVA) ont été évaluées. Chaque monolithe est identifié comme suit : M[MOFs]/[AM]/[PVA]. Dans le chapitre précédent, la concentration massique en MOFs était exprimée en fonction du volume total de l'émulsion. Ce chapitre étant consacré au matériau final poreux, l'expression de la concentration en MOFs en fonction de la phase aqueuse est plus représentative de la densité du monolithe obtenu. La concentration en polymère a été fixée en se basant sur la littérature [140,221], en effet ces protocoles conduisent à des monolithes aux les propriétés mécaniques optimisées. La concentration en polymère est exprimée aussi en fonction de l'eau pour l'unique raison que les précurseurs ne sont solubles qu'en phase aqueuse. Par exemple, M100/10/0,5 correspond à un monolithe obtenu à partir d'une émulsion avec une concentration en [MOFs] = 100 mg. mL^{-1} dans H_2O, [AM] = 10 wt. % par rapport à H_2O et [PVA] = 0,5 wt. % par rapport à H_2O. Le ratio volumique de l'huile a été maintenu à 0,75, pour obtenir des émulsions gélifiées HIPE et ainsi favoriser l'interconnectivité des pores dans les monolithes. Les différentes compositions des émulsions sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition des différentes formulations ayant 15 mL de volume total.

Monolithe	[MOFs]	MOFs (mg)	AM(mg)	MBAM(mg)	KPS(mg)	PVA wt.%
M100/10/0,5	100	375	375	18,75	18,75	0,5
M25/10/0,5	25	93,75	375	18,75	18,75	0,5
M50/10/0,5	50	187,5	375	18,75	18,75	0,5
M100/10/0,1	100	375	375	18,75	18,75	0,1
M100/10/0,25	100	375	375	18,75	18,75	0,25
M100/10/0	100	375	375	18,75	18,75	0

II. Formulation des émulsions de Pickering

Pour préparer le M100/10/0,5 par exemple, 375 mg de MIL-96(Al), 375 mg d'acrylamide, 18,75 mg de méthylène bis acrylamide et 18,75 mg de KPS (Persulfate de Potassium) sont introduits dans un bécher. Après l'ajout de 3,02 mL d'eau, l'homogénéisation est effectuée à l'aide d'un homogénéisateur IKA Ultra Turrax T25 (S25N-10 G) à 15.000 rpm. 0,73 mL de PVA sont ajoutés sous agitation ainsi que 11,25 mL d'huile (paraffine) pour obtenir un ratio fixe $\varphi = 0,75$. L'agitation est maintenue à 15.000 rpm pendant 2 minutes pour obtenir l'émulsion, qui est ensuite placée à 80 °C pour polymériser pendant 24 heures. Le monolithe obtenu, appelé aussi polyHIPE (pour les polymères obtenus en émulsion à phase interne élevée), est finalement lavé à l'aide d'un Soxhlet à l'éthanol pendant 48 heures pour éliminer l'huile, les précurseurs de polymère en excès et le PVA. Enfin, le matériau est séché sous vide à 100 °C. Le procédé est décrit sur la Figure 56.

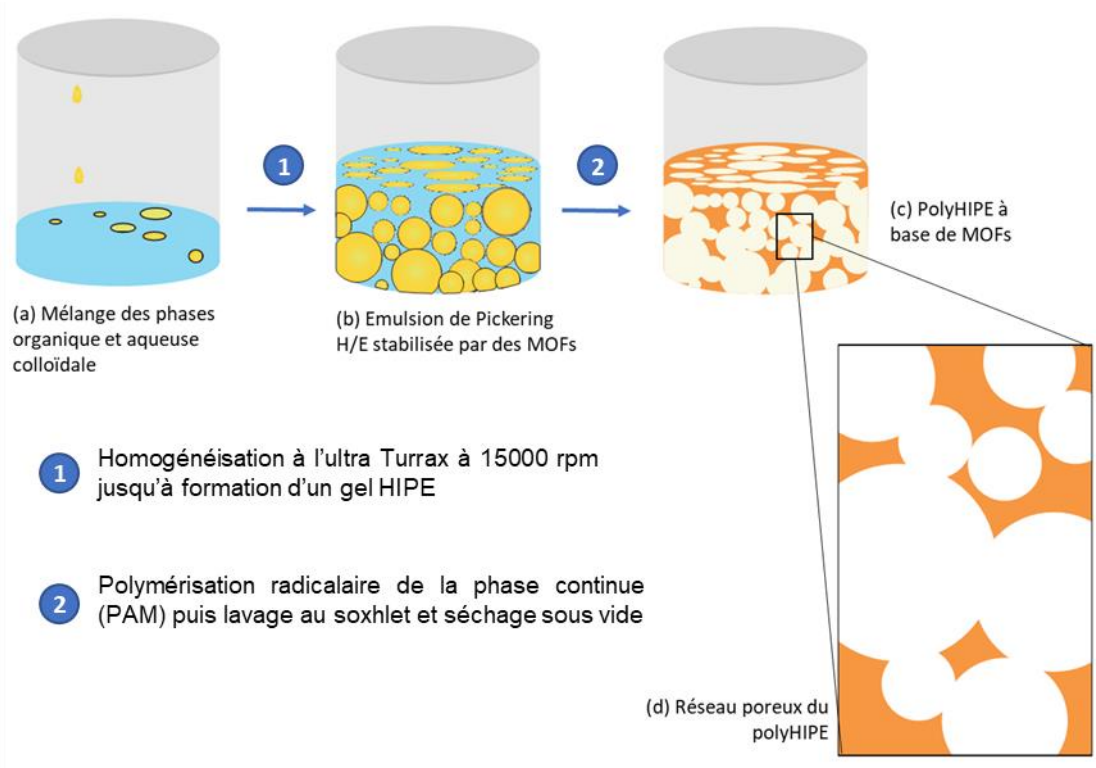


Figure 56 : Préparation de polyHIPEs à partir d'une émulsion de Pickering.

B. Emulsions de Pickering stabilisées par le MIL-96(Al) avant polymérisation

I. Observations générales sur les nouvelles formulations

Les particules de MIL-96(Al) possèdent des propriétés interfaciales qui ont été mises en évidence dans le chapitre précédent. Ces particules ont tendance à former des émulsions de Pickering H/E stables dans le temps. L'ajout de précurseurs solubles dans la phase aqueuse ne modifie pas cette tendance. Sur la Figure 57.a, qui est un exemple d'émulsion H/E formulée avec une phase aqueuse polymérique, on remarque que l'aspect macroscopique des émulsions ne change pas des émulsions étudiées dans le chapitre III (sans précurseurs polymériques). L'émulsion ayant perdue sa propriété d'écoulement se comporte comme un gel (Figure 57.a). Ce comportement était attendu car le choix du ratio volumique a été réalisé dans le but d'être en HIPE. Les gouttelettes sont donc organisées en réseau compact et la phase continue qui sépare les gouttelettes d'huile est fine, ce qui favorise la formation d'un réseau poreux interconnecté après polymérisation de l'émulsion.

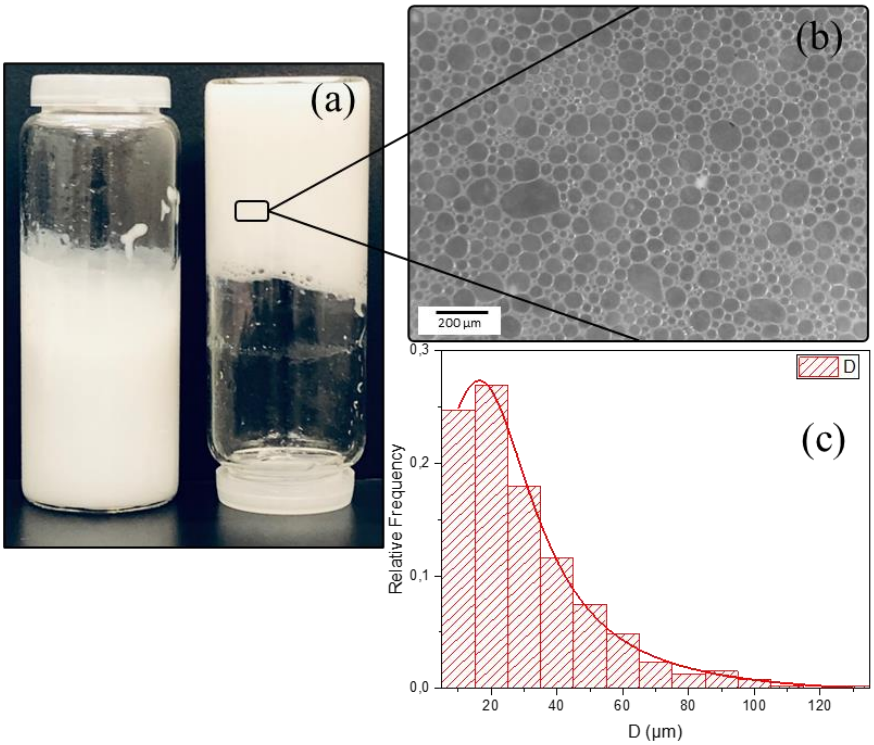


Figure 57 : (a) Photographie d'émulsions de Pickering précurseurs de M100/10/0,5 ; (b) Image par microscopie optique des gouttelettes de l'émulsion et (c) Distribution de la taille des gouttelettes dans l'émulsion.

La Figure 57.b-c montre que le réseau de gouttelettes dans l'émulsion du M100/10/0,5 est compact et séparé par un fin film de phase aqueuse. La distribution des tailles est centrée autour d'un diamètre moyen de 20 µm. La comparaison entre l'émulsion sans additif (chapitre III) et celle avec les précurseurs de polymère met en évidence l'impact des additifs sur le réseau de gouttelettes. En effet, pour une émulsion équivalente et sans additifs ni polymères (φ = 0,75 à 2,5 wt. % en MIL-96(Al)), la taille moyenne de gouttelette est estimée à un diamètre D compris entre 55 et 75 µm (Figure 42). Les précurseurs de polymères modifient les propriétés physicochimiques de la phase aqueuse et l'alcool polyvinylique (PVA) est connu comme un filmogène. Très visqueux, il s'adsorbe à l'interface paraffine/eau des gouttelettes, son adsorption évoluant dans le même sens que son poids moléculaire [222]. Il contribue ainsi à la stabilisation de l'émulsion. Ainsi, la présence des polymères et du PVA a donc un effet drastique sur la taille et la distribution des gouttelettes. De plus, la rhéologie étant dépendante du réseau de gouttelettes dispersées et des constituants des deux phases, elle va également être impactée par l'ajout des additifs.

II. Impact de la formulation sur les propriétés rhéologiques

L'étude de la viscosité montre que l'émulsion est un fluide pseudoplastique, c'est-à-dire que la viscosité diminue lorsque l'émulsion est soumise à un cisaillement croissant (Figure 58.a). On observe que les additifs participent à l'épaississement de la phase continue.

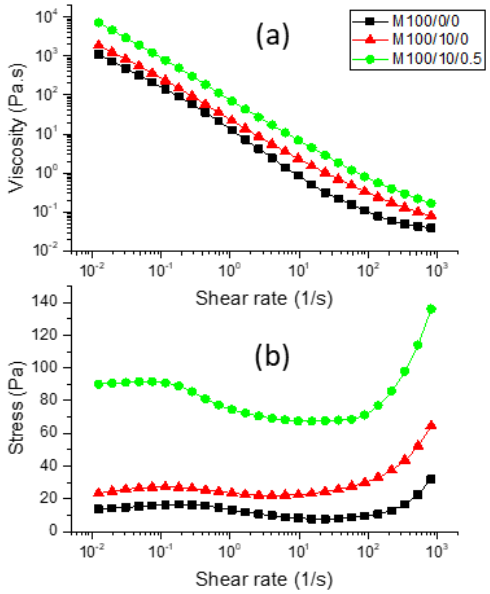


Figure 58 : Impact des précurseurs de polymère et du PVA sur (a) la viscosité de l'émulsion (b) les courbes d'écoulement.

Les courbes d'écoulement présentées dans la Figure 58.b montrent 3 zones caractéristiques sur chaque courbe. A faible cisaillement, la contrainte augmente légèrement avec le cisaillement, puis la contrainte diminue et enfin elle est de nouveau croissante à fort cisaillement. Comme mis en lumière dans le chapitre précédent, les émulsions sont constituées de 2 microstructures : la première est le réseau formé par les particules de MIL-96(Al) non adsorbées formant des flocs dans la phase continue et la seconde résulte de la disposition des gouttelettes. Les courbes présentent des allures similaires mais l’émulsion contenant le polymère et le PVA a une contrainte seuil plus importante. On peut donc supposer que les émulsions avec PVA et précurseur polymérique possèdent les mêmes mécanismes de stabilisation que celles formulées avec uniquement de paraffine et d'eau.

C. Matériaux à porosité contrôlée : MIL-96(Al)@PolyHIPEs

Après la polymérisation à 80°C et l'élimination de l'huile, un squelette poreux est obtenu. Des analyses ATG ont été réalisées pour prouver qu'il ne reste aucun résidu d'huile, de précurseur de polymère ou de PVA dans le monolithe final (voir par la suite). La synthèse des polyHIPEs conduit à la formation de macropores comme répliques du réseau de gouttelettes. Comme observé sur la Figure 59.a, à titre d'exemple, le monolithe M100/10/0,5 est blanc avec des macropores visibles en surface. Les analyses MEB révèlent la présence d'un réseau de pores interconnectés de différentes tailles. Des particules peuvent être identifiées sur toute la surface interne des pores. Certaines particules sont également présentes de manière irrégulière à l'extérieur des pores (Figure 59.e). On peut alors supposer que ces particules se sont préalablement agrégées dans la phase continue pendant la formulation et sont restées piégées dans les parois pendant la polymérisation [133].

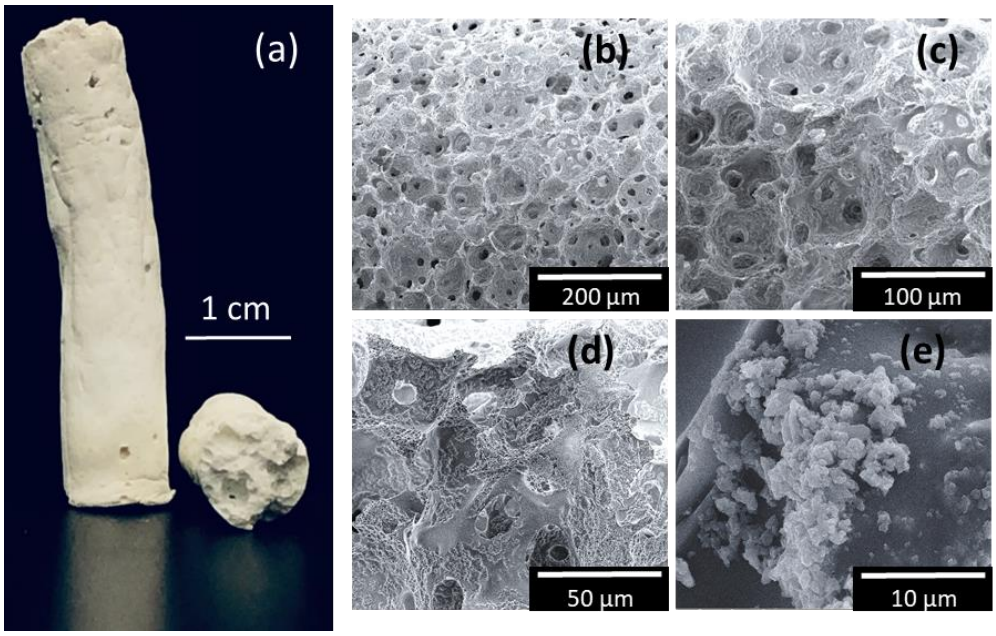


Figure 59 : (a) Photographie du monolithe M100/10/0,5, vu de face et de haut ; (b-e) Images MEB du monolithe M100/10/0,5 à différents grossissements.

I. Porosité des polyHIPEs

Comme observé sur la Figure 59.b-d, le réseau poreux des monolithes est une combinaison de différents types de pores. Les pores issus du réseau de l'émulsion sont les plus grands car ils sont la réplique des gouttelettes d'huile compactées dans le gel HIPE. A l'intérieur des pores, se distinguent un autre type de porosité de plus petite taille, appelées fenêtres, qui sert de connexion entre les pores. La formulation de l'émulsion et les composantes de celle-ci ont un impact sur les dimensions de ces pores et donc sur l'interconnexion du réseau. En particulier, l'augmentation de la concentration en PVA a un effet sur la forme des pores et la présence de fenêtres (Figure 60).

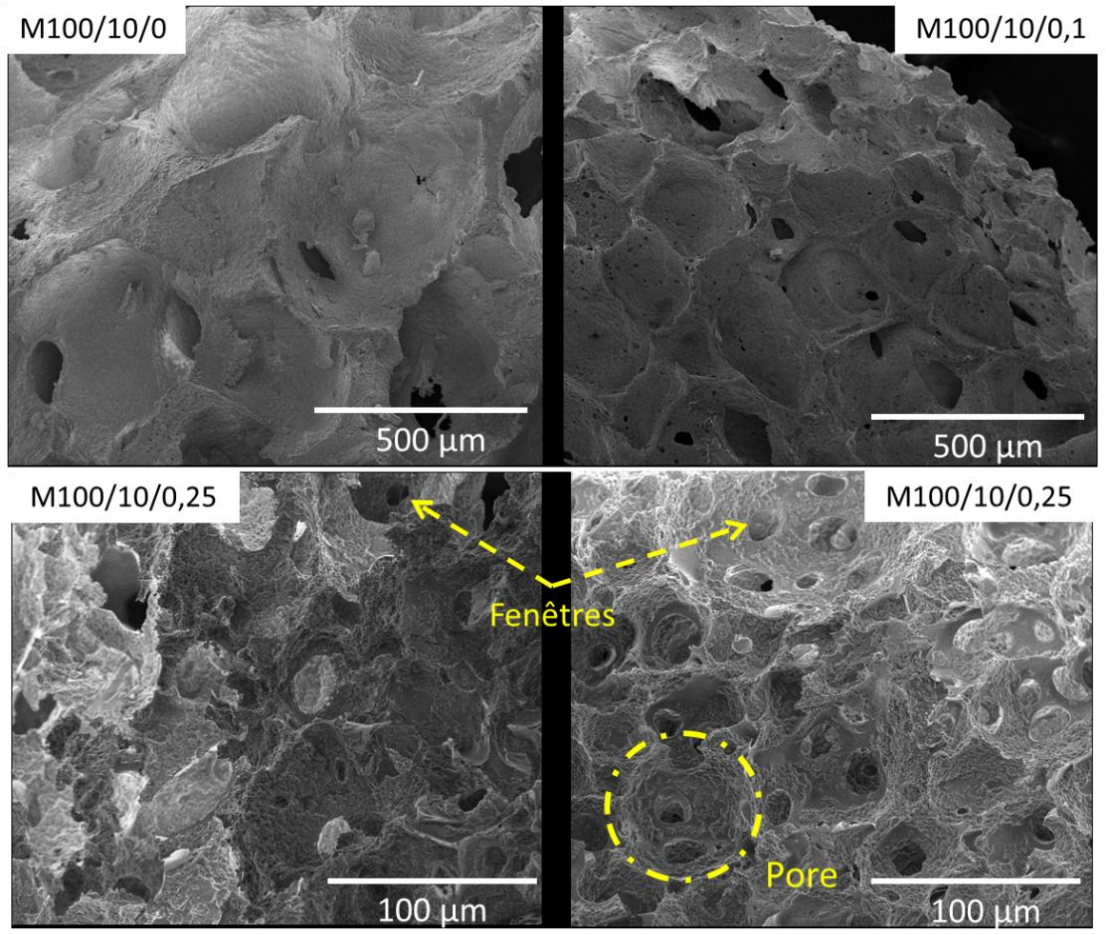


Figure 60 : Evolution des pores et fenêtres des MIL-96(Al)@polyHIPEs.

1.Influence de la concentration en MIL-96(Al) et du PVA

La Figure 61 présente l'évolution des tailles des pores et des interconnections pour différentes formulations. Le diamètre des pores et des fenêtres diminue lorsque la concentration en PVA augmente. En particulier, le diamètre des pores est divisé par environ 5 lorsque le PVA passe de 0 wt. % à 0,5 wt. %. L'ajout de PVA à plus haute concentration permet donc la formation de plus de fenêtres mais celles-ci sont de taille plus petite. En effet, le PVA est un tensioactif et participe au mécanisme de stabilisation de l'émulsion. Le PVA s'interpose également entre les gouttelettes et crée des fenêtres ouvertes entre les pores après polymérisation [222]. De cette façon, la présence de PVA dans la formulation de l'émulsion favorise l'interconnectivité du réseau poreux (Figure 60) tandis que la variation de la quantité de MIL-96(Al) n'a qu'un faible impact sur la taille des pores et des fenêtres.

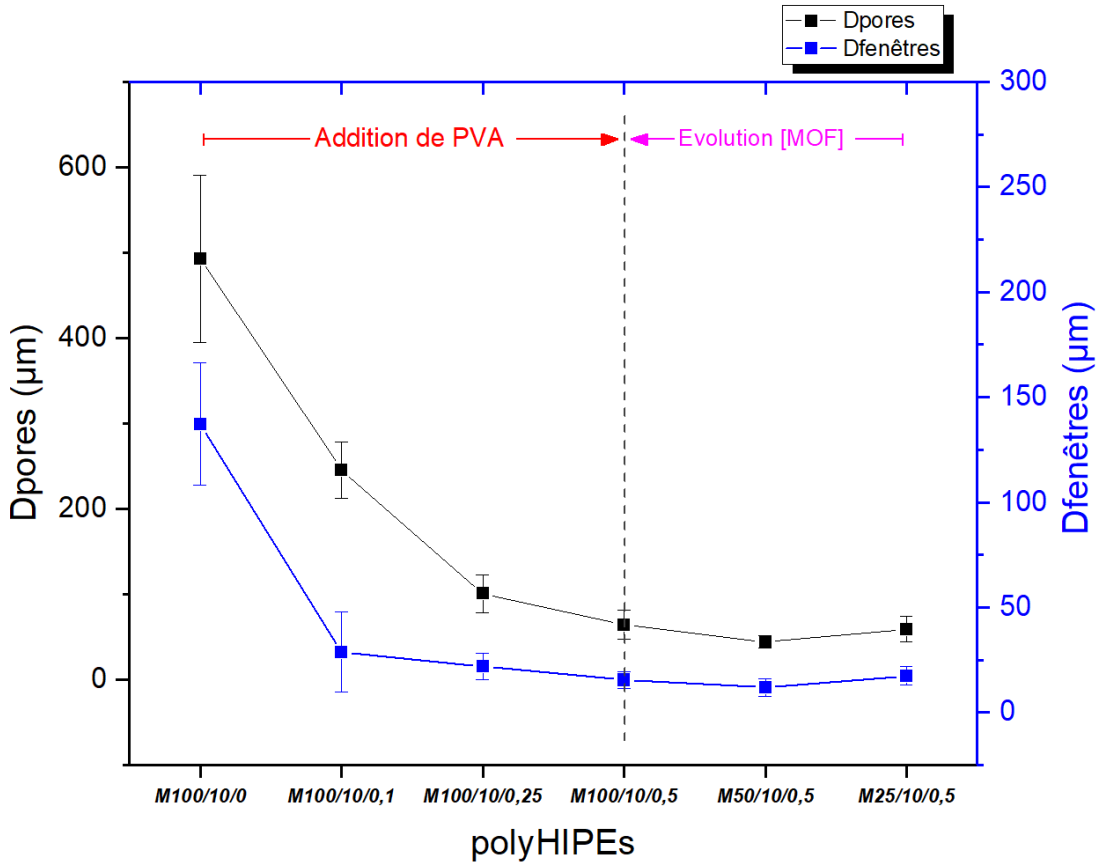


Figure 61 : Diamètres moyens des pores (noir) et fenêtres (bleu) de différents polyHIPEs.

2.Surface spécifique calculée par la méthode BET

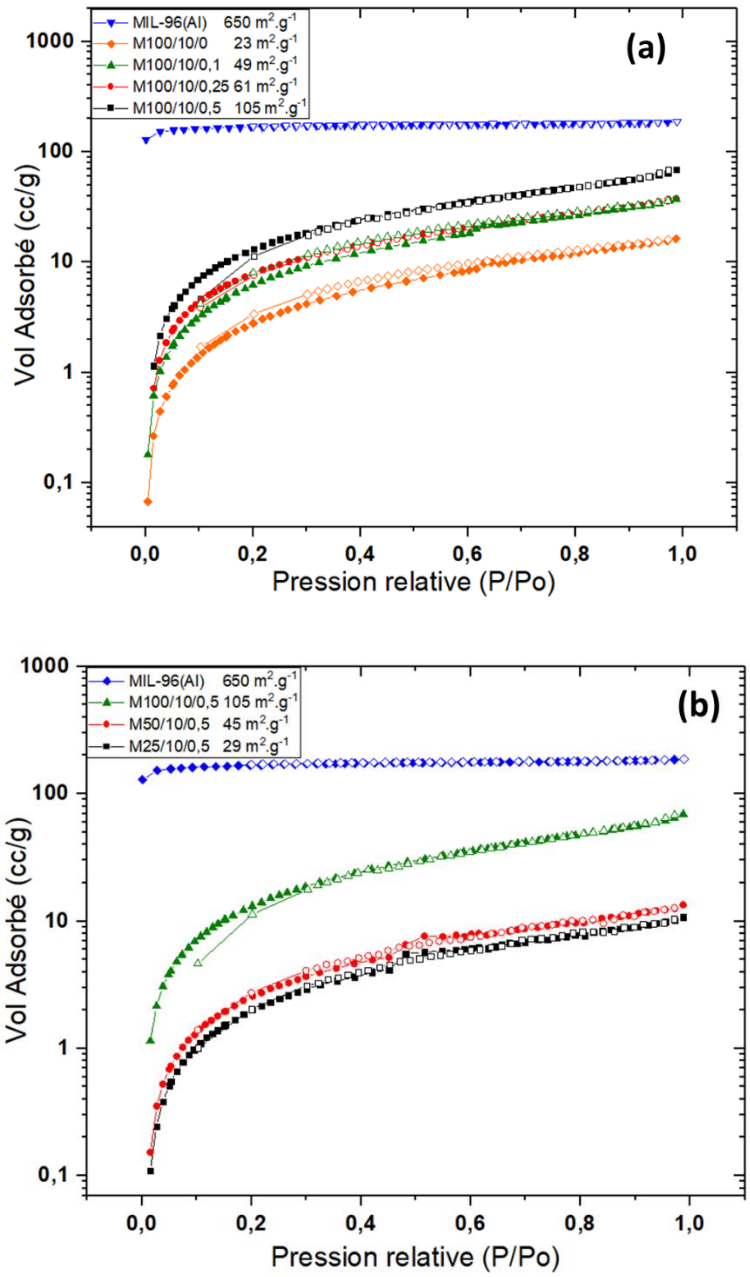


Figure 62 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur de la poudre MIL-96(Al) et des polyHIPEs avec différents paramètres : a) influence du PVA et b) influence de la quantité de MIL-96(Al) dans l'émulsion. L'axe des ordonnées (Vol. adsorbé) est exprimé en Log.

L'analyse de l'adsorption et de la désorption de l'azote (Figure 62) est en adéquation avec la microstructure poreuse observée au MEB. Les isothermes des différentes polyHIPEs présentent un comportement typique d'un réseau macro et microporeux. La macroporosité provient des gouttelettes créées lors de l'étape d'émulsification qui forment ensuite les pores tandis que la microporosité est en relation à l'accessibilité du MIL-96(Al) dans le matériau. L'influence de la concentration en MOF ainsi que l'effet porogène du PVA sont mis en évidence par ces analyses et notamment par l'évolution de la surface spécifique.

La quantité croissante de MOFs dans la formulation de l'émulsion induit une surface spécifique plus élevée au niveau des polyHIPEs. En effet, lorsque la concentration en MOFs augmente, davantage de particules stabilisent l'interface des gouttelettes, ce qui entraîne une abondance de MOFs en surface des pores. Ces MOFs seront faiblement accessibles car une partie de ces particules sera piégée dans la structure polymère tandis que l'autre partie sera libre (voir illustration sur la Figure 63). L'adsorption de l'azote se réalise alors sur la surface et les pores accessibles de la particule.

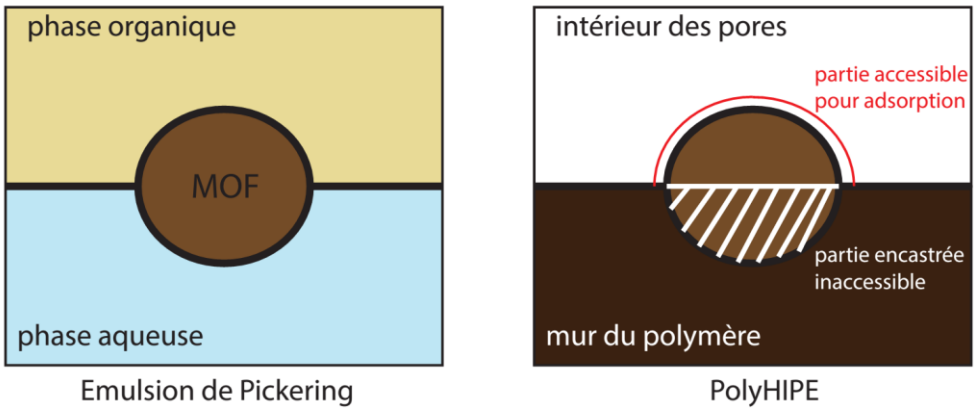


Figure 63 : Schéma de l'accessibilité de la particule de MOF après polymérisation de la phase aqueuse.

La présence de PVA quant à elle induit la formation de fenêtres entre les pores et ouvre ainsi le réseau poreux. De fait de cette ouverture du réseau, cela conduit à une plus grande disponibilité des MOFs dans le composite, ce qui est reflété par l'augmentation significative de la surface spécifique entre M100/10/0 (23 $m^2.g^{-1}$) et M100/10/0,5 (105 $m^2.g^{-1}$) avec des surfaces spécifiques exprimées en $m^2.g^{-1}$ de matériau composite MOF/polymère.

II. Cristallinité et spectre infrarouge (IR)

1.Diffractogramme des polyHIPEs

Les diffractogrammes de rayon X des matériaux sont représentés sur la Figure 64, avec en noir celui de la poudre de MIL-96(Al) comme identifié dans le chapitre II. Les diffractogrammes des polyHIPEs ont tous les mêmes allures et pics aux angles caractéristiques. Les matériaux M25/10/0,5 et M50/10/0,5 ont des pics moins intenses. En effet, les particules de MIL-96(Al) sont faiblement accessibles en raison de la quantité de MOFs dans le polyHIPE par conséquent le diffractogramme a des pics moins prononcés. Lorsque la concentration [MOFs] est à 100 mg/mL$_{H2O,}$ l'intensité des pics augmente ainsi que leur cristallinité. Aucune zone d'amorphisme prononcé n'a été identifiée sur la Figure 64, le procédé visant à transformer la poudre de MIL-96(Al) en monolithe poreux n'a donc pas d'impact significatif sur la cristallinité des MOFs.

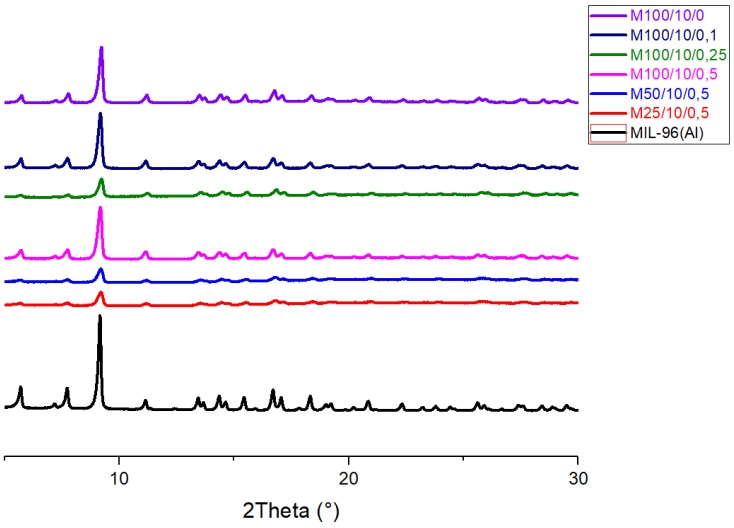


Figure 64 : Diffractogramme de la poudre de MIL-96(Al) et des polyHIPEs.

2.Spectre infrarouge

Le spectre IR du MIL-96(Al) sur la Figure 65 montre les bandes vibrationnelles dans la gamme habituelle de 1400-1600 cm^{-1} pour les fonctions carboxyliques. De fortes bandes d'absorption, situées à 1596 et 1610 cm^{-1} et entre 1458 et 1385 cm^{-1}, sont attribuées au groupe C-O lié, indiquent que le BTC est coordonné aux atomes d'aluminium. L'absence de bandes d'absorption fortes dans la zone 1710-1740 cm^{-1} confirme la déprotonation complète du BTC [174]. Les spectres des polyHIPEs et de la poudre sont identiques (Figure 65). La présence de

polymère n'altère donc pas la structure chimique du MOF. En d'autres termes, le polymère ne fait pas de liaisons chimiques (covalente ou coordinante) avec les clusters ou les ligands du MOF.

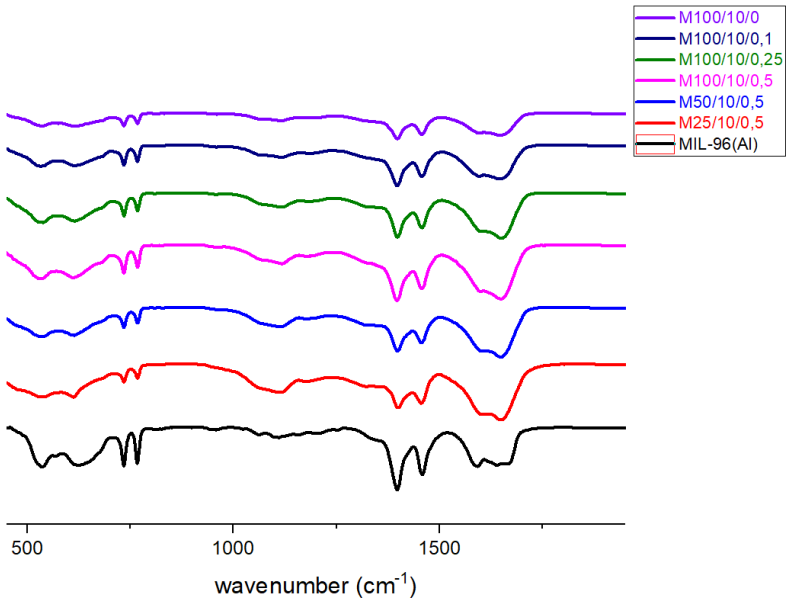


Figure 65 : Spectre IR de la poudre de MIL-96(Al) et des polyHIPEs.

III. Comportement thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre cristalline de MIL-96(Al) révèle une décomposition du MOF en 3 températures (ligne noire sur la Figure 66). Les impuretés présentes dans les pores et en surface sont éliminées à 100°C. Puis, entre 300 et 350°C, les ligands BTC faiblement coordonnés aux clusters se détériorent. A 475°C, on observe l'effondrement de la structure du MIL-96(Al) par destruction des ligands de coordination. Le résidu à 600°C est finalement un oxyde d'aluminium. Les courbes des polyHIPEs traduisent le même comportement thermique des polyHIPEs. La présence de résidus de PVA et de polymère acrylamide se confondent avec la destruction de BTC faiblement adsorbés entre 300 et 350°C, ce qui permet d'observer des pics plus intenses sur les courbes dérivées (Figure 66.b). A noter que la destruction du MIL-96(Al) est plus lente dans les monolithes en raison de la présence du mur de polymère qui lui confère une meilleure stabilité thermique.

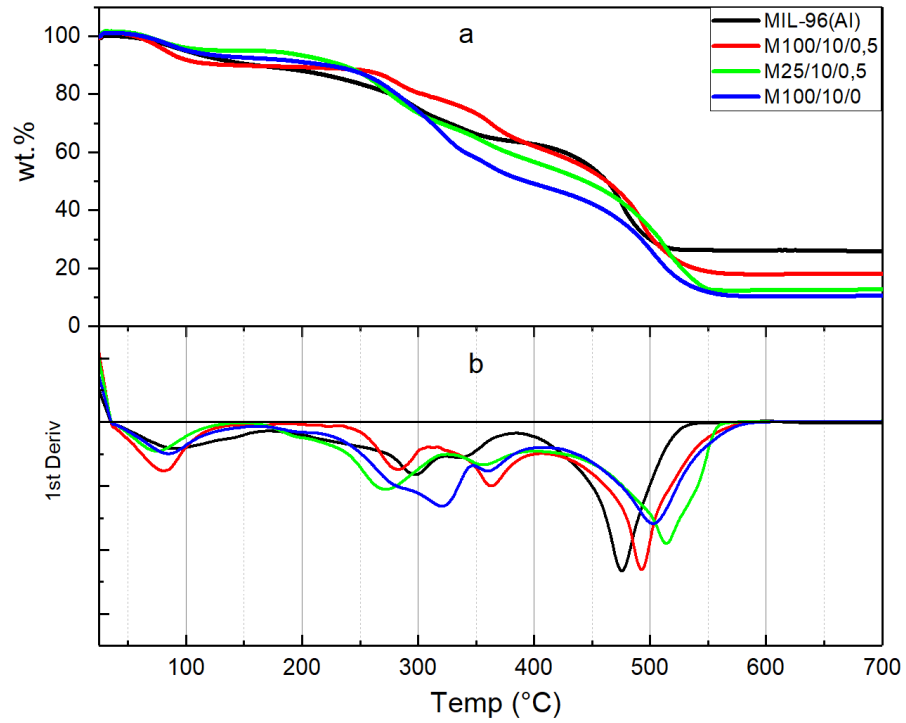


Figure 66 : a) Courbes ATG sur le MIL-96(Al) et les polyHIPEs M25/10/0,5, M100/10/0,5 et M100/10/0 ; b) Dérivées (premières) des courbes ATG indiquant les températures caractéristiques.

IV. Accessibilité des particules dans les polyHIPEs

En combinant ces résultats avec les valeurs de surface BET, la surface accessible des particules dans le monolithique modèle (optimisé) M100/10/0,5 peut être évaluée. L'analyse thermogravimétrique de la Figure 66.a présente une perte de masse totale due au MIL-96(Al) d'environ 60 wt. % (40 wt. % organique + 20 wt. % résidu d'oxyde d'Aluminium), ce qui signifie qu'une surface maximale de 393 $m^2.g^{-1}$ (au lieu de 650 $m^2.g^{-1}$) peut être obtenue si la porosité de tous les MOFs est accessible à la surface du monolithe. Cependant, la surface spécifique du matériau est de 105 $m^2.g^{-1}$. Le support polymère ne contribuant que faiblement à la surface spécifique, il est négligeable [223]. Cela signifie que certaines particules sont encastrées dans le polymère et que leur surface, ou une partie de leur surface, est inaccessible et donc perdue. Le rapport entre les surfaces réelle et théorique est donc de 105/393 = 0,26. On conclut ainsi la mise en forme des monolithes réduit la surface accessible de la poudre de 74% [224]. Le calcul est appliqué rigoureusement sur les informations obtenues des autres polyHIPEs pour justifier le choix du matériau modèle, les données sont inscrites dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Perte de surface due à la mise en forme des polyHIPEs

PolyHIPEs	Perte de surface
M100/10/0	94
M100/10/0,1	86
M100/10/0,25	87
M100/10/0,5	74
M50/10/0,5	91
M25/10/0,5	93

Les paramètres comme l'interconnectivité des pores et la charge en particules réduisent la perte de surface, si ces derniers sont optimisés. Ainsi lorsque la concentration en PVA augmente de 0 à 0,5 wt. % ou que la concentration en MOF augmente de 25 à 100 $mg.mL^{-1}$, la surface spécifique des particules accessible augmente, dans ce cas la mise en forme a un effet moins important sur la perte en surface.

La perte de surface accessible des particules de MOFs incorporées dans un monolithe est assez fréquente dans la littérature. Quelques données et leurs références sont présentées dans le Tableau 7. La perte d'accessibilité et la perte de la microporosité restent un challenge à relever dont l'objectif est d'optimiser le procédé pour que les polyHIPEs conservent les propriétés des matériaux MOFs incorporés. Les matériaux préparés dans ce travail de thèse sont assez compétitifs compte tenue des surfaces spécifiques des polyHIPEs identifiés dans la littérature (Tableau 7).

Tableau 7 : Quelques monolithes de type polyHIPE issus de la littérature ainsi que leur surface spécifique BET.

Monolithes	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**Références**
HKUST-1@polyAM avec 0,5 wt. % PVA	10	[225]
MIL-100(Fe)@poly (AM-co-NIPAM)	24 - 8	[226]
UiO-66@polyAM	154,2	[141]
Cu $(OAc)_2$@polyAM	183	[227]
Zn-MOF-74/rGO@polyAM	81,1	[228]

V. Propriétés mécaniques

L'évaluation de la résistance mécanique des monolithes a été réalisée manuellement en faisant supporter différentes charges sur un monolithe M100/10/0,5. Le monolithe est un cylindre de diamètre 1 cm et de hauteur 1 cm qui est capable de ne pas se déformer lorsqu'il supporte jusqu'à 1000 g (Figure 67). En se basant sur la littérature sur les polyHIPEs à base de polyacrylamide, le module de Young est estimé entre 1,5 – 2,5 MPa [171]. Les propriétés mécaniques sont principalement dues de la réticulation du polymère, à savoir la présence du MBAM dans la formulation de l'émulsion.

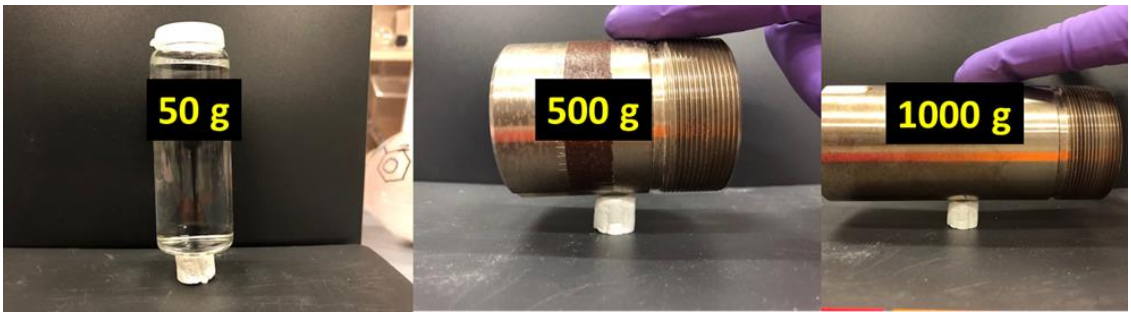


Figure 67 : Résistance mécanique d'un monolithe M100/10/0,5 (1 cm de diamètre et de longueur).

VI. Propriétés hydrodynamiques : Perte de charge

A travers ce chapitre, il a été montré que les polyHIPEs obtenus sont poreux, la présence de macropores étant une réplique du réseau de gouttelettes et la microporosité étant due à la présence des particules de MOFs en surface des pores. La présence du PVA dans la formulation améliore l'interconnectivité du réseau poreux et l'accessibilité des MOFs dans les monolithes. Le réseau est ainsi conçu de sorte à améliorer la circulation d'effluents à travers les pores. Les propriétés hydrodynamiques ont donc été investiguées pour caractériser les polyHIPEs.

1.Colonnes à base de polyHIPE et montage

La polyHIPE a été mis sous forme d'une colonne gainée (Figure 68.a) pour être insérée dans un montage avec circulation continue d'effluents (Figure 68.b). Les polyHIPEs sont dimensionnées afin d'avoir des colonnes avec un rapport L/D constant fixé à 2 (L = 2 cm et D = 1 cm). Les monolithes ont été insérés dans une gaine thermo rétractable qui, sous l'effet de la chaleur, épouse la surface latérale des polyHIPEs. Des frittés sont mis aux extrémités des

matériaux pour homogénéiser les vitesses à l'entrée de la colonne. Les polyHIPEs ont ensuite été recouverts de résine d'époxy pour rendre les colonnes étanches et rigides (Figure 68.a).

Les colonnes ont ensuite été introduites dans un montage visant à mesurer la perte de charge lors de la circulation de liquide. L'eau est généralement utilisée pour la mesure de perte de charge. Cependant, le polymère acrylamide devient spongieux au contact de l'eau. L'éthanol pur a donc été utilisé comme substituant de l'eau pour les mesures. Le montage est constitué d'une pompe et d'un débitmètre pour contrôler la circulation de l'éthanol, d'un manomètre pour afficher la pression à l'entrée de la colonne et enfin la sortie de la colonne est laissée à la pression atmosphérique.

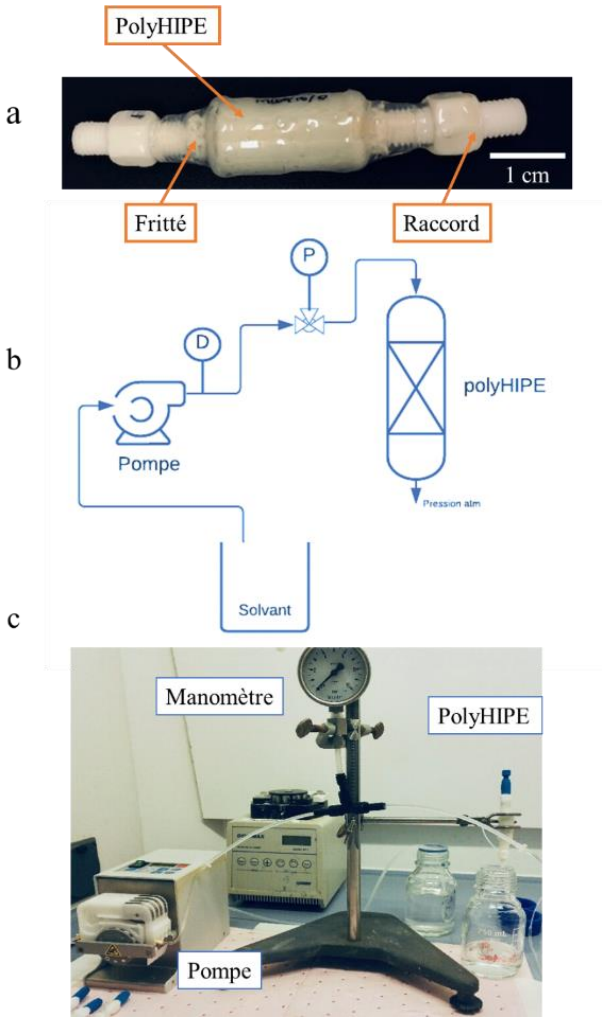


Figure 68 : a) Mise en forme de polyHIPE en colonne gainée ; b-c) Schéma et photographie du montage utilisé pour la mesure de pertes de charge.

2.Perte de charge et perméabilité

La perte de charge a été mesurée après variation du débit entrant. Le débit Q_v a été converti en vitesse de Darcy (v_d) [229], considéré comme une vitesse fictive du liquide à travers la section totale d'écoulement S comme s'il n'y avait pas de réseau poreux. I1 s'agit d'une vitesse lente dont l'expression est :

$$v_d = \frac{Q_v}{S_{colonne}} = \frac{4 \cdot Q_v}{\pi \cdot D^2} \qquad (20)$$

La perte de charge mesurée pour chaque vitesse est représentée sur la Figure 69.

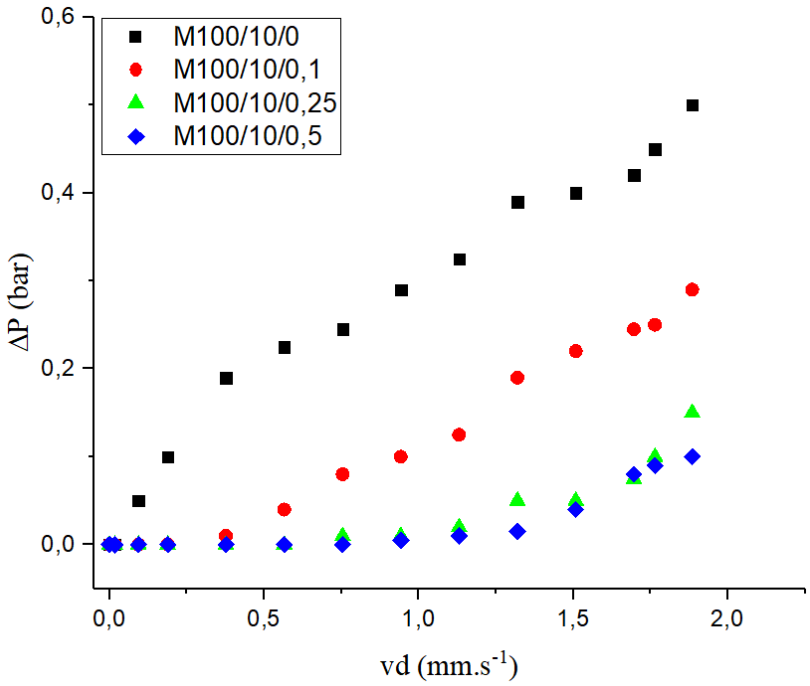


Figure 69 : Perte de charge des polyHIPEs en fonction de la vitesse de Darcy.

Le débit a été augmenté de 0 à 8,8 mL.min^{-1}. De même, la vitesse de Darcy correspondante évolue de 0 à 1,58 mm.s^{-1} et la pression augmente pour tous les matériaux testés (Figure 69). Ce comportement est généralement observé dans les matériaux poreux [230] tels que les mousses métalliques [231]. En effet, les canaux des polyHIPEs ne sont pas rectilignes et droits, la circulation du fluide est soumise à des obstacles qui sont les murs des pores et les changements de section dues à la variation des tailles de pores (déconstruction). Ces paramètres de structures ont été étudiés plus tôt dans ce chapitre, à savoir l'influence de la concentration en MIL-96(Al) et du PVA sur la porosité. Il a été montré que seul le PVA avait un impact considérable sur la taille des pores et l'interconnectivité, tandis que la concentration en MIL-

96(Al), qui elle permet une plus grande concentration en MOF en surface des pores, n'avait un impact que sur la surface spécifique. Le PVA est donc le paramètre clé pour observer les propriétés hydrodynamiques. Son influence est mise en évidence sur la Figure 69.

L'analyse des résultats permet d'observer que la pression à l'entrée du polyHIPE M100/10/0 (sans PVA) est la plus importante que celles mesurées sur le reste des matériaux préparés avec du PVA. En effet, le matériau ne possédant que très peu de fenêtres entre les pores, le fluide rencontre les murs du polymère lors de sa circulation, ce qui entraine des montées en pression. La variation de la perte de charge est proportionnelle à la vitesse de Darcy du liquide dans le M100/10/0. Elle peut être corrélée à 98% à une droite ayant pour équation $\Delta P = 4{,}57 v_d$. Cela signifie que, à débit élevé, il faut s'attendre à une pression à l'entrée importante et que l'utilisation de ce polyHIPE nécessite plus de précautions afin de ne pas engendrer des pressions trop importantes dans le système et de ne pas dégrader le monolithe.

Les courbes des matériaux à base de PVA (M100/10/0,1 ; M100/10/0,25 et M100/10/0,5) ont des allures différentes du M100/10/0. La perte de charge n'évolue pas linéairement avec la vitesse de Darcy. Pour de faibles vitesses, la perte de charges dans ces polyHIPEs est nulle ($P_{entrée}=P_{sortie}=1$ atm), ce qui traduit une circulation avec peu de contraintes. Les pores de ces matériaux sont interconnectés, ils se remplissent de liquide comme des vases communicants, de manière identique aux cellules des mousses métalliques [232]. Il n'y a donc qu'une faible rétention en liquide dans les pores. La perte de charge reste ainsi nulle jusqu'à atteindre une vitesse critique, cette vitesse étant fonction du réseau de pores. Plus les pores sont interconnectés, plus la vitesse critique est grande. Pour les polyHIPEs M100/10/0,1, M100/10/0,25 et M100/10/0,5 les vitesses critiques sont respectivement 0,37 $mm.s^{-1}$, 1,13 $mm.s^{-1}$ et 1,31 $mm.s^{-1}$. Au-delà de cette vitesse, la perte de charge évolue linéairement. Les obstacles tels que le changement de section et les murs de polymère, négligeables à faibles vitesses deviennent alors significatifs pour la perte de charge. La présence de fenêtres entre les pores entraine des montées en pression locale lors du passage du fluide dans ces zones [233]. En somme, les courbes de perte de charge pour les polyHIPEs ayant un réseau poreux interconnecté (présence de PVA) possèdent deux zones : l'une à pertes de charges négligeables et l'autre à pertes de charges proportionnelles à la vitesse. La présence de PVA a donc un impact positif sur les propriétés hydrodynamiques des polyHIPEs car la perte de charge diminue avec la quantité de PVA introduite dans la formulation du matériau.

La présence de PVA entrainant une meilleure circulation du fluide à travers les pores, la propriété en rapport avec cette observation est la perméabilité. La perméabilité d'un milieu poreux correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) sous l'effet d'une différence ou d'un gradient de pression [234]. En prenant en compte la viscosité dynamique μ et la longueur L du polyHIPE, la perméabilité k a été calculée selon la loi de Darcy[22, 23] :

$$k = \frac{v_d \cdot \mu \cdot L}{\Delta P} \qquad (21)$$

Les courbes résultantes sont représentées sur la Figure 70. La perméabilité moyenne sur l'ensemble des vitesses appliquées est croissante en partant du M100/10/0 au M100/10/0,5. Le polyHIPE M100/10/0 a une perméabilité ~ 1.10^{-12} m^2 et le M100/10/0,5 a une perméabilité autour de 10^{-11} m^2. Ces valeurs de perméabilité sont légèrement supérieures à celle retrouvées dans la littérature sur les monolithes à base de MOFs [24, 23], où k est ~10^{-14} m^2. La quantité de PVA dans la formulation a un effet bénéfique sur la perméabilité des polyHIPEs. Comme observé au niveau des pertes de charges (Figure 69), l'interconnectivité constitue un avantage pour la circulation de fluide. Ainsi, M100/10/0,5 est plus perméable que M100/10/0. Cependant l'interconnectivité des pores s'accompagne de nombreux changement de sections lors de la circulation du fluide (pores → fenêtres → pores) [19, 20], ce qui entraine une perte de charge pour des vitesses élevées et explique la décroissance de la perméabilité dans le M100/10/0,25 et M100/10/0,5 aux grandes vitesses.

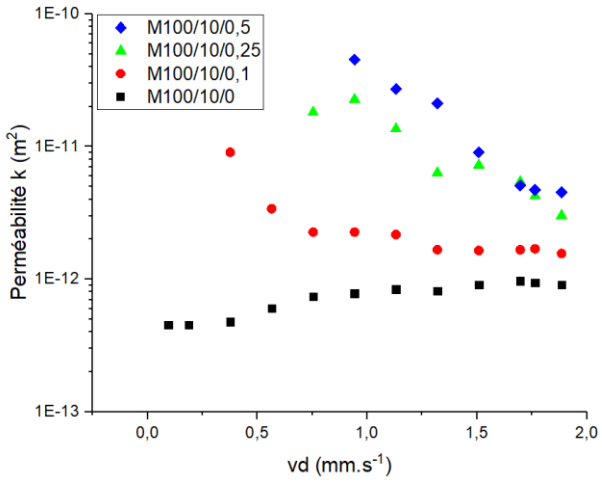


Figure 70 : Evolution de la perméabilité à l'éthanol mesurée sur des polyHIPEs.

D. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, le MIL-96(Al), MOF obtenu à partir du recyclage de déchets de batteries Li-ion, a été mis sous forme de monolithes à porosité hiérarchisée. Cette transformation s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets de batteries. La méthode utilisée pour la synthèse de monolithes est basée sur la stabilisation d'une émulsion de Pickering à phase interne élevée (HIPE) par des particules de MOFs. L'émulsion conduit à la formation du monolithe après polymérisation de la phase continue aqueuse et élimination de la phase interne organique de l'émulsion. En effet, la présence dans la phase continue de précurseurs de polymères et de PVA permet, sous l'effet de la température, une polymérisation radicalaire de cette phase, ce qui rigidifie la structure monolithique. Le réseau poreux est hiérarchiquement organisé, la microporosité est due aux particules de MOFs dans la structure et la macroporosité provient de la réplique du réseau de gouttelettes de l'émulsion. L'agent filmogène PVA est utilisé pour augmenter l'interconnectivité des pores du matériaux. L'analyse des propriétés hydrodynamiques des monolithes révèle que la présence des additifs à un impact positif sur la perméabilité aux liquides (éthanol). L'interconnectivité améliore donc la circulation des fluides dans les pores du monolithe. De plus, cela rend accessible les MOFs présents au cœur du monolithe après mise en forme et permet au matériau de conserver certaines de leurs propriétés originales. Pour conclure, cette stratégie peut être transposée à d'autres matériaux MOFs et généralisée comme moyen de façonner des matériaux à porosité hiérarchisée à base de MOFs, ce qui augmenterait leurs champs d'application. Dans le but de conserver au maximum les propriétés des MOFs, l'accessibilité des particules de MOFs dans le monolithe doit être optimisée. Une méthode originale est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 :
Contrôle des propriétés de surface des polyHIPEs par réglage de l'hydrophobicité des particules de MOFs

La préparation de monolithe poreux par émulsion de Pickering s'avère être une méthode prometteuse pour la mise en forme 3D de poudre cristalline. Les MOFs étudiés sont de taille sub-micrométrique et ont des propriétés interfaciales qui leur permettent de stabiliser des émulsions à phase interne élevée (HIPE) et assurer leur présence dans les pores lors de la polymérisation de la phase continue de l'émulsion. Cette approche, dont la mise en œuvre est relativement facile, soulève néanmoins certaines problématiques telles que la maîtrise de la charge en MOFs dans les polyHIPEs, de la structure poreuse des matériaux et de l'accessibilité des MOFs à travers le réseau de pores dans l'objet final. Des solutions ont été proposées pour la charge en MOFs et la structure poreuse des monolithes dans le chapitre précédent. En effet, la charge en MOFs conditionne les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau. Le polyHIPE ayant une forte charge en MOFs a une surface spécifique qui tend vers celle de la poudre cristalline du MOF. Les particules saturent la phase continue de l'émulsion ainsi que le mur du polymère et sont accessibles en surface, faisant augmenter la surface spécifique. La tenue mécanique étant proportionnelle à la concentration en MOFs, le monolithe compacte est plus robuste. Il existe donc un juste équilibre entre une utilisation excessive de MOFs et une tenue mécanique à prendre en compte. La seconde problématique traitée dans le chapitre IV est la porosité du polyHIPE. Le réseau poreux se doit d'être dégagé et interconnecté pour la libre circulation d'effluents dans les pores. L'agent filmogène PVA a montré son utilité lorsqu'il est inséré dans la formulation de l'émulsion template. Lorsque sa quantité augmente dans la formulation, les pores résultants sont plus petits avec une plus grande présence de fenêtres entre les pores. L'interconnectivité du réseau poreux est donc améliorée. La dernière question se pose donc sur l'accessibilité des particules de MOFs à la surface des pores des polyHIPEs. En effet, la charge en MOFs et la présence de PVA ont un impact considérable sur l'accessibilité des particules sur une échelle macroscopique. Cependant, en observant les particules individuellement, une partie de leur surface est piégée dans le mur du polymère, d'où la baisse de la microporosité sur les isothermes d'adsorption d'azote. Il s'agit de la surface des particules qui, lors de l'étape d'émulsion, a été mise en contact avec la phase aqueuse polymérique. La stratégie proposée pour augmenter l'accessibilité est de fixer la charge en MOFs et la concentration en PVA et de modifier la surface mouillée des particules en contact avec la phase aqueuse. A savoir qu'à l'interface liquide-liquide, les particules forment un angle de contact avec les phases organique et aqueuse, la valeur de cet angle définit la surface que mouillent les deux phases.

Dans ce chapitre, la mouillabilité des particules de MOFs est modifiée afin d'impacter l'angle de contact entre les phases aqueuse et organique pour obtenir des polyHIPEs possédant des particules moins encastrées dans le mur du polymère et améliorer leur accessibilité dans le monolithe final. La préparation de polyHIPE pour le MIL-96(Al) va être étendue à un autre MOF dont la mouillabilité est facilement contrôlable. Le MOF à base de zirconium UiO-66(F4) a précédemment démontré une forte capacité pour adsorber des molécules perfluorées le rendant de fait très hydrophobe [176]. Ce MOF a donc été utilisé pour stabiliser des émulsions de Pickering H/E. Les émulsions ont ensuite été polymérisées pour obtenir des matériaux polyHIPEs ayant des particules plus accessibles.

A. Méthodologie expérimentale

I. Synthèse UiO-66(F4)

La synthèse de la de UiO-66(F4) se base sur un protocole issu de la littérature [175]. Dans un ballon monocol de 250 mL équipé d'un barreau aimanté ont été introduits 5,09 g de la source métallique Zr $(NO_3)_4$. 89 mL d'eau distillée et 60 mL d'acide acétique sont ensuite ajoutés dans le ballon. Enfin, 3,57 g du ligand TFBDC (acide2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-benzenedicarboxylique) sont pesés et introduits dans la solution précédente, qui a été mise à chauffer à reflux (120°C) avec un réfrigérant et sous agitation pendant 24 h. Le mélange obtenu est une solution colloïdale qui a ensuite été récupérée dans des tubes et passée à la centrifugeuse. Le résultat obtenu est une poudre solide dans le fond du tube et le surnageant contenant les impuretés. La poudre a été séparée et lavée plusieurs fois avec différents solvants (deux fois au DMF, une fois à l'éthanol et à l'éther diéthylique) pour éliminer les impuretés potentielles pouvant être dues à l'acide acétique, aux molécules du ligand n'ayant pas réagi ou aux groupements nitrates (venant du sel de zirconium). La poudre lavée a été séchée à l'étuve à 90°C pendant 12 h puis relavée à l'eau avant d'être placée à 40°C pendant 48 h. Le rendement par rapport à la masse de métal zirconium introduit est estimé à 70%.

II. Adsorption de molécules perfluorées par les particules UiO-66(F4)

L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) est la molécule perfluorée qui a été utilisée pour le traitement post-synthétique des MOFs. En effet, l'UiO-66(F4) montre dans la littérature des capacités maximales d'adsorption de PFOA importantes (470 $mg.g^{-1}$) [176]. Le traitement a été réalisé avec un rapport masse de solide sur volume de solvant constant, $\frac{m_{MOFs}}{V_{DMF}} = 50$. Dans chaque batch, 250 mg de UiO-66(F4) ont été mis en contact avec un volume total de DMF à 5 mL. Une quantité différente en PFOA a été introduite dans chaque batch d'adsorption permettant ainsi d'avoir une gamme de MOFs plus ou moins hydrophobes. La quantité de PFOA de chaque batch est un rapport de masse de PFOA en mg sur 1 g de MOF introduit. Pour un batch donné X ($X\ mg_{PFOA}.g_{MOF}^{-1}$), la concentration réelle en PFOA est : $[PFOA]_X = \frac{0,25X}{5.10^{-3}} = 50X$ ppm. La valeur X du batch a été variée entre 7,5 $mg.g^{-1}$ et 100 $mg.g^{-1}$ (voir Tableau 8). Afin d'obtenir de telles concentrations, une solution mère de PFOA a été préparée pour réaliser des dilutions successives. La concentration de la solution mère est fixée à $[PFOA]_{mère}$ = 1000 ppm (ou $mg.L^{-1}$) dans du DMF . Les batchs après préparation ont été mis sous agitation durant 24 h puis le surnageant et le solide ont été séparés par centrifugation. Le surnageant est utilisée pour quantifier l'adsorption des molécules perfluorées et le solide est séché sous vide à 120°C.

Tableau 8 : Gamme et concentration en PFOA

Gamme (mg/g)	7,5	15	38,8	46,7	75	100
[PFOA] (ppm)	375	750	1940	2335	3750	5000

III. Formulation d'émulsions de Pickering stabilisées PFOA@UiO-66(F4)

Pour réaliser les émulsions, le protocole présenté dans le chapitre III a été utilisé pour préparer une émulsion de type M100/10/0,5 ou [MOFs] = 100 $mg.mL^{-1}$ dans H_2O, [AM] = 10 wt. % par rapport à H_2O et [PVA] = 0,5 wt. % par rapport à H_2O. 250 mg de MOFs ayant adsorbés du PFOA ont été pesés et transvasés dans un récipient auxquels ont été ajoutés 250 mg d'acrylamide et 12,5 mg de NN'-méthylène-bis-acrylamide et de potassium persulfate. 2,01 mL d'eau et 0,49 mL d'une solution de PVA à 100 $mg.mL^{-1}$ sont introduits dans le flacon pour former la phase aqueuse polymérique. Sous agitation à 15000 rpm (Ultraturax), 7,5 mL de paraffine (phase organique) ont été insérés pour obtenir un volume total d'émulsion de 10 mL avec un ratio volumique en huile à 0,75.

IV. Préparation des polyHIPEs à base PFOA@UiO-66(F4)

Les émulsions de Pickering stabilisées par les particules PFOA@UiO-66(F4) sont ensuite polymérisées à 80 °C pendant 24 heures. Les polyHIPEs sont lavés à l'aide d'un Soxhlet à l'éthanol pur pendant 48 heures et séchés sous vide à 100 °C pendant 8 heures.

Les caractérisations réalisées sur les polyHIPEs sont pour la plupart déjà décrites dans le chap.2 à savoir la diffraction des rayons X, les isothermes d'adsorption et désorption d'azote et l'analyse thermogravimétrique.

B. MOFs à base de zirconium : UiO-66(F4)

L'UiO-66(F4) est un MOF dont la structure est homologue à celle de l'UiO-66. Bien que l'UiO-66 soit largement étudié pour sa surface spécifique et ses différentes applications [34,237,238], la structure de l'UiO-66(F4) est récente et les premières publications en relation avec ce MOF sont datées entre 2018-2020 [1, 6]. Dû à la particularité du ligand utilisé (constitué de 4 groupement électroattracteurs fort), la voie solvothermale classique ne fonctionne pas pour former le matériau et une nouvelle approche hydrothermale a été proposée. Les applications de ce nouveau matériau sont multiples mais pour la plupart axées sur la dépollution de gaz et liquide, à savoir le stockage de CO_2 [240], le traitement de perfluorés [176] et composés BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylènes) [175] en phase aqueuse. A noter que l'UiO-66(F4) peut également être synthétisé avec d'autres métaux de coordination c'est le cas de Ce-UiO-66(F4), un MOF isostructurale à base de cérium [240].

I. Structure de l'UiO-66(F4)

La maille cristalline de l'UiO-66(F4) est un cluster métallique octaédrique à six centres, dans lequel des cations à huit coordinations sont reliés par des liaisons carboxylates. Les faces de chaque octaèdre Zr_6 sont composées de huit ponts μ_3-O, dont quatre sont protonés pour tenir compte de l'équilibre des charges (Figure 71.a). Des ligands TFBDC relient ces unités de sorte à ce que les clusters adoptent un arrangement de type cubique à faces centrées (cfc) (Figure 71.b). Chaque cluster est relié à 12 clusters voisins par les ligands TFBDC [241]. L'unité secondaire de construction (SBU) obtenue en fin de synthèse est de formule $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CO_2)_{12}$ avec un noyau de type Zr_6O_8.

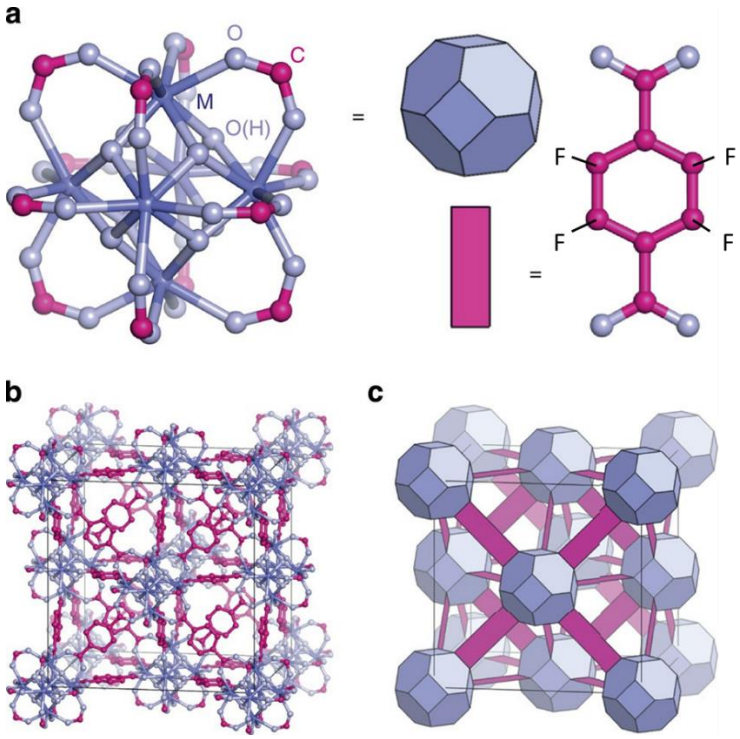


Figure 71 : (a) Cluster métallique UiO-66(F4), (b) Topologie cfc dans laquelle chaque cluster est relié à 12 clusters voisins, (c) Représentation polyédrique simplifiée de la même structure de réseau *[241]*.

La structure de l'UiO-66(F4) présente deux types de cages identiques à la structure de l'UiO-66 mais les dimensions de ces cages sont réduites. Les cavités sont de forme tétraédrique et octaédrique de diamètres respectifs 3,6 et 6 Å [242]. Ces cages sont accessibles aux espèces invitées, mais elles sont initialement remplies de molécules de solvant, échangeables avec le milieu.

II. Mécanisme de formation de l'UiO-66(F4)

Les particules d'UiO-66 sont synthétisées en faisant réagir le TFBDC avec une source de zirconium et de l'acide acétique dans l'eau à reflux. La synthèse est réalisée en condition hydrothermale modulée [243] plutôt qu'en solvothermale, compte tenu de la difficulté de synthèse dans le DMF due au pKa des fonctions acides [244]. L'ajout d'acide acétique vise à minimiser la formation d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques et à maintenir une concentration suffisante de complexes métalliques nécessaires à la cristallisation du MOF [245]. L'acide acétique solubilise le nitrate de zirconium et agit comme un modulateur similaire à l'acide benzoïque dans la croissance de monocristaux d'un MOF à base de Zr [11, 14].

Au contact de l'eau dans le milieu acidifié, le Zr(IV) complexé peut former le tétramère de zirconium $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ qui est un dérivé caractéristique de l'oxynitrate de zirconium. La première étape du mécanisme correspond à la liaison entre le ligand téréphtalate et le tétramère de zirconium pour former un composé chelaté (Figure 72.a-b). Les groupes carboxylates d'autres ligands TFBDC se lient également aux atomes de zirconium présents dans le milieu. La combinaison de deux composés chelatés forme un pont hydroxo à deux atomes de zirconium (Figure 72.c). Enfin, la dernière étape correspond à la combinaison entre les produits des réactions (composés chelatés + composés à pont hydroxo) jusqu'à obtention de la maille unitaire (Figure 72d) [247].

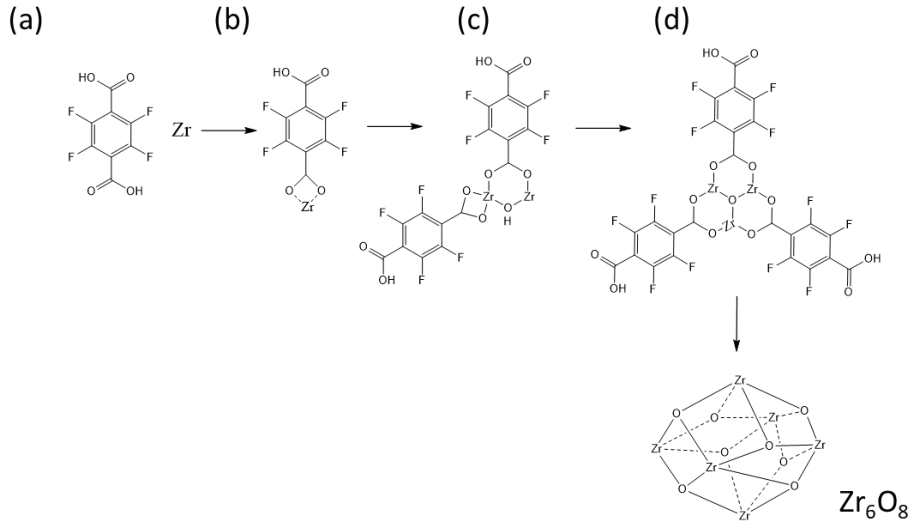


Figure 72 : Mécanisme proposé pour la formation de l'UiO-66(F4), inspiré du mécanisme d'UiO-66 *[247]*.

III. Caractérisation des particules d'UiO-66(F4)

1.Diffraction des rayons X

Les résultats DRX de l'UiO-66(F4) montre une cristallinité présente dans les matériaux. Le diffractogramme de l'UiO-66(F4) sur la Figure 73 met en évidence des pics caractéristiques aux valeurs d'angle 2θ = 7,37°, 8,57° et 25,72° qui sont identifiés sur le diffractogramme simulé de l'UiO-66 [248]. Cependant, l'émergence de plusieurs nouveaux pics aux angles 7,6°, 8,7° et 12° indique que l'UiO-66(F4) a subi un changement de phase [242]. Cette affirmation est soutenue par l'observation de la morphologie des particules aux images MEB.

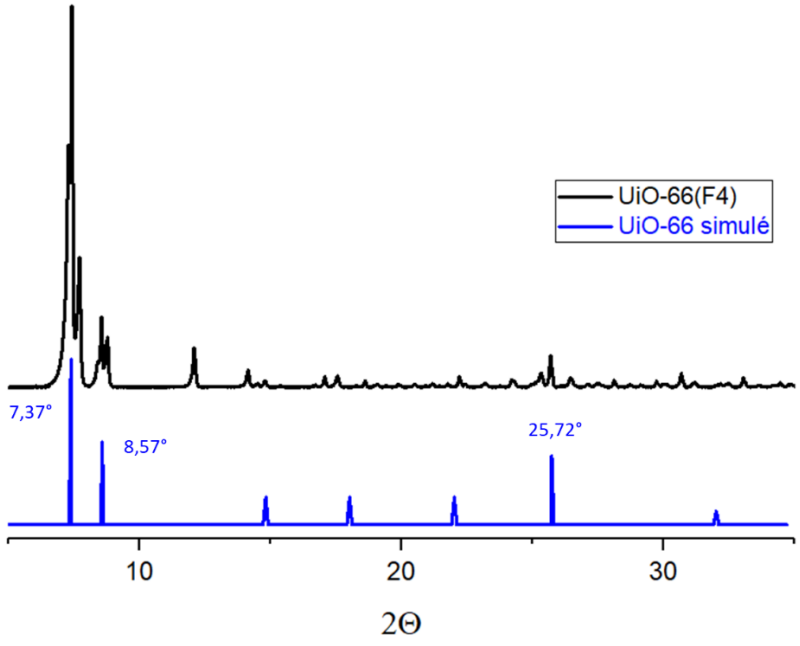


Figure 73 : Diffractogramme de la poudre d'UiO-66(F4) après synthèse.

2.Morphologie et surface des particules d'UiO-66(F4)

Les particules observées après synthèse sont arrondies, de forme presque sphérique (Figure 74), contrairement aux particules d'UiO-66 qui, lorsqu'il y'a un modulateur dans la synthèse, ont une morphologie qui tend vers des particules à facettes octaédriques [17, 18]. La taille des particules d'UiO-66(F4) varie entre 150 et 500 nm avec une valeur centrée autour de 250 nm.

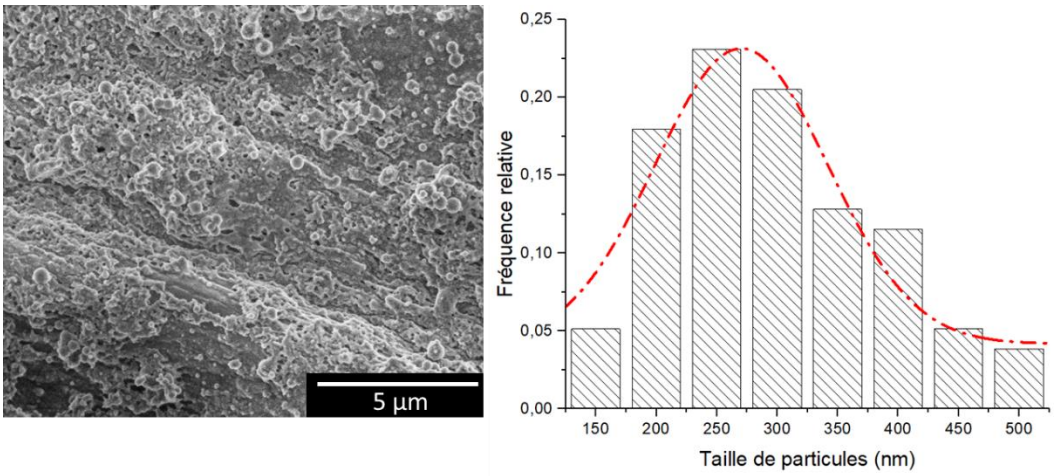


Figure 74 : Image MEB des particules d'UiO-66(F4) et distribution de taille des particules.

Les particules d'UiO-66(F4) sont de petites tailles et microporeuses. En effet sur la Figure 75, il y a une adsorption d'azote d'environ 120 $cm^3.g^{-1}$ aux petites pression relatives (P/P_0 < 0,125) qui représente la zone de remplissage des micropores. La surface spécifique calculée selon la méthode BET donne une surface d'environ 570 $m^2.g^{-1}$.

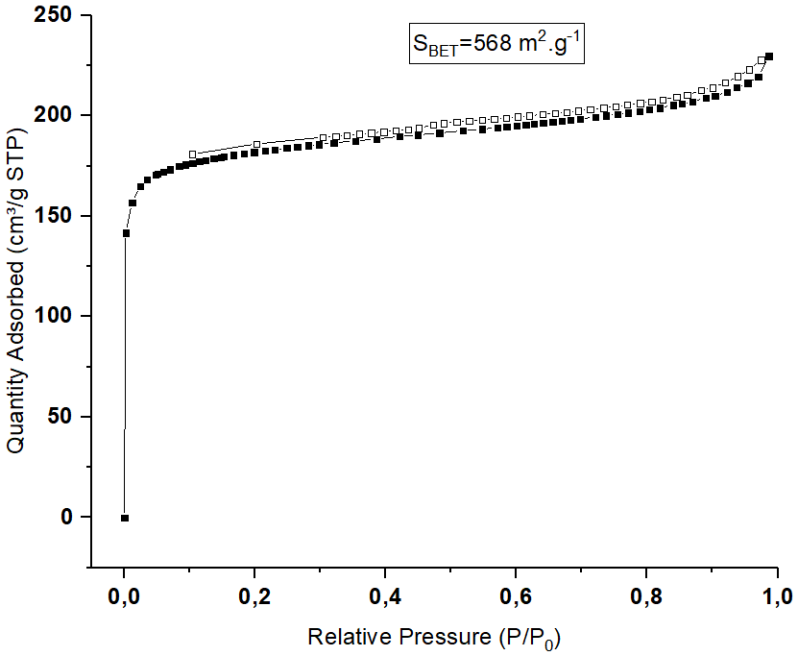


Figure 75 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote de la poudre d'UiO-66(F4).

IV. Caractérisations des particules d'UiO-66(F4) en solution

1.Potentiel zêta

La présence de particules d'UiO-66(F4) en suspension fait baisser la valeur du pH. Le potentiel zêta des particules a été mesuré sur plusieurs solutions colloïdales à différentes concentrations en MOFs. Les résultats sont reportés sur la Figure 76. Les particules sont chargées positivement avec un potentiel zêta de + 32,9 mV lorsque le pH est inférieur à 4.

Les solutions préparées pour l'étude de l'hydrophobicité sont concentrées à 100 $mg.mL^{-1}$ en MOFs qui correspond à des valeurs de pH acide (pH<4). Le potentiel zêta des particules d'UiO-66(F4) est supérieure à celui des particules de MIL-96(Al) (+25 mV) pour les mêmes valeurs de pH. Par conséquent, on peut affirmer que les solutions colloïdales contenant de l'UiO-66(F4) sont plus stables à l'agrégation que celles contenant MIL-96(Al) [192].

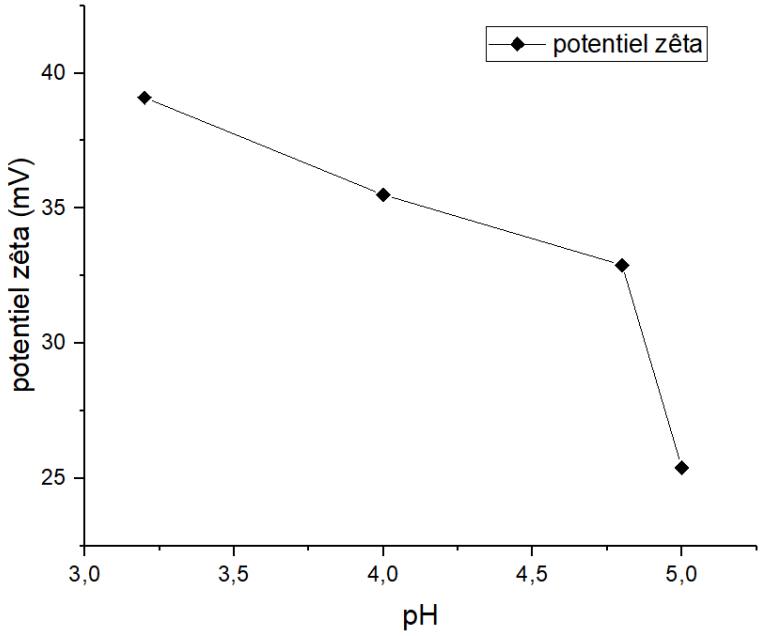


Figure 76 : Potentiel zêta des particules d'UiO-66(F4) en suspension.

2.Tension interfaciale

La tension interfaciale diminue de 41 $mN.m^{-1}$ à 31 $mN.m^{-1}$ dans les premières minutes lorsqu'une goutte d'huile est générée dans une solution colloïdale d'UiO-66(F4), puis la tension interfaciale baisse plus progressivement jusqu'à 27 $mN.m^{-1}$ (Figure 77). L'adsorption des particules d'UiO-66(F4) est ainsi plus rapide que celle des particules de MIL-96(Al). La forme et la taille des particules a une influence sur le procédé d'adsorption à l'interface huile/eau [122,144]. Ces particules sont donc susceptibles de pouvoir stabiliser efficacement une émulsion de Pickering.

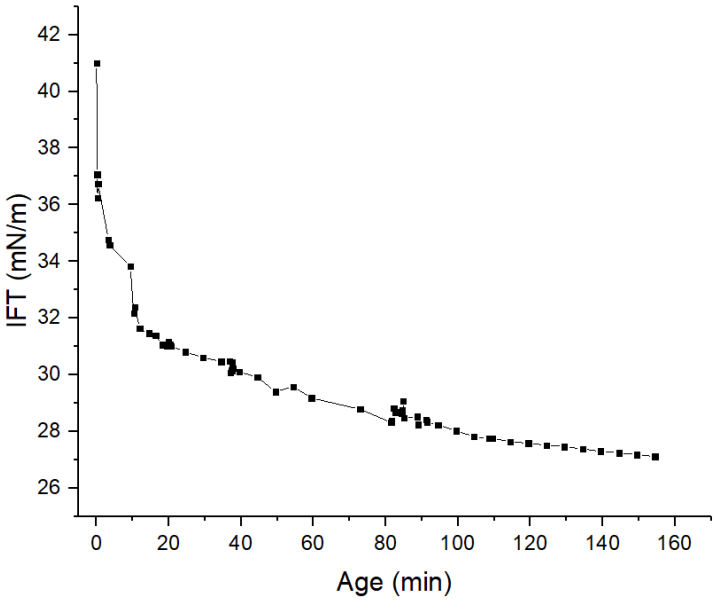


Figure 77 : Mesure de la tension interfaciale entre la paraffine et l'eau en présence de UiO-66(F4).

3.Energie d'adsorption des particules à l'interface

L'objectif de ce chapitre est le contrôle de la particule stabilisante à l'interface. La position de la particule dans l'émulsion de Pickering est déterminée par l'angle de contact. En fonction de l'angle de contact, les particules sont plus ou moins fortement adsorbées à l'interface. Les informations déjà obtenues sur les particules d'UiO-66(F4) permettent d'évaluer l'énergie d'adsorption. La tension interfaciale entre la paraffine et l'eau a été prise à t = 0 min et vaut $\gamma = 41$ mN.m^{-1} (Figure 77). De plus, on peut raisonnablement considérer les particules d'UiO-66(F4) comme sphériques de diamètre moyen D = 275 nm (Figure 74). Les particules sont supposées toutes adsorbées à l'interface, avec un potentiel zêta suffisamment élevé pour que les forces de répulsion empêchent ou limitent l'agrégation des particules dans la phase continue (Figure 76). L'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction de l'angle de contact est représentée sur la Figure 78. Elle a été déterminée à partir de l'équation 5 du chapitre 1.

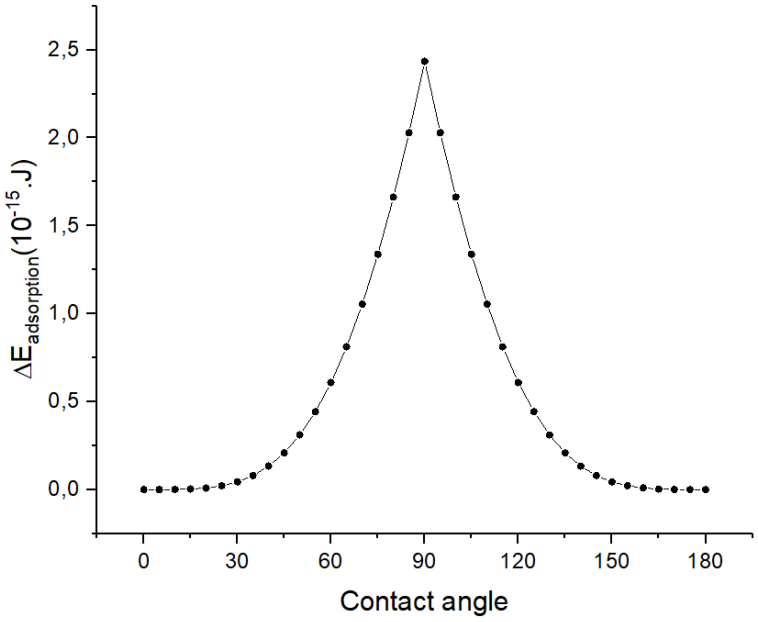


Figure 78 : Evolution de l'énergie d'adsorption des particules d'UiO-66(F4) en fonction de l'angle de contact.

La courbe a une forme de gaussienne qui passe à un maximum (ΔE_{ads}=2,4 10^{-15}J) lorsque l'angle de contact est à 90°. Cette évolution est décrite dans le chap. 1.C.I.3 et elle est commune aux émulsions de Pickering. Lorsque l'angle de contact est aigu (< 90°), l'émulsion est de type H/E tandis qu'à angle de contact obtus, l'émulsion est de type E/H. La préparation d'une émulsion de Pickering suivant la formulation décrite dans le chap. 4.A.II conduit à un gel de paraffine-dans-eau. En se référant à la Figure 78, l'angle de contact des particules dans ces émulsions est inférieur à 90°. Il est donc nécessaire de rendre les particules plus hydrophobes pour observer cet angle évoluer de la zone gauche vers la droite avec des angles supérieurs à 90°. Un traitement de la poudre UiO-66(F4) pour la rendre plus hydrophobe a donc été réalisé en ce sens.

C. Hydrophobicité contrôlée des particules : PFOA@UiO-66(F4)

Des molécules de PFOA ont été utilisées pour rendre les particules d'UiO-66(F4) plus hydrophobes. Différentes quantités de PFOA ont été mises en contact avec une masse constante de particules, les résultats ont été suivis par analyse RMN ^{19}F. L'hydrophobicité des particules a ensuite été évaluée avant de les utiliser pour formuler des émulsions.

I. Adsorption des molécules de PFOA

1. Isotherme d'adsorption

La Figure 79 montre la concentration en PFOA mesuré dans chaque batch après l'étape d'adsorption. Pour l'ensemble de la gamme préparée, les particules d'UiO-66(F4) ont adsorbé des molécules de PFOA, car la concentration résiduelle est nulle pour les gammes inférieures à 100 $mg.g^{-1}$(Figure 79). Pour la dernière gamme, la concentration résiduelle est égale à 570 $mg.L^{-1}$. Sachant que la concentration initiale en PFOA dans ce dernier est 5000 $mg.L^{-1}$, la quantité de PFOA correspondant à la différence a donc été adsorbée par l'UiO-66(F4).

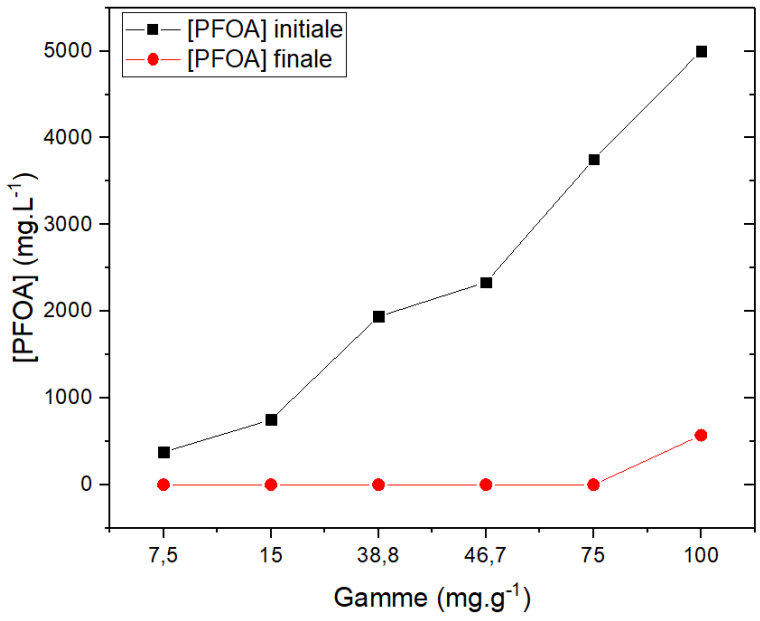


Figure 79 : Evolution de la concentration de PFOA résiduelle après adsorption par des particules de UiO-66(F4), l'unité de chaque gamme est en $mg_{PFOA}.g^{-1}_{MOF.}$

La sorption de PFOA augmente avec la concentration initiale des solutions (Figure 80). En tout rigueur la Figure 80 ne pourrait être considérée comme une isotherme complète de sorption du PFOA en raison du manque de données sur les points à l'équilibre. Cependant les

données expérimentales ont été ajustées en utilisant le modèle de Langmuir : $Q = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$ pour estimer la capacité des matériaux. Dans le modèle Q représente la capacité de sorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$), Q_{max} est la capacité de sorption à saturation ($mg.g^{-1}$), C_e la concentration de PFOA à l'équilibre ($mg.L^{-1}$) et K_L est une constante liée à l'affinité de liaison ($L.mg^{-1}$). Ce modèle suppose que le processus d'adsorption s'opère sur une surface homogène par dépôt de monocouche et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de PFOA adsorbées. Le capacité maximale de sorption est 91 $mg.g^{-1}$, cette valeur est plus faible que celle trouvée dans la littérature (Q_{max}= 470 $mg.g^{-1}$) [176] pour diverses raisons, la morphologie et la surface des particules sont différentes ce qui impacte l'adsorption.

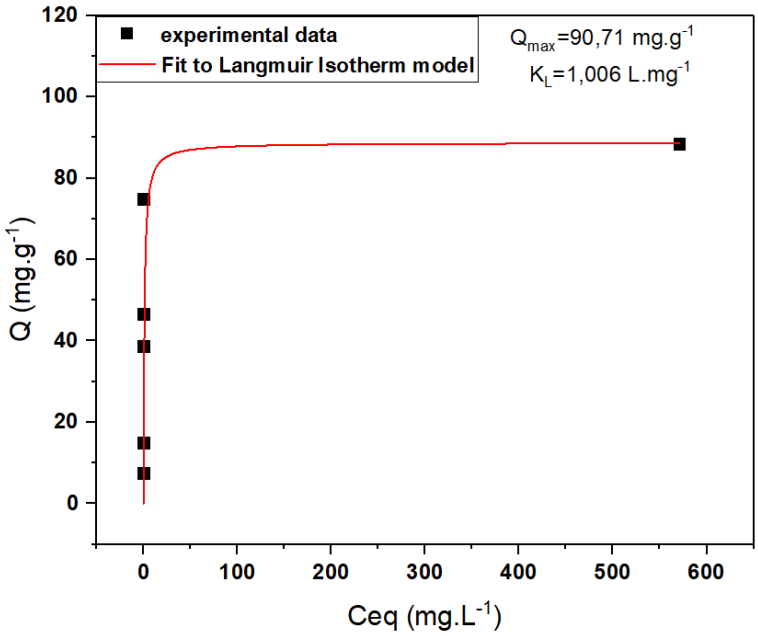


Figure 80 : Isotherme de sorption du PFOA par l'UiO-66(F4), ajustée par le modèle de Langmuir.

2.Mécanisme d'adsorption des molécules de PFOA

L'adsorption du PFOA est piloté par plusieurs interactions qui s'opèrent à des échelles différentes :

- Interactions hydrophobe-hydrophobe
- Interactions électrostatiques
- Adsorption sur les sites métalliques de coordination insaturés

Les interactions hydrophobes existent entre molécules ou groupements qui ont très peu d'affinité pour le solvant dans lequel elles sont dissoutes (eau). Les groupements vont se positionner de manière à présenter la plus faible surface de contact avec l'eau. La molécule perfluorée de PFOA, qui est partiellement hydrophobe, se rapproche de l'UiO-66(F4) qui possède également des groupements hydrophobes fluorés. Ces groupements vont donc s'attirer mutuellement par des forces de type van der Walls (Figure 81.a). Dans la littérature, cet effet a été mis en évidence par l'adsorption du perfluorooctanol par l'UiO-66 et l'UiO-66(F4) [176]. Le perfluorooctanol ne possède pas de groupe fonctionnel de coordination puissant comme le groupe carboxylate, son adsorption est pilotée uniquement par la présence des atomes de fluor. Les isothermes de sorption ont montré une sorption élevée de 350 $mg.g^{-1}$ pour l'UiO-66(F4) et 250 $mg.g^{-1}$ pour l'UiO-66 indiquant que la sorption principale est due aux interactions hydrophobes fluor-fluor [176].

Les interactions électrostatiques s'opèrent seulement s'il y a présence d'eau dans le milieu. En effet, le pKa du PFOA déterminé par Goss et al. est -0,5 [251], ce qui signifie que le PFOA existe sous une forme principalement déprotonée pour des pH compris entre 4 et 7, les particules quant à elles, pour ces mêmes valeurs de pH, sont chargées positivement (Figure 76). Cette interaction comme décrite sur la (Figure 81.b) est la moins susceptible de s'opérer dans la mesure où l'adsorption est réalisée dans un solvant organique (DMF).

Les défauts de fabrication dans les MOFs grâce à la synthèse modulée sont un moyen pour favoriser l'adsorption de groupe carboxylate. Cette approche a été utilisée pour générer de matériaux présentant une surface spécifique plus élevée et un plus grand nombre de sites Zr^{4+} insaturés par coordination (CUS) [50]. Les modulateurs favorisent la formation de défauts par le biais de mauvaises connexions ou de déplacement des ligands [252,253]. La fonction carboxylate du PFOA peut donc s'adsorber sur les nœuds de coordination (Figure 81.c).

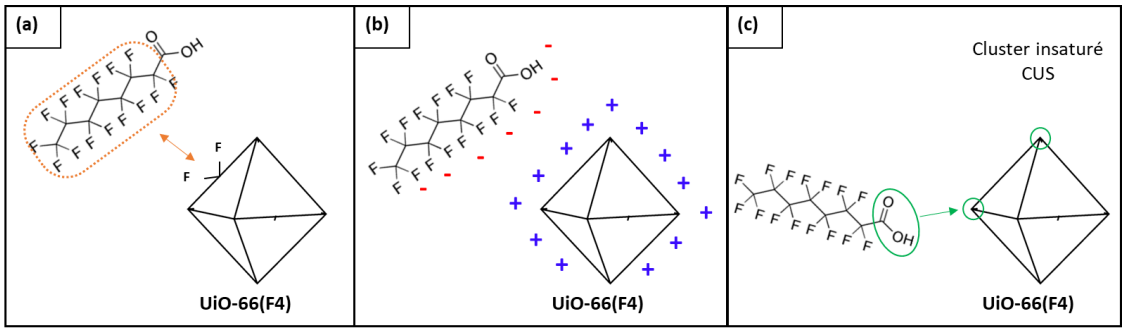


Figure 81 : Mécanismes d'adsorption des molécules de PFOA par UiO-66(F4) : a) interactions hydrophobes (fluor-fluor), b) interactions électrostatiques, c) adsorption sur les nœuds de coordination insaturés.

II. Propriétés des particules PFOA@UiO-66(F4)

1.Cristallinité des particules

Les données d'analyse fournies par le diffractomètre de rayons X permettent de tracer les diffractogrammes de la Figure 82. Les diffractogrammes sont superposés pour avoir une vision globale des résultats. Ainsi, les matériaux analysés présentent des pics caractéristiques aux mêmes valeurs d'angle. Par exemple, le pic à 2Θ = 7,4° se retrouve sur l'intégralité des diffractogrammes sauf le matériau PFOA@UiO-66(F4) 46,7 pour lequel il y'a un amorphisme observé. Après l'adsorption du PFOA, les phases de l'UiO-66(F4) évoluent vers des diffractogrammes classiques des MOFs UiO-66 [252,253]. Par conséquent les pics dédoublés de UiO-66(F4) disparaissent (Figure 82). Cela permet d'attester que le traitement au PFOA qui sert à modifier l'hydrophobicité des particules de MOFs ne les rendent pas totalement amorphes.

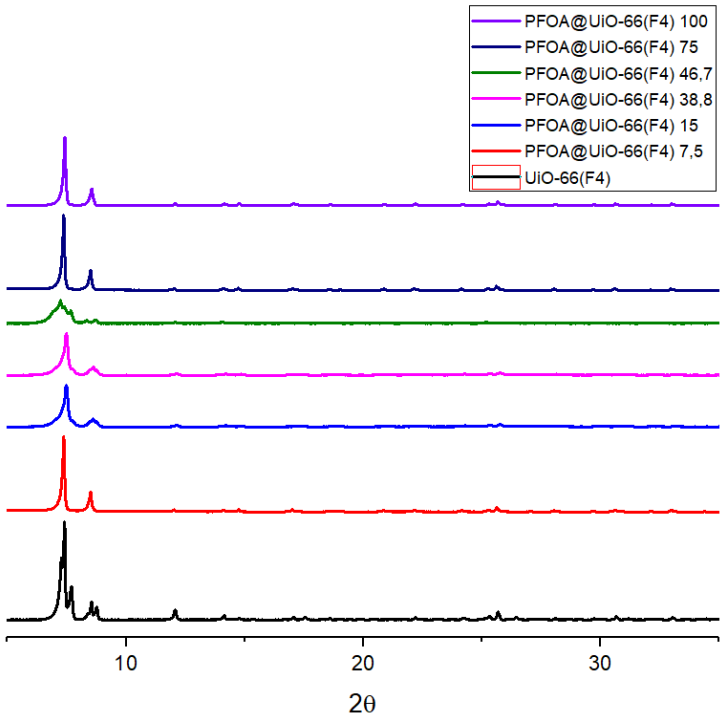


Figure 82 : Diffractogrammes des poudres de PFOA@UiO-66(F4).

2.Porosité et surface spécifique

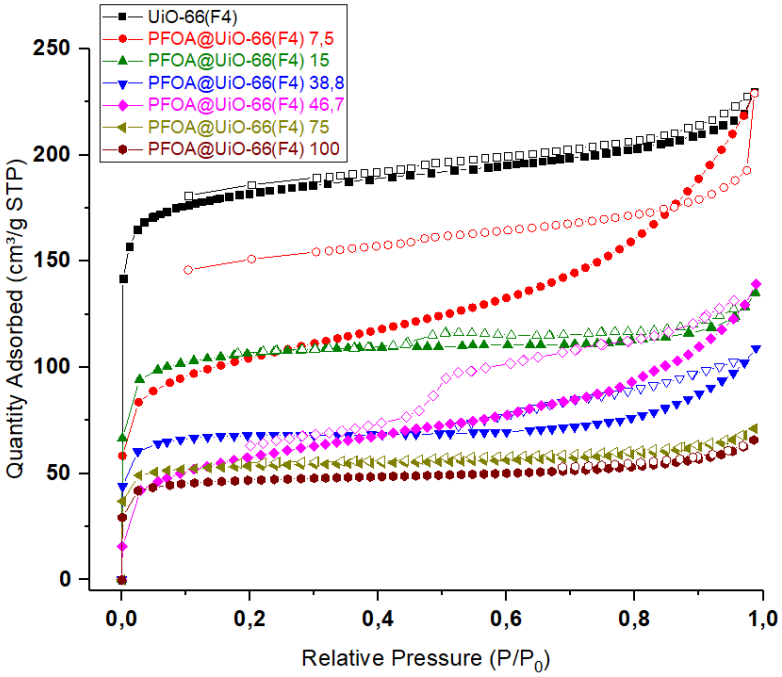


Figure 83 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur les particules PFOA@UiO-66(F4).

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur les poudres de MOFs sont représentés sur la Figure 83. L'aspect de ces isothermes permet de les associer au type II. En effet, aux petites pressions relatives, la quantité d'azote adsorbée est rapide et la pente est raide, ce qui signifie que les particules sont microporeuses comme l'UiO-66(F4). La microporosité est fonction de la quantité de PFOA préalablement adsorbée sur les particules. Ainsi, la microporosité diminue avec une augmentation des PFOA adsorbés par les particules. La surface spécifique de chaque matériau a été calculée suivant l'applicabilité de la théorie BET aux MOFs (décrite au chapitre précèdent). Les surfaces calculées sont tracées sur la Figure 84 en fonction de la concentration en PFOA adsorbés.

La surface spécifique diminue avec l'augmentation de la quantité de PFOA comme la microporosité. En effet, la surface BET passe de 568 $m^2.g^{-1}$ pour UiO-66(F4) à 170 $m^2.g^{-1}$ pour le PFOA@UiO-66(F4) 100. Les molécules de PFOA occupent la surface libre des particules, ce qui diminue la surface accessible à l'azote.

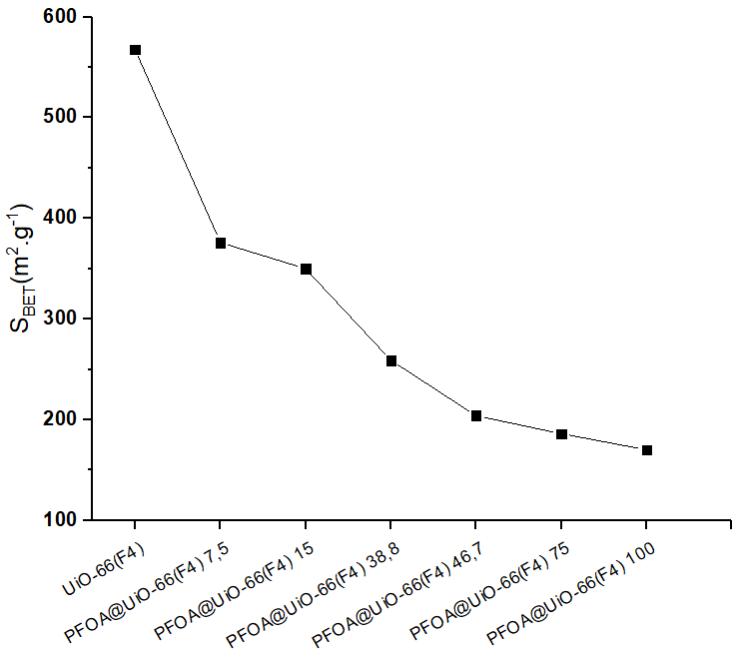


Figure 84 : Evolution de la surface spécifique (BET) sur les matériaux PFOA@UiO-66(F4).

3.Dégradation thermique

Les analyses thermogravimétriques, ou le suivi de la perte en masse des particules en fonction de la température, sont présentés sur la Figure 85. Ces derniers sont sensiblement identiques, comme le montre leur superposition, et présentent un profil de température avec une

dégradation lente des MOFs. Pour des températures inférieures à 100°C, les particules sont stables. A partir de 100°C, une pente descendante est observable, correspondant à la déshydratation du MOF (100°C étant la température d'ébullition de l'eau). Le second palier est plutôt assimilable à une inflexion aux environs de 200°C, correspondant donc au MOF déshydraté qui perd à la fois le PFOA et les molécules de ligands TFBDC faiblement adsorbées. Ces molécules ont des points d'ébullition proches, ce qui entraîne une importante perte de masse (entre 200°C et 370°C). La dernière inflexion correspond donc au MOF dépourvu de DMF et de PFOA, qui subit une très grosse perte de masse (perte de tous les ligands de TFBDC) sur un faible intervalle de température. L'élément finalement obtenu au-delà de 600°C est l'oxyde de zirconium ZrO_2. Le MOF UiO-66-F4 est en général relativement stable comparé à d'autres, notamment ceux dont le métal n'est ni du Zr ni du Ti [254]. Cette stabilité est en effet expliquée par le fait que ce matériau est composé de clusters de Zr relie entre eux par un grand nombre de ligands pontant. La multiplication de ces liaisons faibles de coordination permette d'avoir au final une très forte stabilité thermique.

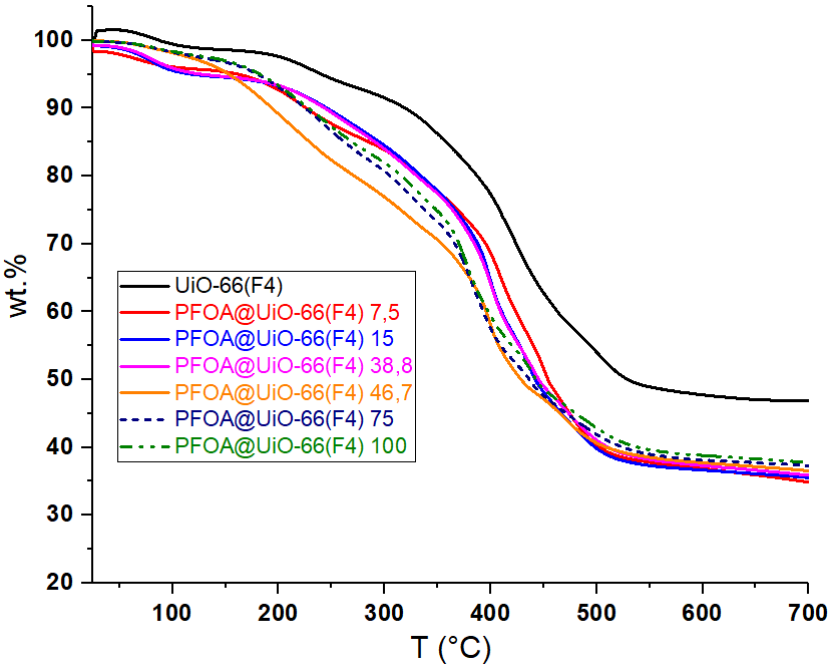


Figure 85 : Courbes ATG des matériaux PFOA@UiO-66(F4).

III. Hydrophobicité des particules PFOA@UiO-66(F4)

Pour étudier la mouillabilité des particules de PFOA@UiO-66(F4), des pastilles de MOFs ont été préparées. Les mesures des angles de contact entre les pastilles et une goutte d'eau ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 86. Les différentes concentrations en PFOA adsorbées ont un effet sur l'hydrophobicité des particules. L'angle de contact de l'UiO-66(F4) est de 60°, le MOF est moins hydrophile que sa structure initiale UiO-66. En effet, la mouillabilité de la surface des pastilles d'UiO-66 a également été analysée : la particule est hautement hydrophile a un angle de contact avec l'eau de 32° [27, 28]. Cette différence est attribuée aux ligands TFBDC présents dans la structure de l'UiO-66(F4). Les atomes de fluor sur les ligands ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau, ce qui diminue la mouillabilité de l'UiO-66(F4) par rapport à celle de l'UiO-66. L'effet hydrophobe provient donc de la présence d'atomes de fluor sur la structure. Sur la Figure 86, il y'a une forte montée de l'angle de contact puis une stabilisation à partir de 46,7 $mg.g^{-1}$.

L'adsorption des molécules perfluorées accentue l'effet hydrophobe et l'angle de contact augmente. Les particules PFOA@UiO-66(F4) 15 forment un angle de contact à 95°. A partir de cette valeur d'angle, l'eau s'étale plus difficilement sur la pastille et les particules sont considérées comme hydrophobes (Figure 86). Lorsque la quantité en PFOA atteint 100, l'angle de contact à l'eau est à 110°.

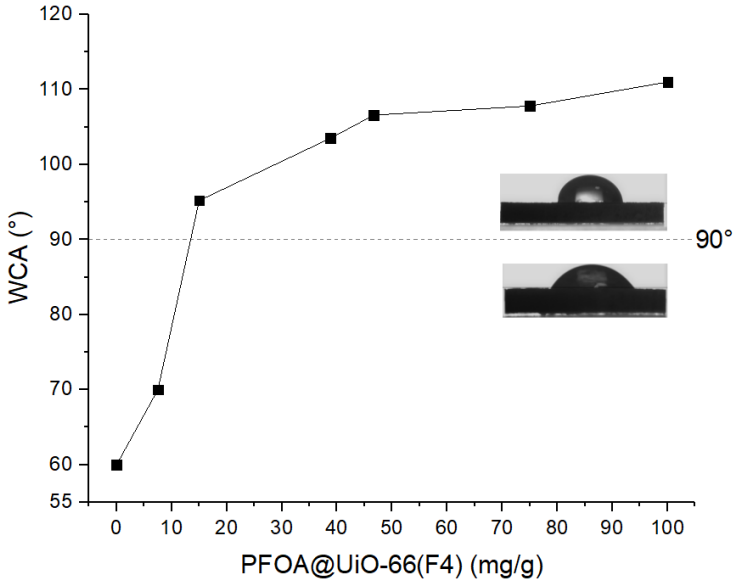


Figure 86 : Evolution de l'angle de contact à l'eau (WCA) des particules PFOA@UiO-66(F4), qui caractérise l'hydrophobicité des particules.

D. Emulsions de Pickering stabilisées par des particules de PFOA@UiO-66(F4)

L'adsorption de PFOA à la surface des MOFs UiO-66(F4) rend les particules plus hydrophobes selon la quantité adsorbée. Ces particules possèdent des propriétés de surface différentes et vont permettre de stabiliser des émulsions de Pickering. La stratégie est de maintenir la formulation fixe et le seul paramètre variant est la mouillabilité ou l'hydrophobicité des particules. La mouillabilité devrait avoir un effet sur la microstructure des émulsions stabilisées par les particules PFOA@UiO-66(F4).

I. Réseau de gouttelettes des émulsions

1.Observations générales

Les particules de UiO-66(F4) et PFOA@UiO-66(F4) stabilisent des émulsions de Pickering à ratio volumique fixe à φ =0,75. Les émulsions sont de type paraffine-dans-eau (H/E). Les HIPEs sont le plus souvent des émulsions avec un réseau de gouttelettes compactes, comme observé sur la Figure 87. Les gouttelettes de l'émulsion stabilisée par l'UiO-66(F4) sont déformées et elles sont séparées par une fine couche de phase aqueuse. Cette émulsion est gélifiée et ne s'écoule pas à température ambiante, identique aux émulsions décrites dans le chap. 3.D. La présence de PFOA à la surface des particules est responsable d'une modification du réseau de gouttelettes. En effet, partir de PFOA@UiO-66(F4) 46,7, les gouttelettes sont moins compactes jusqu'à PFOA@UiO-66(F4) 100 où l'espace inter-gouttelette devient suffisamment grand et limite leur contact (Figure 87). Après leur formulation, les émulsions stabilisées par PFOA@UiO-66(F4) 75 et PFOA@UiO-66(F4) 100 paraissent macroscopiquement plus fluides. La mouillabilité des particules a donc un effet remarquable sur la texture des émulsions mais aussi sur la forme et la taille des gouttelettes.

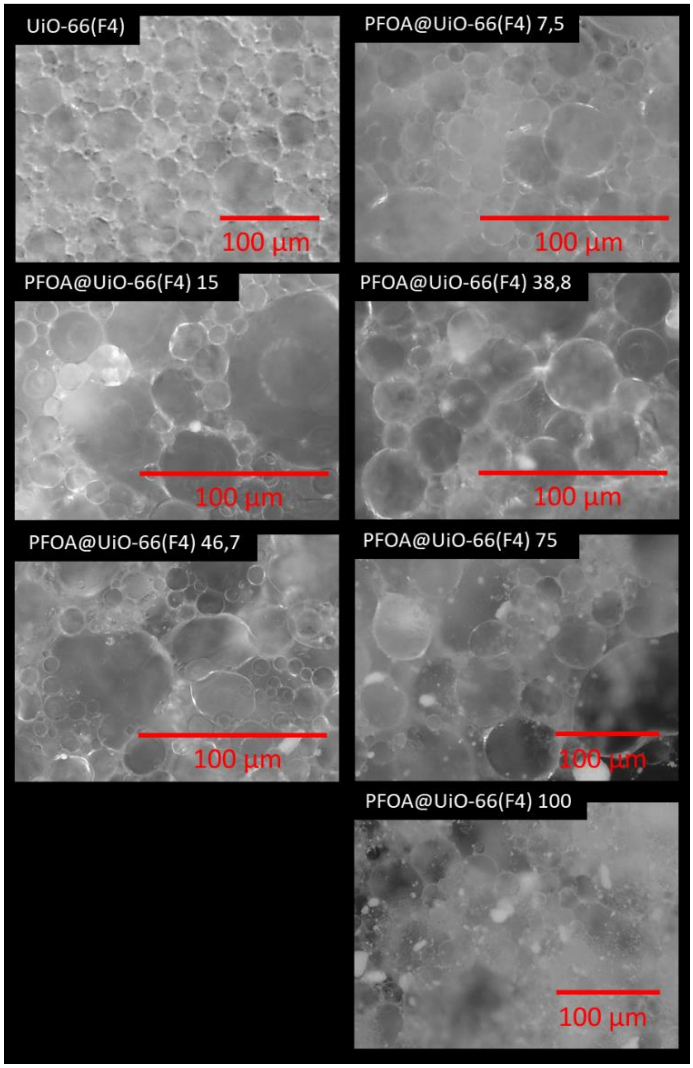


Figure 87 : Images de microscope optique des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de PFOA@UiO-66(F4).

2.Effet de l'hydrophobicité sur la taille moyenne de gouttelettes

La taille des gouttelettes de l'émulsion change en fonction de la mouillabilité des particules, comme le montre la Figure 88. Les gouttelettes de l'émulsion stabilisée par la particule hydrophile UiO-66(F4), ou PFOA@UiO-66(F4) 0, ont un diamètre autour de 20 µm. Ce diamètre diminue légèrement jusque PFOA@UiO-66(F4) 46,7. Puis, on observe que le diamètre des gouttelettes de l'émulsion augmente lorsque les particules sont les plus hydrophobes e.g. à partir de PFOA@UiO-66(F4) 46,7. Pour résumer, l'évolution des diamètres moyens est une courbe qui a une forme presque parabolique. Les diamètres les plus grands sont observés avec les matériaux aux extrémités (le plus hydrophobe - le plus hydrophile) et les diamètres les plus petits avec les matériaux les plus « amphiphiles » [257]. Ainsi, les particules

« amphiphiles » créent une plus grande surface interfaciale, en ayant les plus petites tailles de gouttelette d'émulsion. Autrement dit, la surface qu'elles recouvrent est plus importante. Au contraire, les particules les plus hydrophobes et hydrophiles stabilisent une plus petite zone interfaciale en raison de la grande taille des gouttelettes de l'émulsion (Figure 88).

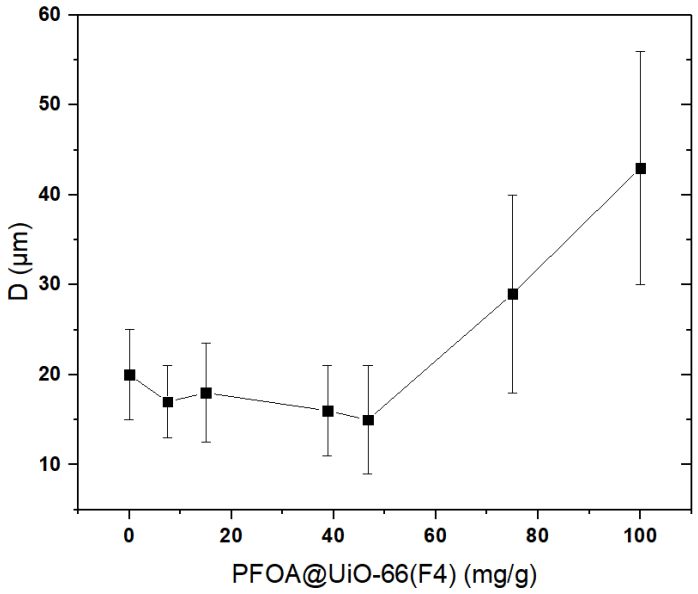


Figure 88 : Evolution de la taille des gouttelettes en fonction de la quantité de PFOA adsorbés sur les particules UiO-66(F4).

Des études antérieures avec des particules de silice colloïdale ont indiqué que le type d'émulsion changeait en fonction de la mouillabilité des particules [123]. Cependant, il a été constaté dans notre étude que le type d'émulsion ne changeait pas dans les émulsions stabilisées par les particules très hydrophobes (PFOA@UiO-66(F4) 75 et 100). Deux hypothèses pourraient expliquer ce constat.

La première hypothèse est en relation avec l'hydrophobicité de l'UiO-66(F4). Les particules peuvent ne pas être suffisamment hydrophobes pour entrainer une inversion de phase. L'angle de contact généré par de telles particules serait forcément inférieur à 90° ainsi l'inversion de phase ne se produirait pas. La contrainte liée à cette hypothèse est la capacité maximale d'adsorption de l'UiO-66(F4). Au-delà de 100 mg $_{PFOA}.g^{-1}_{MOF}$, les molécules de PFOA ne sont pas adsorbées sur le matériau (Figure *80*). La préparation de particules avec une plus grande quantité de molécules de PFOA adsorbées nécessite un changement des conditions d'adsorption comme par exemple la réduction du rapport m/v de masse de MOF sur le volume.

La deuxième hypothèse est la présence du PVA dans la formulation de l'émulsion. Etant un tensioactif, il joue un rôle dans la structuration de l'émulsion et donc contribue à sa stabilité [222,258]. Pour une meilleure compréhension du système, des émulsions de Pickering stabilisées uniquement par les particules de PFOA@UiO-66(F4) ont été préparées (Figure 89). L'émulsion stabilisée par l'UiO-66(F4) est un gel HIPE de type H/E, elle résiste à la coalescence et elle est stable dans le temps. Les émulsions dont les particules ont été rendues très hydrophobes sont de type E/H mais elles sont instables. Après formulation, elles subissent une sédimentation des gouttelettes d'eau avec présence d'un surnageant d'huile (Figure 89). L'absence d'additifs a donc un impact important sur les émulsions.

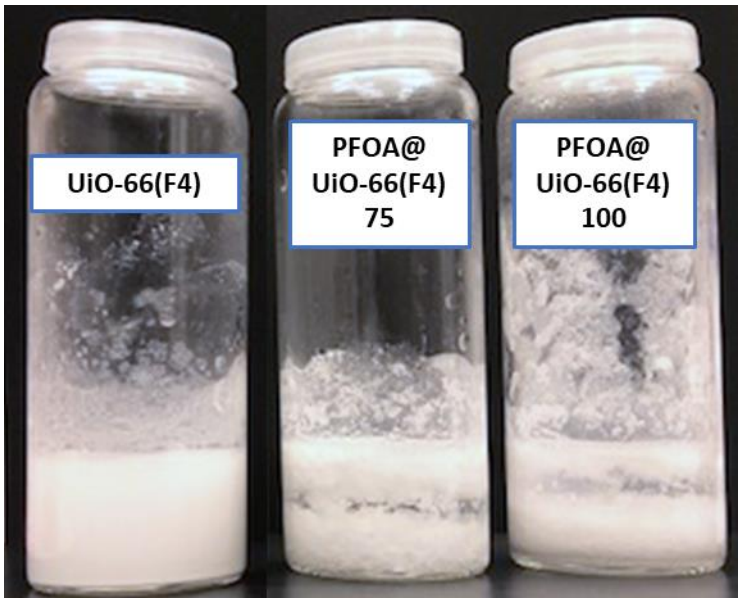


Figure 89 : Emulsions de Pickering stabilisées par des particules d'UiO-66(F4) sans additifs (PVA, polymère), l'émulsion stabilisée par les particules d'UiO-66(F4) est de type H/E, celles stabilisées par PFOA@UiO-66(F4) 75 et 100 sont de type E/H avec un surnageant d'huile.

L'activité interfaciale du PVA a été évaluée à travers la préparation d'un mélange de paraffine/eau à ratio volumique en huile 0,75 v/v (Figure 90) comme l'ensemble des émulsions dans ce chapitre. Les conditions du système (φ=0,75) ne permettent pas une émulsification complète du volume d'huile, cependant la formation d'une crème H/E en surface indique que le PVA a un effet stabilisant sur l'interface paraffine/eau comme décrit dans la littérature [222,258]. Cet effet de stabilisation est accentué par la présence des particules d'UiO-66(F4) dans le milieu. Il s'agit alors d'une synergie entre les deux types d'émulsifiants dans la stabilisation de l'émulsion. Lorsque la particule est déplacée vers la phase organique du fait de

son hydrophobicité, l'interface commence à se courber pour l'inversion de phase et l'émulsion est instable à cet instant. Le PVA assure ainsi la stabilisation de l'émulsion et ralentit l'inversion de phase. Ce comportement a déjà été observé sur des systèmes stabilisés à la fois par des particules et des tensioactifs [259–261].

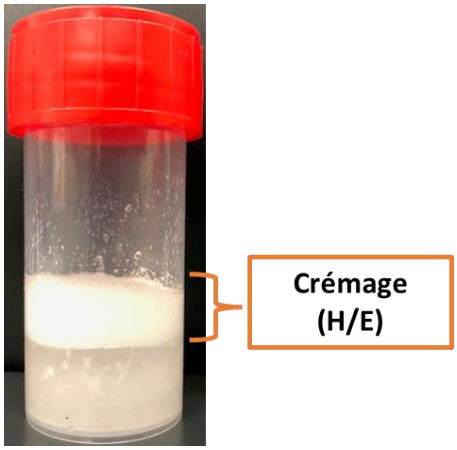


Figure 90: Mélange paraffine-dans-eau à 0,75 v/v stabilisé avec 0,5 wt. % de PVA avec phénomène de crémation H/E en surface.

II. Elasticité des émulsions de Pickering stabilisées par PFOA@UiO-66(F4)

Les émulsions ont été mises sous contrainte oscillatoire pour étudier leur module élastique ou module de stockage G', les données sont présentées sur la Figure 91. Les émulsions préparées sont des gels et leurs propriétés rhéologiques associées peuvent être déduites de la Figure 91.a. Les émulsions se comportent comme des solides élastiques pour de faibles contraintes oscillatoires : le module d'élasticité reste constant et pilote la rhéologie des émulsions jusqu'à une déformation limite au-delà de laquelle l'émulsion s'écoule plus facilement. Le module visqueux (G'' qui n'est pas représenté sur la figure) devient alors prédominant. Ce comportement a déjà été observé dans le chap.3. D. II.1 avec les émulsions stabilisées par les particules de MIL-96(Al). Chaque émulsion a une région viscoélastique bien définie qui dépend de la mouillabilité des particules. La valeur des modules viscoélastiques G'_{max} est extraite au niveau du domaine linéaire et présentée sur la Figure 91.b. Les émulsions stabilisées par les particules les plus hydrophobes et hydrophiles possèdent les valeurs de G'_{max} les plus faibles (environ 500 Pa). Les émulsions stabilisées par les particules à mouillabilité intermédiaire (PFOA@UiO-66(F4) 15 - 46,7) possèdent des valeurs G'_{max} les plus élevées. Les valeurs de G'_{max} sont inférieures à ceux des émulsions stabilisées par le MIL-96(Al) (φ=0,7 avec 2 wt. % MIL-96(Al)) présentées dans le chap.3. D.II.1. Ceci illustre l'avantage de la

stabilisation par co-mécanisme précédemment décrite pour des émulsions stabilisées par le MIL-96(Al). En effet, les particules de MIl-96(Al) faiblement chargées (+ 23,4 mV) forment des agrégats dans la phase continue contrairement aux particules d'UiO-66(F4) qui possèdent un potentiel zêta à + 33,9 mV et qui auront moins tendance à subir le phénomène d'agrégation [192]. L'essentiel des particules de PFOA@UiO-66(F4) se retrouvent donc à l'interface huile/eau formant ainsi un angle de contact différent selon la quantité de PFOA adsorbés. La position des particules entraine alors une courbure de l'interface, et modifie les propriétés viscoélastiques des émulsions. La valeur G'_{max} évolue donc en fonction de l'angle de contact. La détermination directe de l'angle de contact n'étant pas une mesure facilement réalisable au laboratoire (Cryo-MEB et méthode du disque compressé), une analogie entre l'énergie d'adsorption des particules à l'interface (Figure 78) et l'élasticité G'_{max} (Figure 91.b) a été proposée pour expliquer l'évolution de G'_{max}.

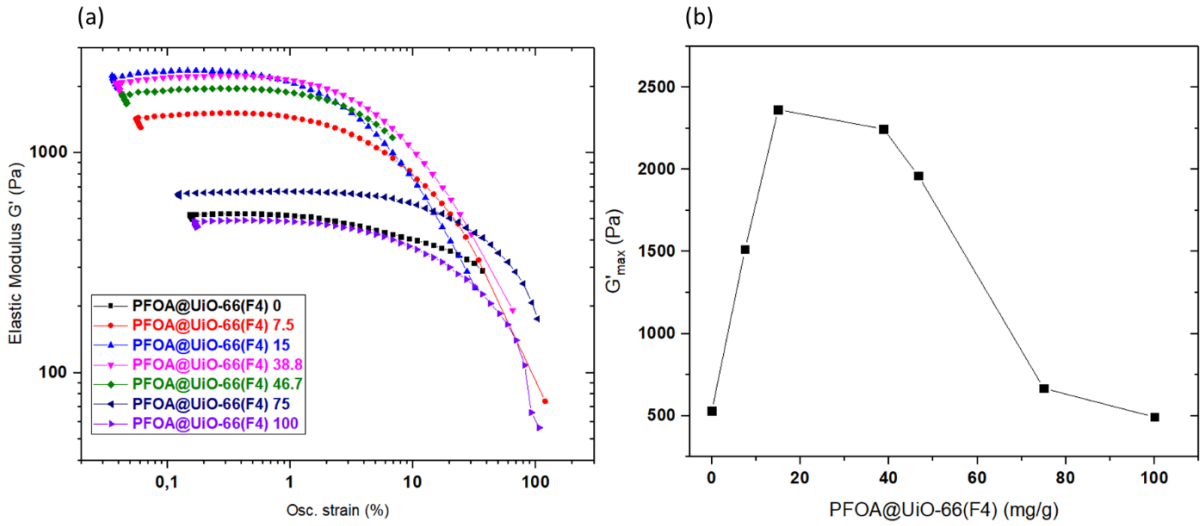


Figure 91 : a) Module d'élasticité des émulsions stabilisées par PFOA@UiO-66(F4) en fonction de la déformation, b) Evolution de la valeur de G' sur la région viscoélastique linéaire (G'_{max}).

L'analogie met évidence les aspects communs des deux courbes pour en tirer le maximum d'informations. Elle se base notamment sur les points suivants :

- Les émulsions de Pickering stabilisées par les particules PFOA@UiO-66(F4) ont été préparées suivant la même formulation, c'est-à-dire que volume d'huile, la concentration en particules, la quantité de PVA et de polymères sont des données fixes. Le seul paramètre qui varie est la mouillabilité des particules.

- Les particules sont considérées sphériques et adsorbées de façon irréversible à l'interface huile/eau, formant ainsi un angle de contact permettant de calculer l'énergie d'adsorption.
- Le module élastique G' (ou plus précisément G'_{max}) est en relation à l'énergie stockée à l'interface [35, 36] et caractérise la stabilité d'une émulsion.

L'évolution G'_{max} s'apparente à une gaussienne qui passe par une valeur maximale suivant la quantité de PFOA adsorbés. En se basant sur ces points, il est possible de constater que cette allure de courbe est identique à celle de l'énergie d'adsorption des particules à l'interface, pour laquelle l'émulsion la plus stable (valeur $\Delta E_{adsorption}$ maximum) est obtenue lorsque l'angle de contact est égal à 90°. Les deux graphes sont présentés sur la Figure 92.

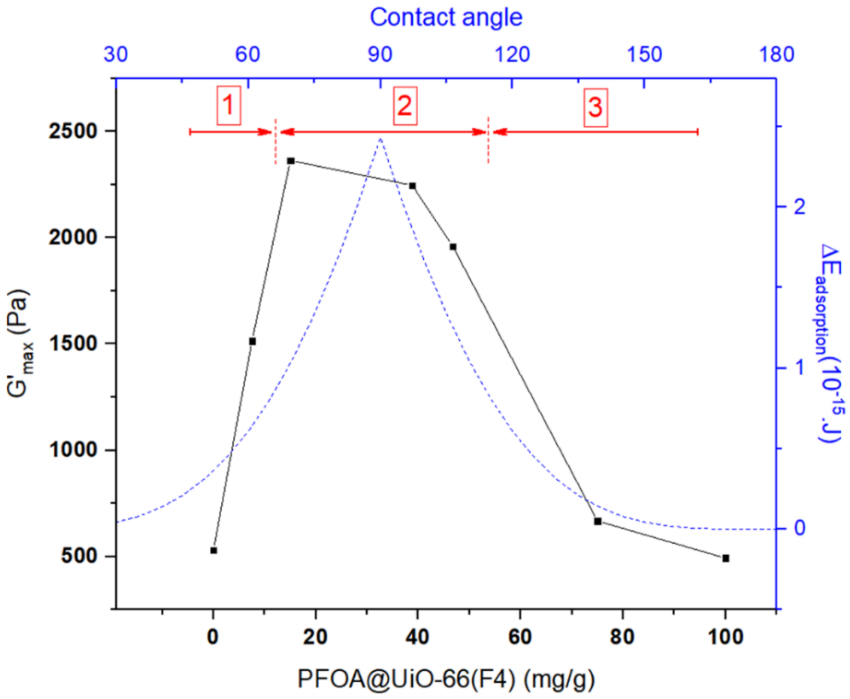


Figure 92 : Superposition des graphes de l'énergie d'adsorption des particules et l'évolution de G'_{max}.

L'observation de la Figure 92 indique l'existence de 3 zones :

Zone 1 : La stabilité de l'émulsion augmente : l'énergie d'adsorption augmente avec l'angle de contact. Les particules d'UiO-66(F4) et PFOA@UiO-66(F4) 7,5 stabilisent des émulsions H/E avec des angles de contact inférieurs 70°.

Zone 2 : La stabilité passe par un maximum car les particules sont centrées à l'interface. Les particules PFOA@UiO-66(F4) 15 - 46,7 sont celles qui forment des émulsions de Pickering avec des angles de contact les plus proches de 90°.

Zone 3 : Le module d'élasticité diminue car les particules sont plus mouillées par l'huile et faiblement adsorbées à l'interface. L'énergie d'adsorption des particules diminue progressivement lorsqu'elles se déplacent vers l'huile. Les émulsions sont de type H/E et aucune inversion de phase ne s'opère dans les émulsions stabilisées par les particules PFOA@UiO-66(F4) 75 et 100. L'effet synergique du PVA/particules stabilise l'interface H/E et la présence du PVA empêche l'inversion de phase.

.

E. Monolithes à porosité hiérarchisée à base de PFOA@UiO-66(F4)

Les monolithes obtenus après polymérisation des émulsions et séchage, sont des polyHIPEs (PH) avec incrustation dans le mur de polymère de particules préalablement rendues hydrophobes de PFOA@UiO-66(F4). Dans la suite, ils seront désignés par PH-PFOA@UiO-66(F4). Les monolithes sont caractérisés dans l'objectif de montrer une conservation des propriétés des MOFs UiO-66(F4) de base.

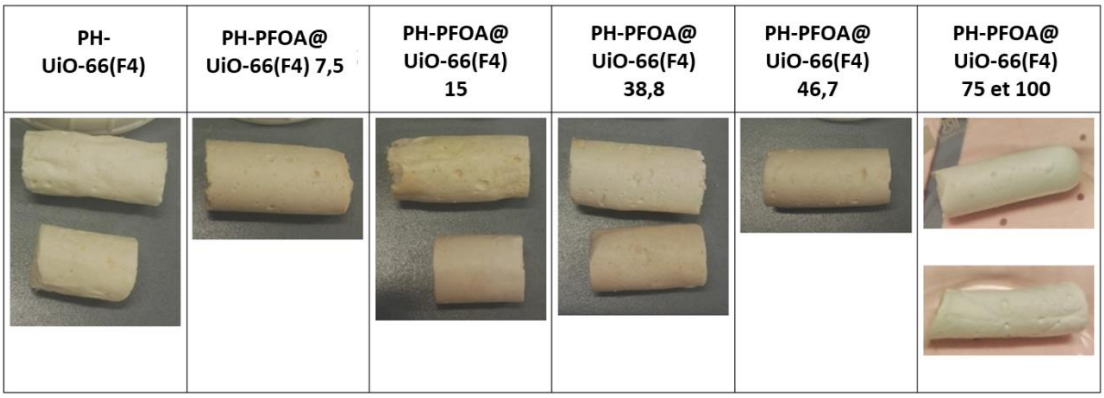


Figure 93 : Photos de monolithes de type polyHIPEs à base de particules d'UiO-66(F4) hydrophobes.

I. Cristallinité des PH-PFOA@UiO-66(F4)

Les particules de MOFs incrustées dans les polyHIPEs subissent des contraintes durant la mise en forme de la poudre en matériau poreux. La Figure 94 présente les différents diffractogrammes des PH-PFOA@UiO-66(F4) sur lesquels les pics caractéristiques de l'UiO-66(F4) à $2\theta = 7,4°$ et 8,5° sont identifiés avec des intensités différentes. De manière générale le procédé de mise en forme des particules d'UiO-66(F4) ne perturbe pas la structure cristalline. Cependant l'amorphisme observé provient de la présence du polymère polyacrylamide autour des particules.

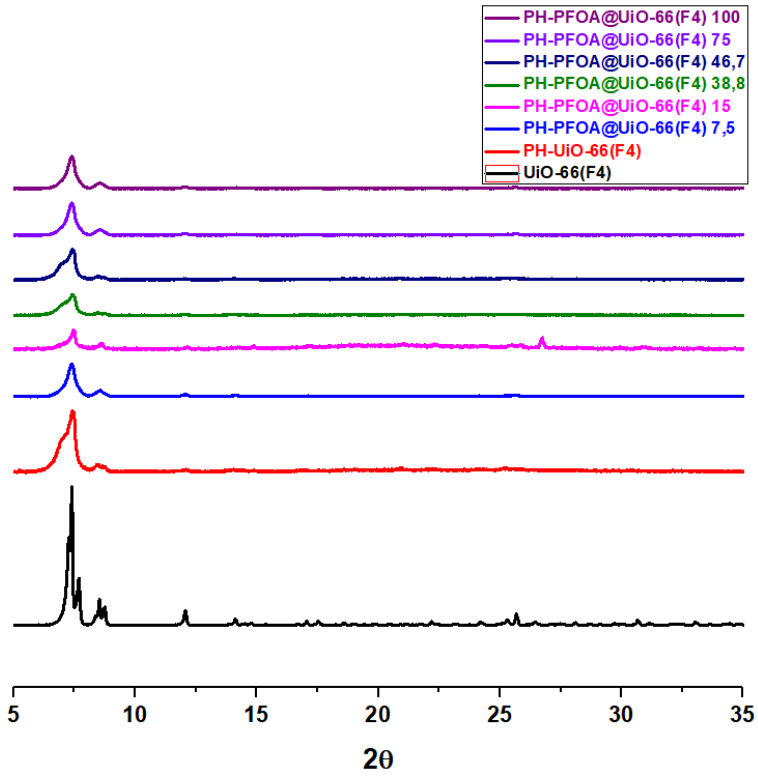


Figure 94: Diffractogrammes des polyHIPEs comparés à la poudre cristalline d'UiO-66(F4)

II. Morphologie des pores

Les PH-PFOA@UiO-66(F4) sont des matériaux à porosité hiérarchisée. Seuls les macropores sont observés au microscope électronique à balayage (Figure 95). Les pores sont des cellules ouvertes contenant des fenêtres. Les macropores observés au MEB sont du même ordre de grandeur que les dimensions des gouttelettes, en effet le diamètre moyen des gouttelettes varie entre 15 et 45 µm (Figure 88), tandis que les diamètres moyens des pores des polyHIPEs sont compris entre 70 et 150 µm (voir les images MEB supplémentaires en annexe). Cet écart provient de l'étape d'extraction de l'huile des pores où le matériau encore mou se déforme avant de durcit au lavage au soxhlet.

L'interconnectivité du réseau poreux est due à la présence du PVA dans la formulation comme décrit dans le chap.4. L'observation des cellules révèle la présence de particules de PFOA@UiO-66(F4) à la surface des pores (Figure 95). Le nombre de particules en surface semble augmenter avec l'hydrophobicité des MOFs. Certes les images MEB ne permettent pas avec certitude, de montrer qu'il y'a une tendance sur l'ensemble des polyHIPEs, cependant l'observation du PH-UiO-66(F4) et PH-PFOA@UiO-66(F4) 100, révèle que la couche de

particules en surface est plus importante sur les polyHIPEs préparées avec les MOFs les plus hydrophobes. Le déplacement des particules à la surface des pores va donc être caractérisée grâce à des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour suivre l'évolution de la microporosité suivante l'hydrophobicité des particules.

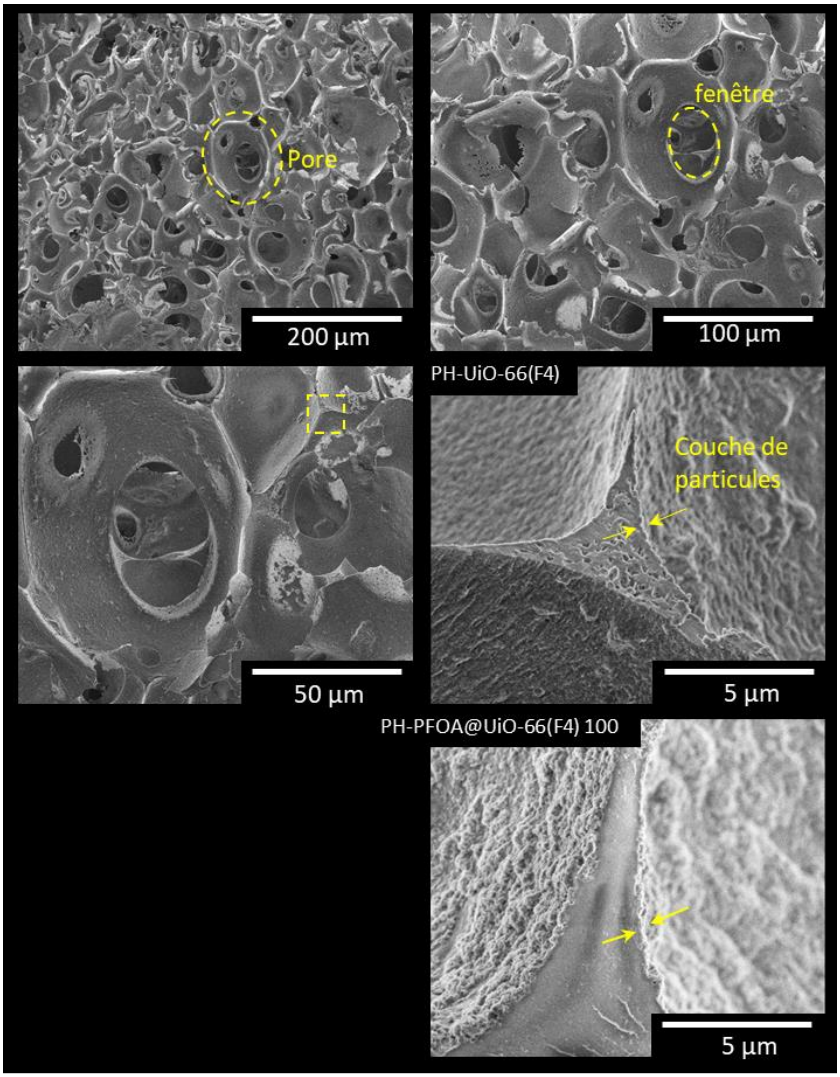


Figure 95 : Images SEM du PH-UiO-66(F4), avec une évolution de la couche de MOFs en surface entre PH-UiO-66(F4) et PH-PFOA@UiO-66(F4) 100.

III. Evolution de la structure poreuse et la surface spécifique

Les isothermes mettent en évidence principalement la présence de micropores et une petite surface attribuée aux mésopores (Figure 96). Les particules UiO-66(F4) possèdent une surface spécifique de 568 $m^2.g^{-1}$, avec une adsorption importante dans le domaine des micropores. La mise en forme des matériaux en PH-UiO-66(F4) entraîne une baisse de la

surface spécifique à 100 $m^2.g^{-1}$ et une réduction de l'accessible des micropores (petites pressions relatives). La mise en forme de poudre cristalline en monolithe diminue donc leur accessibilité comme cela avait été démontré avec le MIL-96(Al), ce qui est un inconvénient conséquent rencontré dans les monolithes préparés à partir d'émulsions de Pickering.

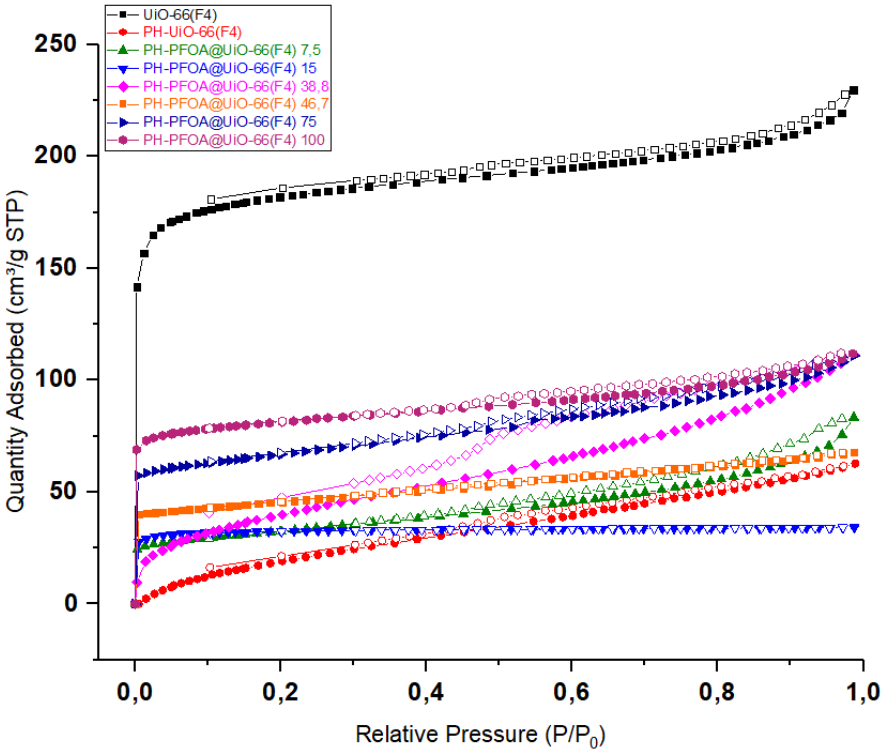


Figure 96 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur la poudre d'UiO-66(F4) et les monolithes PH-UiO-66(F4) et PH-PFOA@UiO-66(F4).

Les particules préalablement rendues hydrophobes par adsorption de PFOA conduisent à l'obtention de polyHIPEs dans lesquels les micropores des MOFs sont plus accessibles. Par exemple, le PH-PFOA@UiO-66(F4) 75 et PFOA@UiO-66(F4) 100 possèdent des surfaces de 246 et 307 $m^2.g^{-1}$ (Figure 97). Ces résultats traduisent une évolution de la position de la particule du mur du polymère vers l'extérieur comme cela a été suggéré lors de la caractérisation des émulsions de Pickering. Ainsi, la surface générée par la microporosité accessible permet d'avoir des surfaces spécifiques plus importantes que le PH-UiO-66(F4) initial (Figure 97) et donc de conserver au mieux les propriétés initiales des MOFs à travers la mise en forme.

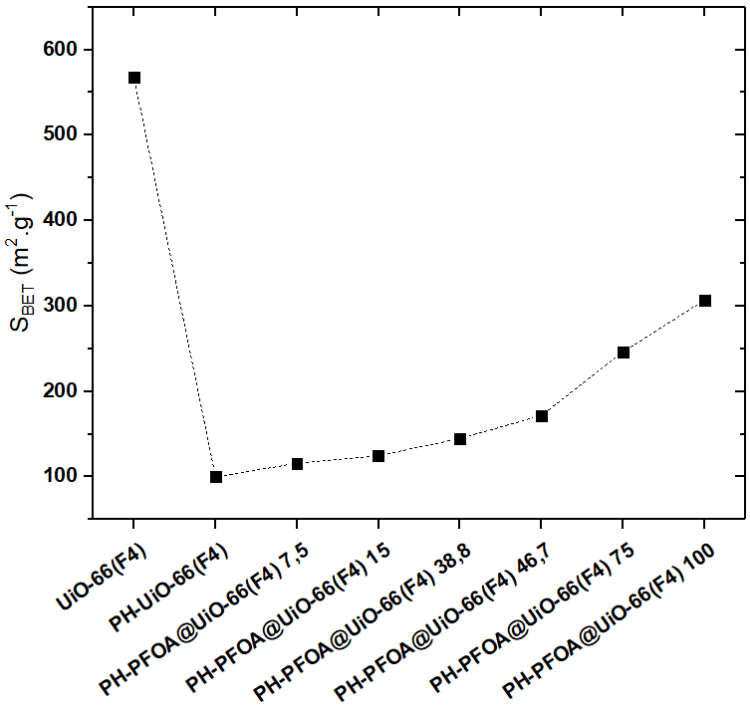


Figure 97 : Evolution de la surface spécifique des polyHIPEs en fonction de l'hydrophobicité des particules de PFOA@UiO66-F4.

F. Conclusion du chapitre 5

La mouillabilité est une propriété des particules solides qui leur confère une position lorsqu'elles se situent à l'interface entre deux phases organique et aqueuse. Comme la plupart des amphiphiles, les particules d'UiO-66(F4) ont une activité interfaciale, utilisées pour stabiliser une émulsion de paraffine-dans-eau. La méthode proposée dans ce chapitre a consisté à modifier la mouillabilité des particules d'UiO-66(F4).

L'UiO-66(F4) est un analogue du MOF de l'UiO-66 avec les ligands qui possèdent des atomes de fluor. Le MOF est capable d'adsorber des molécules de PFOA. Les interactions qui piloteraient l'adsorption de ces molécules sont de nature hydrophobe-hydrophobe et de coordination sur les noyaux métalliques. Les conséquences physico-chimiques de l'adsorption du PFOA sont une réduction de la surface spécifique des particules et une augmentation de l'hydrophobicité. Lorsqu'elles sont introduites dans une émulsion, ces particules hydrophobes forment différents angles de contact avec les deux phases. Lorsque l'angle de contact augmente avec une augmentation de l'hydrophobicité. Initialement l'angle est inférieur à 90°, l'émulsion dans ce cas l'émulsion est de type H/E. Lorsque l'angle de contact augmente à 90° l'émulsion devient plus robuste avec une élévation du module de stockage. A cette valeur d'angle (90°), l'énergie d'adsorption des particules ainsi que l'élasticité sont à un maximum. Pour les particules très hydrophobes (46,7 - 100 $mg.g^{-1}$), les angles de contact sont supérieurs à 90°, l'énergie d'adsorption à l'interface ainsi que l'élasticité diminue. L'émulsion ne subit pas d'inversion de phase à cause de l'action synergique du PVA et des particules à l'interface. La polymérisation de la phase continue de ces émulsions conduit à des polyHIPEs avec des propriétés de surface différentes. En effet la mise en forme de la poudre UiO-66(F4) en polyHIPE entraîne une perte de surface spécifique cependant l'ajustement l'hydrophobicité des particules avant la mise en forme permet de regagner une partie de la microporosité piégée dans le mur du polymère, la surface spécifique calculée augmente donc de 100 $m^2.g^{-1}$ à 300 $m^2.g^{-1}$.

L'objectif est donc atteint, ainsi en généralisant cette méthode aux autres MOFs, il serait possible de traiter des liquides pollués pour fonctionnaliser des MOFs (en les rendant plus hydrophobes ou hydrophiles) et par la suite obtenir des matériaux de type polyHIPEs qui seraient utilisés pour d'autres applications comme par exemple le traitement de gaz ou la catalyse (selon la nature des MOFs utilisés).

Chapitre 5 : Contrôle des propriétés de surface des polyHIPEs par réglage de l'hydrophobicité des particules de MOFs

CONCLUSION GENERALE

Les émulsions de Pickering font partie des différents moyens et méthodes permettant de mettre en forme de matériaux à porosité contrôlée. La porosité envisagée dans de tels matériaux est de l'ordre de quelques µm à plusieurs dizaines de µm, visant notamment des applications telles que le traitement d'effluents liquides et gazeux. Les émulsions agissent comme des templates et leurs gouttelettes sont destinées à devenir des pores. Le contrôle de la taille, de la forme et de la position des gouttelettes permet de façonner le matériau final pour une meilleure efficacité. Dans ce manuscrit, il a été étudié des émulsions de Pickering stabilisées par des particules de MOFs afin d'en faire des monolithes à porosité hiérarchisée tout en conservant les propriétés des particules initiales.

Une étude multiparamétrique permettant une meilleure compréhension du mécanisme de stabilisation des émulsions par des MOFs et de leur microstructure a été réalisée dans un premier temps. Les matériaux utilisés sont des particules de MIL-96(Al), un MOF constitué de clusters métalliques à 3 atomes d'aluminium et de ligands organiques H_3BTC, avec une structure cristalline microporeuse. Ces matériaux possèdent une activité interfaciale non négligeable, ce qui leur permet de stabiliser des émulsions de Pickering de type H/E. En effet, les particules de MIL-96(Al) sont plus mouillées par la phase aqueuse que la phase organique. Ces émulsions sont stabilisées avec un minimum 1 wt. % en MIL-96(Al). En dessous de cette concentration, la stabilité de l'émulsion est très réduite et on observe une séparation de phase rapide. Comme la plupart des émulsions, il existe un volume critique de phase interne au-delà duquel l'émulsion se gélifie, on parle alors de High Internal Phase Emulsions (HIPEs). L'étude paramétrique a révélé que les paramètres influençant le réseau de gouttelettes sont la nature de la phase organique, la vitesse de cisaillement, le ratio volumique entre les phases liquides et la concentration en particules de MIL-96(Al), dont les plus importants sont le ratio volumique et la concentration en particules. En somme, le ratio volumique permet de modifier la disposition et la forme des gouttelettes tandis que la concentration de MIL-96(Al) permet de diminuer la taille des gouttelettes. L'effet des deux paramètres a été observé également sur les propriétés rhéologiques des émulsions. On observe alors que la viscosité augmente avec le volume de phase interne (huile) et la concentration en particules. La déformation de l'interface des gouttelettes à partir d'un ratio volumique critique entraine une importante augmentation de l'élasticité des émulsions. Les HIPEs ont donc des modules de stockage G' plus élevés que les émulsions diluées et, par conséquent, elles sont plus robustes. Les courbes d'écoulement quant

à elles ont mis en évidence la présence d'un réseau secondaire d'agrégats et de flocs de MOFs dans la phase continue. Ce second réseau est constitué de particules non adsorbées à l'interface huile/eau et agrégées à d'autres particules stabilisantes déjà adsorbées à l'interface. De cette manière, nous avons pu mettre en évidence un mécanisme de co-stabilisation des émulsions à la fois grâce à l'adsorption de particules de MOFs à l'interface huile/eau mais aussi grâce à la présence de ce réseau secondaire. En effet, la présence de ces agrégats et flocs dans la phase continue permet d'arrêter le phénomène de coalescence.

La seconde partie de l'étude a consisté à transformer les émulsions de Pickering en matériaux monolithiques poreux. La présence d'agrégats dans la phase continue dépend de l'état de floculation. Ainsi, lors de l'ajout de précurseurs de polymères dans l'émulsion, les flocs restent intacts et continue de co-stabiliser l'émulsion. La polymérisation de la phase continue conduit ensuite à la formation de monolithes à porosité hiérarchisée appelés polyHIPEs. Le réseau poreux des polyHIPEs est constitué de pores et de fenêtres entre les pores. Les pores sont identiques au réseau de gouttelettes du template tandis que les fenêtres sont une conséquence de la présence de PVA dans la formulation de l'émulsion. Il a été montré que, lorsque la quantité de PVA augmente, la taille des pores diminue et la présence de fenêtres sur les pores est plus importante. L'étude des propriétés hydrodynamiques a ainsi mis en évidence une augmentation de la perméabilité des monolithes lorsque le PVA est inséré dans la formulation. Le PVA a donc permis d'augmenter l'interconnectivité du réseau poreux des polyHIPEs. Le procédé de mise en forme de la poudre cristalline de MIL-96(Al) en polyHIPE entraine une perte considérable de la microporosité des MOFs. La surface spécifique du matériau diminue de 650 $m^2.g^{-1}$ (MOF sous forme de poudre) à 105 $m^2.g^{-1}$ (MOF@polyHIPE), la baisse de la porosité étant principalement due à la surface des particules de MOFs piégée dans le mur du polymère acrylamide. L'accessibilité de la surface piégée dans le mur du polyHIPE, est ainsi un paramètre clé pour la conservation des propriétés des MOFs.

Dans la dernière partie de l'étude, la stratégie a consisté à modifier l'angle de contact des particules de MOFs à l'interface huile/eau afin d'améliorer l'accessibilité des pores au sein d'un monolithe. Le MOF UiO-66(F4) a été utilisé pour mettre en évidence l'applicabilité ce procédé. L'UiO-66(F4) est un analogue de l'UiO-66 sur lequel la présence des atomes de fluor sur le ligand BDC confère un effet hydrophobe aux cavités de la structure. Les solutions colloïdales aqueuses contenant UiO-66(F4) sont plus stables au phénomène d'agrégation que celles du MIL-96(Al) mais présentent des propriétés interfaciales similaires. En se basant sur

la capacité de l'UiO-66(F4) à adsorber les molécules perfluorées hydrophobes, différentes particules ont été préparées avec un degré d'hydrophobicité croissant. Grâce à la réalisation d'une isotherme d'adsorption, la quantité de molécules perfluorées adsorbées sur l'UiO-66(F4) a été déterminée. Les molécules de PFOA adsorbées en surface des particules augmentent leur hydrophobicité. Il a alors été observé que ces nouvelles particules, bien que hydrophobes, stabilisent également des émulsions de Pickering H/E. L'effet hydrophobe s'accompagne alors d'un déplacement des particules de la phase aqueuse vers la phase organique et une augmentation de l'angle de contact. L'évolution de l'angle de contact est responsable d'une modification de l'élasticité des émulsions suivie à travers la mesure du module de stockage G'. A noter qu'aucune inversion de phase n'a été observée avec des particules plus hydrophobes. L'hypothèse proposée est qu'il existe une action synergique du PVA et des particules UiO-66(F4) visant à stabiliser l'interface. En effet, le PVA agit comme un tensioactif et assure la stabilisation quand bien même la position de particules à l'interface évolue. Les polyHIPEs issus des émulsions stabilisées par les différentes particules d'UiO-66(F4) hydrophobisées par des molécules perfluorées montrent une amélioration des propriétés de surface. En effet, le passage de la poudre cristalline d'UiO-66(F4) en polyHIPE entraine une baisse de la surface spécifique de 568 $m^2.g^{-1}$ pour la poudre à 100 $m^2.g^{-1}$ pour le monolithe. Cependant, après ajustement de l'hydrophobicité du MOF, une augmentation de la surface spécifique des polyHIPEs jusqu'à 307 $m^2.g^{-1}$ est observée avec un regain de la microporosité piégée dans le mur du polymère. Les particules, qui étaient initialement piégées dans le mur du polymère, s'orientent vers l'intérieur des pores et ce déplacement conduit à une meilleure accessibilité des micropores des MOFs.

Les études menées dans cette thèse ont permis de proposer une stratégie visant à augmenter l'interconnexion du réseau poreux de MOF@polyHIPEs mais également l'accès des particules incrustées dans les murs du matériau. La stratégie pourrait s'appliquer à d'autres types d'émulsions de type E/H mais aussi à d'autres MOFs dont la mouillabilité serait facilement modifiable. Les différentes perspectives envisagées à la suite de ce travail de thèse sont proposées pour conclure ce manuscrit.

La première perspective est l'effet multifonctionnel des MOFs. Il a été montré dans ce manuscrit que les MOFs UiO-66(F4) sont utilisés pour adsorber des polluants perfluorés pour ensuite être mis sous forme de monolithe. Ces monolithes sont fonctionnels pour les mêmes applications que l'UiO-66(F4) comme par exemple la capture/stockage de CO_2 se basant sur la

présence des atomes de fluor et les nœuds de coordination insaturés Zr_6O_8 pour l'adsorption. On pourrait donc proposer un système avec deux niveaux. Le premier niveau consisterait en la dépollution en phase liquide de polluants ayant été soigneusement identifiés pour les propriétés qu'ils confèreraient aux MOFs. L'adsorption entraînera alors un changement de la balance lipophile et hydrophile des particules avant leur mise en forme en matériaux poreux. Le second niveau consistera à associer une application supplémentaire au monolithe e.g. dépollution (de liquides ou de gaz) en lit fixe ou catalyse.

Le passage à une échelle supérieure avec l'élaboration de polyHIPEs de plusieurs dizaines de centimètres de hauteur est une autre perspective. En effet, la mise en forme telle que réalisée au laboratoire ne permet pas d'excéder cette échelle. C'est aussi l'un des challenges scientifiques rencontré dans le monde des MOFs. Il faut donc développer des études de changement d'échelle afin de déterminer et d'évaluer les paramètres limitants. Par exemple, très peu de publications abordent la question de l'hydrodynamique des polyHIPEs ainsi que la modélisation de la structure poreuse. Ce domaine nécessite un développement pour une meilleure anticipation des propriétés des matériaux à l'échelle supérieure. Une autre voie de synthèse peut être aussi envisagée pour le scale-up. La substitution d'un fluide (l'huile ou l'eau) de l'émulsion par du gaz pourrait simplifier la problématique de scale-up, comme par exemple la mise en forme de mousses géopolymère dont le réseau macroporeux est obtenu par la décomposition de peroxyde d'hydrogène. Les problématiques liées à cette méthode à prendre en compte sont l'homogénéité de la macroporosité.

La dernière perspective est le couplage entre l'impression 3D et les émulsions de Pickering comme procédé de mise en forme de MOFs. En effet, l'impression 3D peut se réaliser par jet d'encre comme le ferait une imprimante classique. La résine liquide, ou encre, est chauffée à 30-60°C pour obtenir une viscosité adaptée pour l'impression puis est déposée sur une plaque avant de durcir pour former une première couche de matériau et ainsi de suite. Il existe plusieurs techniques pour solidifier l'encre e.g. la voie sol-gel, la polymérisation classique ou la photopolymérisation. C'est dans ce cadre que les émulsions de Pickering pourraient-être employées. Par exemple, un polymère photosensible serait intégré dans la phase continue et, lors de l'impression (sous UV ou lumière), le corps du monolithe serait formé couche par couche. Il faudrait préalablement définir les dimensions et la forme de la structure poreuse via un logiciel de dessin 3D (Autocad, SolidWorks, etc…) ou choisir un modèle déjà défini sur des sites comme thingiverse ou sketchfab. Les différents problèmes liés à ce procédé

sont le retrait de la phase dispersée après polymérisation et la viscosité de l'émulsion qui devra être contrôlée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, Science. 341 (2013) 1230444–1230444. https://doi.org/10.1126/science.1230444.

[2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, Nature. 402 (1999) 276–279. https://doi.org/10.1038/46248.

[3] L. Ma, C. Abney, W. Lin, Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1248. https://doi.org/10.1039/b807083k.

[4] R. Navarro Amador, L. Cirre, M. Carboni, D. Meyer, BTEX removal from aqueous solution with hydrophobic Zr metal organic frameworks, Journal of Environmental Management. 214 (2018) 17–22. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.097.

[5] E. Perez, M.-L. Andre, R. Navarro Amador, F. Hyvrard, J. Borrini, M. Carboni, D. Meyer, Recovery of metals from simulant spent lithium-ion battery as organophosphonate coordination polymers in aqueous media, Journal of Hazardous Materials. 317 (2016) 617–621. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.032.

[6] K.M.L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran, W. Lin, Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal−Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 14261–14263. https://doi.org/10.1021/ja906198y.

[7] G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni, D. Meyer, Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO), New Journal of Chemistry. 42 (2018) 2351–2363. https://doi.org/10.1039/C7NJ03171H.

[8] K. Sini, D. Bourgeois, M. Idouhar, M. Carboni, D. Meyer, Metal–organic framework sorbents for the removal of perfluorinated compounds in an aqueous environment, New J. Chem. 42 (2018) 17889–17894. https://doi.org/10.1039/C8NJ03312A.

[9] K. Sini, D. Bourgeois, M. Idouhar, M. Carboni, D. Meyer, Metal-organic frameworks cavity size effect on the extraction of organic pollutants, Materials Letters. 250 (2019) 92–95. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.113.

[10] M. Carboni, C.W. Abney, S. Liu, W. Lin, Highly porous and stable metal–organic frameworks for uranium extraction, Chem. Sci. 4 (2013) 2396. https://doi.org/10.1039/c3sc50230a.

[11] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 16811–16831. https://doi.org/10.1039/C4TA02984D.

[12] H. Furukawa, O.M. Yaghi, Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 8875–8883. https://doi.org/10.1021/ja9015765.

[13] Materials Design and Discovery Group, H.K. Chae, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, Nature. 427 (2004) 523–527. https://doi.org/10.1038/nature02311.

[14] H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks, Science. 329 (2010) 424–428. https://doi.org/10.1126/science.1192160.

[15] H. Furukawa, Y.B. Go, N. Ko, Y.K. Park, F.J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals, Inorg. Chem. 50 (2011) 9147–9152. https://doi.org/10.1021/ic201376t.

[16] H. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gandara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J.F. Stoddart, O.M. Yaghi, Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks, Science. 336 (2012) 1018–1023. https://doi.org/10.1126/science.1220131.

[17] D. Dubbeldam, K.S. Walton, D.E. Ellis, R.Q. Snurr, Exceptional Negative Thermal Expansion in Isoreticular Metal–Organic Frameworks, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4496–4499. https://doi.org/10.1002/anie.200700218.

[18] X. Chen, Y. Peng, X. Han, Y. Liu, X. Lin, Y. Cui, Sixteen isostructural phosphonate metal-organic frameworks with controlled Lewis acidity and chemical stability for asymmetric catalysis, Nat Commun. 8 (2017) 2171. https://doi.org/10.1038/s41467-017-02335-0.

[19] Z. Yin, S. Wan, J. Yang, M. Kurmoo, M.-H. Zeng, Recent advances in post-synthetic modification of metal–organic frameworks: New types and tandem reactions, Coordination Chemistry Reviews. 378 (2019) 500–512. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.015.

[20] P.Á. Szilágyi, P. Serra-Crespo, I. Dugulan, J. Gascon, H. Geerlings, B. Dam, Post-synthetic cation exchange in the robust metal–organic framework MIL-101(Cr), CrystEngComm. 15 (2013) 10175. https://doi.org/10.1039/c3ce42006j.

[21] L. Mi, H. Hou, Z. Song, H. Han, H. Xu, Y. Fan, S.-W. Ng, Rational Construction of Porous Polymeric Cadmium Ferrocene-1,1′-disulfonates for Transition Metal Ion Exchange and Sorption, Crystal Growth & Design. 7 (2007) 2553–2561. https://doi.org/10.1021/cg070468e.

[22] X. Song, S. Jeong, D. Kim, M.S. Lah, Transmetalations in two metal–organic frameworks with different framework flexibilities: Kinetics and core–shell heterostructure, CrystEngComm. 14 (2012) 5753. https://doi.org/10.1039/c2ce26115d.

[23] T.-F. Liu, L. Zou, D. Feng, Y.-P. Chen, S. Fordham, X. Wang, Y. Liu, H.-C. Zhou, Stepwise Synthesis of Robust Metal–Organic Frameworks via Postsynthetic Metathesis and Oxidation of Metal Nodes in a Single-Crystal to Single-Crystal Transformation, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 7813–7816. https://doi.org/10.1021/ja5023283.

[24] C.K. Brozek, M. Dincă, Lattice-imposed geometry in metal–organic frameworks: lacunary Zn4O clusters in MOF-5 serve as tripodal chelating ligands for Ni2+, Chem. Sci. 3 (2012) 2110. https://doi.org/10.1039/c2sc20306e.

[25] C.K. Brozek, M. Dincă, Ti $^{3+}$ -, V $^{2+/3+}$ -, Cr $^{2+/3+}$ -, Mn $^{2+}$ -, and Fe $^{2+}$ -Substituted MOF-5 and Redox Reactivity in Cr- and Fe-MOF-5, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 12886–12891. https://doi.org/10.1021/ja4064475.

[26] D. Denysenko, T. Werner, M. Grzywa, A. Puls, V. Hagen, G. Eickerling, J. Jelic, K. Reuter, D. Volkmer, Reversible gas-phase redox processes catalyzed by Co-exchanged MFU-4l(arge), Chem. Commun. 48 (2012) 1236–1238. https://doi.org/10.1039/C2CC16235K.

[27] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 13850–13851. https://doi.org/10.1021/ja8057953.

[28] B.J. Burnett, P.M. Barron, C. Hu, W. Choe, Stepwise Synthesis of Metal–Organic Frameworks: Replacement of Structural Organic Linkers, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 9984–9987. https://doi.org/10.1021/ja201911v.

[29] M. Kim, J.F. Cahill, H. Fei, K.A. Prather, S.M. Cohen, Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 18082–18088. https://doi.org/10.1021/ja3079219.

[30] O. Karagiaridi, W. Bury, A.A. Sarjeant, C.L. Stern, O.K. Farha, J.T. Hupp, Synthesis and characterization of isostructural cadmium zeolitic imidazolate frameworks via solvent-assisted linker exchange, Chem. Sci. 3 (2012) 3256. https://doi.org/10.1039/c2sc20558k.

[31] H. Fei, S.M. Cohen, Metalation of a Thiocatechol-Functionalized Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework for Selective C–H Functionalization, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 2191–2194. https://doi.org/10.1021/ja5126885.

[32] H. Fei, S. Pullen, A. Wagner, S. Ott, S.M. Cohen, Functionalization of robust Zr(IV)-based metal–organic framework films via a postsynthetic ligand exchange, Chemical Communications. 51 (2015) 66–69. https://doi.org/10.1039/C4CC08218D.

[33] H. Liu, F.-G. Xi, W. Sun, N.-N. Yang, E.-Q. Gao, Amino- and Sulfo-Bifunctionalized Metal–Organic Frameworks: One-Pot Tandem Catalysis and the Catalytic Sites, Inorg. Chem. 55 (2016) 5753–5755. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01057.

[34] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs, Chem. Mater. 22 (2010) 6632–6640. https://doi.org/10.1021/cm102601v.

[35] C. Janiak, Engineering coordination polymers towards applications, Dalton Trans. (2003) 2781. https://doi.org/10.1039/b305705b.

[36] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis, Nature. 404 (2000) 982–986. https://doi.org/10.1038/35010088.

[37] K. Biradha, C. Seward, M.J. Zaworotko, Helical Coordination Polymers with Large Chiral Cavities, Angew Chem Int Ed Engl. 38 (1999) 492–495. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<492::AID-ANIE492>3.0.CO;2-#.

[38] M.A. Withersby, A.J. Blake, N.R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, Anion Control in Bipyridylsilver(I) Networks: A Helical Polymeric Array, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2327–2329. https://doi.org/10.1002/anie.199723271.

[39] M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Minakoshi, S. Kitagawa, Syntheses and Structures of Zn Coordination Polymers with 4,4'-Bipyridine and 4,4'-Azopyridine. Effect of Counter Anions on the Network System, Chem. Lett. 28 (1999) 285–286. https://doi.org/10.1246/cl.1999.285.

[40] C.-T. Chen, K.S. Suslick, One-dimensional coordination polymers: Applications to material science, Coordination Chemistry Reviews. 128 (1993) 293–322. https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)80036-5.

[41] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes, Coordination Chemistry Reviews. 83 (1988) 115–136. https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)80021-3.

[42] J.P. Collman, J.T. McDevitt, G.T. Yee, C.R. Leidner, L.G. McCullough, W.A. Little, J.B. Torrance, Conductive polymers derived from iron, ruthenium, and osmium metalloporphyrins: The shish-kebab approach, Proceedings of the National Academy of Sciences. 83 (1986) 4581–4585. https://doi.org/10.1073/pnas.83.13.4581.

[43] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, Synthesis and characterization of [NBu4]4[Ag2{Mo5O13(OMe)4(NO)}2], a novel polyoxomolybdate complex with a short AgI···AgI distance, Chem. Commun. (1998) 1491–1492. https://doi.org/10.1039/a802548g.

[44] M.-L. Tong, J.-X. Shi, X.-M. Chen, Photoluminescent two-dimensional coordination polymers constructed with octanuclear silver(i) clusters or silver(i) ions, New J. Chem. 26 (2002) 814–816. https://doi.org/10.1039/b202481k.

[45] S. Ernst, M. Hartmann, S. Sauerbeck, T. Bongers, A novel family of solid basic catalysts obtained by nitridation of crystalline microporous aluminosilicates and aluminophosphates, Applied Catalysis A: General. 200 (2000) 117–123. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00646-3.

[46] N.A. Khan, Z. Hasan, S.H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, Journal of Hazardous Materials. 244–245 (2013) 444–456. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011.

[47] K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy, A.J. Matzger, Liquid Phase Adsorption by Microporous Coordination Polymers: Removal of Organosulfur Compounds, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6938–6939. https://doi.org/10.1021/ja802121u.

[48] A.L. Nuzhdin, K.A. Kovalenko, D.N. Dybtsev, G.A. Bukhtiyarova, Removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams by selective sorption on metal-organic framework MIL-101, Mendeleev Communications. 20 (2010) 57–58. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.01.022.

[49] M. Maes, M. Trekels, M. Boulhout, S. Schouteden, F. Vermoortele, L. Alaerts, D. Heurtaux, Y.-K. Seo, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, I. Beurroies, R. Denoyel, K. Temst, A. Vantomme, P. Horcajada, C. Serre, D.E. De Vos, Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal-Organic Frameworks, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 4210–4214. https://doi.org/10.1002/anie.201100050.

[50] J.R. Karra, K.S. Walton, Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal−Organic Framework Cu-BTC, Langmuir. 24 (2008) 8620–8626. https://doi.org/10.1021/la800803w.

[51] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, G.D. Pirngruber, Metal–Organic Framework Materials for Desulfurization by Adsorption, Energy Fuels. 26 (2012) 4953–4960. https://doi.org/10.1021/ef300762z.

[52] I. Ahmed, Z. Hasan, N.A. Khan, S.H. Jhung, Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs, Applied Catalysis B: Environmental. 129 (2013) 123–129. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.020.

[53] A.J. Hernández-Maldonado, G. Qi, R.T. Yang, Desulfurization of commercial fuels by π-complexation: Monolayer CuCl/γ-Al2O3, Applied Catalysis B: Environmental. 61 (2005) 212–218. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.05.003.

[54] E. Haque, J.E. Lee, I.T. Jang, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, J. Jegal, S.H. Jhung, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, Journal of Hazardous Materials. 181 (2010) 535–542. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.047.

[55] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jhung, Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks, Journal of Hazardous Materials. 209–210 (2012) 151–157. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.005.

[56] T.-H. Park, K.A. Cychosz, A.G. Wong-Foy, A. Dailly, A.J. Matzger, Gas and liquid phase adsorption in isostructural Cu_3[biaryltricarboxylate]$_2$ microporous coordination polymers, Chem. Commun. 47 (2011) 1452–1454. https://doi.org/10.1039/C0CC03482G.

[57] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G.D. Weireld, Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal−Organic Frameworks at Room Temperature, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 8775–8777. https://doi.org/10.1021/ja901587t.

[58] P.L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk, G. Férey, Complex Adsorption of Short Linear Alkanes in the Flexible Metal-Organic-Framework MIL-53(Fe), J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 13002–13008. https://doi.org/10.1021/ja902740r.

[59] P.D.C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, Application of metal–organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide, J. Mater. Chem. 19 (2009) 7362. https://doi.org/10.1039/b911242a.

[60] C.A. Fernandez, P.K. Thallapally, R.K. Motkuri, S.K. Nune, J.C. Sumrak, J. Tian, J. Liu, Gas-Induced Expansion and Contraction of a Fluorinated Metal−Organic Framework, Crystal Growth & Design. 10 (2010) 1037–1039. https://doi.org/10.1021/cg9014948.

[61] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J.T. Hupp, O.K. Farha, T. Yildirim, Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 11887–11894. https://doi.org/10.1021/ja4045289.

[62] A.I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, R. Blom, Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods, Chem. Eur. J. (2014) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/chem.201402464.

[63] P. Küsgens, A. Zgaverdea, H.-G. Fritz, S. Siegle, S. Kaskel, Metal-Organic Frameworks in Monolithic Structures: Rapid Communications of the American Ceramic Society, Journal of the

American Ceramic Society. 93 (2010) 2476–2479. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03824.x.

[64] A. Carné-Sánchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia, D. Maspoch, A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal–organic frameworks and their assembly into hollow superstructures, Nature Chem. 5 (2013) 203–211. https://doi.org/10.1038/nchem.1569.

[65] Z. Lyu, G.J.H. Lim, R. Guo, Z. Kou, T. Wang, C. Guan, J. Ding, W. Chen, J. Wang, 3D-Printed MOF-Derived Hierarchically Porous Frameworks for Practical High-Energy Density Li-O_2 Batteries, Advanced Functional Materials. 29 (2019) 1806658. https://doi.org/10.1002/adfm.201806658.

[66] O. Shekhah, J. Liu, R.A. Fischer, Ch. Wöll, MOF thin films: existing and future applications, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 1081. https://doi.org/10.1039/c0cs00147c.

[67] M.C. So, S. Jin, H.-J. Son, G.P. Wiederrecht, O.K. Farha, J.T. Hupp, Layer-by-Layer Fabrication of Oriented Porous Thin Films Based on Porphyrin-Containing Metal–Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 15698–15701. https://doi.org/10.1021/ja4078705.

[68] V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 20459–20464. https://doi.org/10.1021/acsami.6b04701.

[69] I. Hod, W. Bury, D.M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M.J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T.W. Odom, O.K. Farha, J.T. Hupp, Directed Growth of Electroactive Metal-Organic Framework Thin Films Using Electrophoretic Deposition, Adv. Mater. 26 (2014) 6295–6300. https://doi.org/10.1002/adma.201401940.

[70] G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni, D. Meyer, Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO), New J. Chem. 42 (2018) 2351–2363. https://doi.org/10.1039/C7NJ03171H.

[71] S. Shanmugam, Granulation techniques and technologies: recent progresses, Bioimpacts. 5 (2017) 55–63. https://doi.org/10.15171/bi.2015.04.

[72] J. Ren, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, A. Swartbooi, B.C. North, M. Mathe, A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 4617–4622. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.011.

[73] A.I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, R. Blom, Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods, Chem. Eur. J. (2014) n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/chem.201402464.

[74] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, L. Bergström, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, Journal of the European Ceramic Society. 34 (2014) 1643–1666. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.008.

[75] H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou, Exceptional Mechanical Stability of Highly Porous Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Its Important Implications, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 925–930. https://doi.org/10.1021/jz4002345.

[76] J. Ren, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, A. Swartbooi, B.C. North, M. Mathe, A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications, International Journal of Hydrogen Energy. 40 (2015) 4617–4622. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.011.

[77] V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D.E. De Vos, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, Separation of CO2/CH4 mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework, Microporous and Mesoporous Materials. 120 (2009) 221–227. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.007.

[78] M. Kriesten, J. Vargas Schmitz, J. Siegel, C.E. Smith, M. Kaspereit, M. Hartmann, Shaping of flexible Metal-Organic Frameworks: combining macroscopic stability and framework flexibility, Eur. J. Inorg. Chem. (2019). https://doi.org/10.1002/ejic.201901100.

[79] J.A. Lewis, Direct Ink Writing of 3D Functional Materials, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2193–2204. https://doi.org/10.1002/adfm.200600434.

[80] M. Bible, M. Sefa, J.A. Fedchak, J. Scherschligt, B. Natarajan, Z. Ahmed, M.R. Hartings, 3D-Printed Acrylonitrile Butadiene Styrene-Metal Organic Framework Composite Materials and Their Gas Storage Properties, 3D Printing and Additive Manufacturing. 5 (2018) 63–72. https://doi.org/10.1089/3dp.2017.0067.

[81] G.J.H. Lim, Y. Wu, B.B. Shah, J.J. Koh, C.K. Liu, D. Zhao, A.K. Cheetham, J. Wang, J. Ding, 3D-Printing of Pure Metal–Organic Framework Monoliths, ACS Materials Lett. 1 (2019) 147–153. https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00069.

[82] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, Nature. 368 (1994) 317–321. https://doi.org/10.1038/368317a0.

[83] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature. 359 (1992) 710–712. https://doi.org/10.1038/359710a0.

[84] S. Hartmann, D. Brandhuber, N. Hüsing, Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 885–894. https://doi.org/10.1021/ar6000318.

[85] J.-R. Li, R.J. Kuppler, H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1477. https://doi.org/10.1039/b802426j.

[86] L.-G. Qiu, T. Xu, Z.-Q. Li, W. Wang, Y. Wu, X. Jiang, X.-Y. Tian, L.-D. Zhang, Hierarchically Micro- and Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Porosity, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 9487–9491. https://doi.org/10.1002/anie.200803640.

[87] N.Ch. Das, H. Cao, H. Kaiser, G.T. Warren, J.R. Gladden, P.E. Sokol, Shape and Size of Highly Concentrated Micelles in CTAB/NaSal Solutions by Small Angle Neutron Scattering (SANS), Langmuir. 28 (2012) 11962–11968. https://doi.org/10.1021/la2022598.

[88] M.R. Lohe, M. Rose, S. Kaskel, Metal–organic framework (MOF) aerogels with high micro- and macroporosity, Chemical Communications. (2009) 6056. https://doi.org/10.1039/b910175f.

[89] A.P. Nelson, O.K. Farha, K.L. Mulfort, J.T. Hupp, Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal−Organic Framework Materials, Journal of the American Chemical Society. 131 (2009) 458–460. https://doi.org/10.1021/ja808853q.

[90] S.K. Nune, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, Metal organic gels (MOGs): a new class of sorbents for CO2 separation applications, Journal of Materials Chemistry. 20 (2010) 7623. https://doi.org/10.1039/c0jm01907k.

[91] L. Li, S. Xiang, S. Cao, J. Zhang, G. Ouyang, L. Chen, C.-Y. Su, A synthetic route to ultralight hierarchically micro/mesoporous Al(III)-carboxylate metal-organic aerogels, Nature Communications. 4 (2013). https://doi.org/10.1038/ncomms2757.

[92] W. Xia, X. Zhang, L. Xu, Y. Wang, J. Lin, R. Zou, Facile and economical synthesis of metal–organic framework MIL-100(Al) gels for high efficiency removal of microcystin-LR, RSC Advances. 3 (2013) 11007. https://doi.org/10.1039/c3ra40741a.

[93] B. Bueken, N. Van Velthoven, T. Willhammar, T. Stassin, I. Stassen, D.A. Keen, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, R. Ameloot, S. Bals, D. De Vos, T.D. Bennett, Gel-based morphological design of zirconium metal-organic frameworks, CHEMICAL SCIENCE. 8 (2017) 3939–3948. https://doi.org/10.1039/c6sc05602d.

[94] E.V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, F. Kapteijn, MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts, Applied Catalysis A: General. 391 (2011) 261–267. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.019.

[95] J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jin, N. Xu, Step-by-Step Seeding Procedure for Preparing HKUST-1 Membrane on Porous α-Alumina Support, Langmuir. 27 (2011) 4309–4312. https://doi.org/10.1021/la200103w.

[96] D. Qian, C. Lei, G.-P. Hao, W.-C. Li, A.-H. Lu, Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths with Incorporated Metal–Organic Frameworks for Enhancing Volumetric Based CO_2 Capture

Capability, ACS Appl. Mater. Interfaces. 4 (2012) 6125–6132. https://doi.org/10.1021/am301772k.
[97] U. Betke, S. Proemmel, S. Rannabauer, A. Lieb, M. Scheffler, F. Scheffler, Silane functionalized open-celled ceramic foams as support structure in metal organic framework composite materials, Microporous and Mesoporous Materials. 239 (2017) 209–220. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.011.
[98] M.G. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, S. Kaskel, MOF@PolyHIPEs, Adv. Eng. Mater. 10 (2008) 1151–1155. https://doi.org/10.1002/adem.200800189.
[99] M. Wickenheisser, A. Herbst, R. Tannert, B. Milow, C. Janiak, Hierarchical MOF-xerogel monolith composites from embedding MIL-100(Fe,Cr) and MIL-101(Cr) in resorcinol-formaldehyde xerogels for water adsorption applications, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. 215 (2015) 143–153. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.017.
[100] M. Wickenheisser, C. Janiak, Hierarchical embedding of micro-mesoporous MIL-101(Cr) in macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) high internal phase emulsions with monolithic shape for vapor adsorption applications, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. 204 (2015) 242–250. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.11.025.
[101] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, Emulsions stabilised solely by colloidal particles, Advances in Colloid and Interface Science. 100–102 (2003) 503–546. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6.
[102] B.P. Binks, Particles as surfactants—similarities and differences, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 7 (2002) 21–41. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0.
[103] S.U. Pickering, CXCVI.—Emulsions, J. Chem. Soc., Trans. 91 (1907) 2001–2021. https://doi.org/10.1039/CT9079102001.
[104] W.D. Bancroft, The Theory of Emulsification, III, J. Phys. Chem. 16 (1912) 475–512. https://doi.org/10.1021/j150132a005.
[105] J. Huo, M. Marcello, A. Garai, D. Bradshaw, MOF-Polymer Composite Microcapsules Derived from Pickering Emulsions, Adv. Mater. 25 (2013) 2717–2722. https://doi.org/10.1002/adma.201204913.
[106] W. Liu, Y. Zhao, C. Zeng, C. Wang, C.A. Serra, L. Zhang, Microfluidic preparation of yolk/shell ZIF-8/alginate hybrid microcapsules from Pickering emulsion, Chemical Engineering Journal. 307 (2017) 408–417. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.097.
[107] H. Zhu, Q. Zhang, S. Zhu, MOFsome via Transient Pickering Emulsion Template, Adv. Mater. Interfaces. 3 (2016) 1600294. https://doi.org/10.1002/admi.201600294.
[108] F.R. Lupi, L. Gentile, D. Gabriele, S. Mazzulla, N. Baldino, B. de Cindio, Olive oil and hyperthermal water bigels for cosmetic uses, Journal of Colloid and Interface Science. 459 (2015) 70–78. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.08.013.
[109] F.R. Lupi, A. Shakeel, V. Greco, C. Oliviero Rossi, N. Baldino, D. Gabriele, A rheological and microstructural characterisation of bigels for cosmetic and pharmaceutical uses, Materials Science and Engineering: C. 69 (2016) 358–365. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.098.
[110] B.P. Binks, R. Murakami, Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water, Nature Mater. 5 (2006) 865–869. https://doi.org/10.1038/nmat1757.
[111] R. Murakami, H. Moriyama, M. Yamamoto, B.P. Binks, A. Rocher, Particle Stabilization of Oil-in-Water-in-Air Materials: Powdered Emulsions, Adv. Mater. 24 (2012) 767–771. https://doi.org/10.1002/adma.201104089.
[112] A. Araiza-Calahorra, M. Akhtar, A. Sarkar, Recent advances in emulsion-based delivery approaches for curcumin: From encapsulation to bioaccessibility, Trends in Food Science & Technology. 71 (2018) 155–169. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.009.
[113] Y.E. Milián, A. Gutiérrez, M. Grágeda, S. Ushak, A review on encapsulation techniques for inorganic phase change materials and the influence on their thermophysical properties,

Renewable and Sustainable Energy Reviews. 73 (2017) 983–999. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.159.
[114] B.R. Shah, Y. Li, W. Jin, Y. An, L. He, Z. Li, W. Xu, B. Li, Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation, Food Hydrocolloids. 52 (2016) 369–377. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.015.
[115] M. Matos, A. Timgren, M. Sjöö, P. Dejmek, M. Rayner, Preparation and encapsulation properties of double Pickering emulsions stabilized by quinoa starch granules, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 423 (2013) 147–153. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.060.
[116] B.P. Binks, J.H. Clint, Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions, Langmuir. 18 (2002) 1270–1273. https://doi.org/10.1021/la011420k.
[117] J.H. Clint, Adhesion and components of solid surface energies, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 6 (2001) 28–33. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00084-4.
[118] B. LE NEINDRE, Tensions superficielles et interfaciales, in: Sciences Fondamentales | Constantes Physico-Chimiques, 1993. https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42339210-k475.pdf (accessed September 25, 2020).
[119] S. Andrieu, P. Müller, Les surfaces solides: concepts et méthodes, EDP Sciences ; CNRS Éditions, Les Ulis; Paris, 2005.
[120] J.D. Berry, M.J. Neeson, R.R. Dagastine, D.Y.C. Chan, R.F. Tabor, Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry, Journal of Colloid and Interface Science. 454 (2015) 226–237. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.012.
[121] P. Finkle, H.D. Draper, J.H. Hildebrand, THE THEORY OF EMULSIFICATION [1], J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 2780–2788. https://doi.org/10.1021/ja01665a002.
[122] E. Vignati, R. Piazza, T.P. Lockhart, Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion, Langmuir. 19 (2003) 6650–6656. https://doi.org/10.1021/la034264l.
[123] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions †, Langmuir. 16 (2000) 8622–8631. https://doi.org/10.1021/la000189s.
[124] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Catastrophic Phase Inversion of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Silica, Langmuir. 16 (2000) 2539–2547. https://doi.org/10.1021/la991081j.
[125] M. Destribats, V. Lapeyre, E. Sellier, F. Leal-Calderon, V. Schmitt, V. Ravaine, Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Water-Dispersible Poly(*N* -isopropylacrylamide) Microgels: Understanding Anti-Finkle Behavior, Langmuir. 27 (2011) 14096–14107. https://doi.org/10.1021/la203476h.
[126] Y. Hua, Y. Chu, S. Zhang, Y. Zhu, J. Chen, Macroporous materials from water-in-oil high internal phase emulsion stabilized solely by water-dispersible copolymer particles, Polymer. 54 (2013) 5852–5857. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.055.
[127] B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, Particles Adsorbed at the Oil−Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and “Janus” Particles, Langmuir. 17 (2001) 4708–4710. https://doi.org/10.1021/la0103315.
[128] M. Lattuada, T.A. Hatton, Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles, Nano Today. 6 (2011) 286–308. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.04.008.
[129] A. Walther, M. Hoffmann, A.H.E. Müller, Emulsion Polymerization Using Janus Particles as Stabilizers, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 711–714. https://doi.org/10.1002/anie.200703224.
[130] V. Schmitt, M. Destribats, R. Backov, Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof, Comptes Rendus Physique. 15 (2014) 761–774. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2014.09.010.

[131] B.P. Binks, C.P. Whitby, Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 253 (2005) 105–115. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.116.
[132] B.P. Binks, J.H. Clint, C.P. Whitby, Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Bentonite Particles, Langmuir. 21 (2005) 5307–5316. https://doi.org/10.1021/la050255w.
[133] F. Lorignon, A. Gossard, M. Carboni, D. Meyer, Microstructural and rheological investigation of upcycled metal-organic frameworks stabilized Pickering emulsions, Journal of Colloid and Interface Science. 586 (2021) 305–314. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.093.
[134] T.R. Briggs, Emulsions with Finely Divided Solids, J. Ind. Eng. Chem. 13 (1921) 1008–1010. https://doi.org/10.1021/ie50143a022.
[135] B.R. Midmore, Preparation of a novel silica-stabilized oil/water emulsion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 132 (1998) 257–265. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00094-0.
[136] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 3007–3016. https://doi.org/10.1039/a902209k.
[137] N.P. Ashby, B.P. Binks, Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 5640–5646. https://doi.org/10.1039/b007098j.
[138] M. Cognet, J. Condomines, J. Cambedouzou, S. Madhavi, M. Carboni, D. Meyer, An original recycling method for Li-ion batteries through large scale production of Metal Organic Frameworks, Journal of Hazardous Materials. 385 (2020) 121603. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121603.
[139] B. Madivala, S. Vandebril, J. Fransaer, J. Vermant, Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions, Soft Matter. 5 (2009) 1717. https://doi.org/10.1039/b816680c.
[140] Y. Dong, L. Cao, J. Li, Y. Yang, J. Wang, Facile preparation of uio-66 /pam monoliths via co 2 -in-water hipes and their applications, RSC Advances. 8 (2018) 32358–32367. https://doi.org/10.1039/C8RA05809A.
[141] J. Wang, H. Zhu, B.-G. Li, S. Zhu, Interconnected Porous Monolith Prepared via UiO-66 Stabilized Pickering High Internal Phase Emulsion Template, Chemistry - A European Journal. 24 (2018) 16426–16431. https://doi.org/10.1002/chem.201803628.
[142] J. Thieme, S. Abend, G. Lagaly, Aggregation in Pickering emulsions, Colloid Polym Sci. 277 (1999) 257–260. https://doi.org/10.1007/PL00013752.
[143] J. Frelichowska, M.-A. Bolzinger, Y. Chevalier, Pickering emulsions with bare silica, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 343 (2009) 70–74. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.031.
[144] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size, Langmuir. 17 (2001) 4540–4547. https://doi.org/10.1021/la0103822.
[145] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, Factors that Affect Pickering Emulsions Stabilized by Graphene Oxide, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 4843–4855. https://doi.org/10.1021/am400582n.
[146] 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. https://doi.org/10.1039/b002582h.
[147] J. R. MacNab, Interaction of oils with Surfactants, University of Hull, 1996. https://core.ac.uk/download/pdf/2731869.pdf.
[148] J. Zhou, X. Qiao, B.P. Binks, K. Sun, M. Bai, Y. Li, Y. Liu, Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe_3O_4 Nanoparticles, Langmuir. 27 (2011) 3308–3316. https://doi.org/10.1021/la1036844.
[149] Z. Zheng, X. Zheng, H. Wang, Q. Du, Macroporous Graphene Oxide–Polymer Composite Prepared through Pickering High Internal Phase Emulsions, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 7974–7982. https://doi.org/10.1021/am4020549.

[150] H. Tan, G. Sun, W. Lin, C. Mu, T. Ngai, Gelatin Particle-Stabilized High Internal Phase Emulsions as Nutraceutical Containers, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 13977–13984. https://doi.org/10.1021/am503341j.
[151] B. Zhang, J. Zhang, C. Liu, L. Peng, X. Sang, B. Han, X. Ma, T. Luo, X. Tan, G. Yang, High-internal-phase emulsions stabilized by metal-organic frameworks and derivation of ultralight metal-organic aerogels, Scientific Reports. 6 (2016). https://doi.org/10.1038/srep21401.
[152] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, High internal phase emulsions (HIPEs) — Structure, properties and use in polymer preparation, in: Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996: pp. 163–214. https://doi.org/10.1007/3-540-60484-7_4.
[153] S. Arditty, V. Schmitt, J. Giermanska-Kahn, F. Leal-Calderon, Materials based on solid-stabilized emulsions, Journal of Colloid and Interface Science. 275 (2004) 659–664. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.001.
[154] T.G. Mason, J. Bibette, D.A. Weitz, Yielding and Flow of Monodisperse Emulsions, Journal of Colloid and Interface Science. 179 (1996) 439–448. https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0235.
[155] B.P. Binks, J.A. Rodrigues, Enhanced Stabilization of Emulsions Due to Surfactant-Induced Nanoparticle Flocculation, Langmuir. 23 (2007) 7436–7439. https://doi.org/10.1021/la700597k.
[156] S. Bridges, L. Robinson, Centrifuges, in: A Practical Handbook for Drilling Fluids Processing, Elsevier, 2020: pp. 475–488. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821341-4.00021-X.
[157] A.M. Spasic, Introduction, in: Interface Science and Technology, Elsevier, 2018: pp. 1–25. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813836-6.00001-5.
[158] Z. Huang, M. Su, Q. Yang, Z. Li, S. Chen, Y. Li, X. Zhou, F. Li, Y. Song, A general patterning approach by manipulating the evolution of two-dimensional liquid foams, Nat Commun. 8 (2017) 14110. https://doi.org/10.1038/ncomms14110.
[159] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves, Springer, New York, 2004.
[160] T.H. Whitesides, D.S. Ross, Experimental and Theoretical Analysis of the Limited Coalescence Process: Stepwise Limited Coalescence, Journal of Colloid and Interface Science. 169 (1995) 48–59. https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1005.
[161] S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmitt, F. Leal-Calderon, Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions, Eur. Phys. J. E. 11 (2003) 273–281. https://doi.org/10.1140/epje/i2003-10018-6.
[162] 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. Funct. Mater. 22 (2012) 2642–2654. https://doi.org/10.1002/adfm.201102564.
[163] M. Liu, L. Tie, J. Li, Y. Hou, Z. Guo, Underoil superhydrophilic surfaces: water adsorption in metal–organic frameworks, J. Mater. Chem. A. 6 (2018) 1692–1699. https://doi.org/10.1039/C7TA09711E.
[164] B. Xiao, Q. Yuan, R.A. Williams, Exceptional function of nanoporous metal organic framework particles in emulsion stabilisation, CHEMICAL COMMUNICATIONS. 49 (2013) 8208–8210. https://doi.org/10.1039/c3cc43689f.
[165] C. Liu, J. Zhang, L. Zheng, J. Zhang, X. Sang, X. Kang, B. Zhang, T. Luo, X. Tan, B. Han, Metal-Organic Framework for Emulsifying Carbon Dioxide and Water, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 11372–11376. https://doi.org/10.1002/anie.201602150.
[166] Z. Li, J. Zhang, T. Luo, X. Tan, C. Liu, X. Sang, X. Ma, B. Han, G. Yang, High internal ionic liquid phase emulsion stabilized by metal-organic frameworks, Soft Matter. 12 (2016) 8841–8846. https://doi.org/10.1039/c6sm01610c.
[167] H. Zhu, Q. Zhang, S. Zhu, Assembly of a Metal-Organic Framework into 3 D Hierarchical Porous Monoliths Using a Pickering High Internal Phase Emulsion Template, Chem. Eur. J. 22 (2016) 8751–8755. https://doi.org/10.1002/chem.201600313.

[168] M. Destribats, M. Wolfs, F. Pinaud, V. Lapeyre, E. Sellier, V. Schmitt, V. Ravaine, Pickering Emulsions Stabilized by Soft Microgels: Influence of the Emulsification Process on Particle Interfacial Organization and Emulsion Properties, Langmuir. 29 (2013) 12367–12374. https://doi.org/10.1021/la402921b.

[169] F. Zhang, L. Liu, X. Tan, X. Sang, J. Zhang, C. Liu, B. Zhang, B. Han, G. Yang, Pickering emulsions stabilized by a metal–organic framework (MOF) and graphene oxide (GO) for producing MOF/GO composites, Soft Matter. 13 (2017) 7365–7370. https://doi.org/10.1039/C7SM01567D.

[170] Y. Yang, L. Cao, J. Li, Y. Dong, J. Wang, High-Performance Composite Monolith Synthesized via HKUST-1 Stabilized HIPEs and Its Adsorptive Properties, Macromol. Mater. Eng. 303 (2018) 1800426. https://doi.org/10.1002/mame.201800426.

[171] Z. Yang, L. Cao, J. Li, J. Lin, J. Wang, Facile synthesis of Cu-BDC/Poly(N-methylol acrylamide) HIPE monoliths via CO2-in-water Emulsion stabilized by metal-organic framework, POLYMER. 153 (2018) 17–23. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.085.

[172] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J.C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 481–558. https://doi.org/10.1039/C6CS00829A.

[173] P. Jin, W. Tan, J. Huo, T. Liu, Y. Liang, S. Wang, D. Bradshaw, Hierarchically porous MOF/polymer composites via interfacial nanoassembly and emulsion polymerization, Journal of Materials Chemistry A. 6 (2018) 20473–20479. https://doi.org/10.1039/C8TA06766J.

[174] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3-Oxo-Centered Trinuclear Units, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10223–10230. https://doi.org/10.1021/ja0621086.

[175] R. Navarro Amador, L. Cirre, M. Carboni, D. Meyer, BTEX removal from aqueous solution with hydrophobic Zr metal organic frameworks, Journal of Environmental Management. 214 (2018) 17–22. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.097.

[176] K. Sini, D. Bourgeois, M. Idouhar, M. Carboni, D. Meyer, Metal–organic framework sorbents for the removal of perfluorinated compounds in an aqueous environment, New J. Chem. 42 (2018) 17889–17894. https://doi.org/10.1039/C8NJ03312A.

[177] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional), Pure and Applied Chemistry. 54 (1982) 2201–2218. https://doi.org/10.1351/pac198254112201.

[178] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023.

[179] Adsorption by Powders and Porous Solids, Elsevier, 1999. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3.

[180] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry. 87 (2015) 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117.

[181] L.G. Joyner, E.P. Barrett, R. Skold, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 3155–3158. https://doi.org/10.1021/ja01151a046.

[182] R. Bardestani, G.S. Patience, S. Kaliaguine, Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT, Can. J. Chem. Eng. 97 (2019) 2781–2791. https://doi.org/10.1002/cjce.23632.

[183] A. Sze, D. Erickson, L. Ren, D. Li, Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow, Journal of Colloid and Interface Science. 261 (2003) 402–410. https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00142-5.

[184] B. Payre, E. Gontier, A. Jarray, Y. Martinez, J.P. Laugier, A. Delalleau, B.M. Gaillard, I. Anselme, D. Goudounèche, I. Fourquaux, M. Hemati, V. Gerbaud, M.B. Delisle, C. Guilbeau-Frugier, A new HPF specimen carrier adapter for the use of high-pressure freezing with cryoscanning electron microscope: two applications: stearic acid organization in a hydroxypropyl methylcellulose matrix and mice myocardium, Journal of Microscopy. 271 (2018) 255–265. https://doi.org/10.1111/jmi.12713.

[185] S. Kovačič, M. Mazaj, M. Ješelnik, D. Pahovnik, E. Žagar, C. Slugovc, N.Z. Logar, Synthesis and Catalytic Performance of Hierarchically Porous MIL-100(Fe)@polyHIPE Hybrid Membranes, Macromolecular Rapid Communications. 36 (2015) 1605–1611. https://doi.org/10.1002/marc.201500241.

[186] P. Song, G. Natale, J. Wang, T. Bond, H. Hejazi, H. de la H. Siegler, I. Gates, Q. Lu, 2D and 3D Metal-Organic Framework at the Oil/Water Interface: A Case Study of Copper Benzenedicarboxylate, Adv. Mater. Interfaces. 6 (2019) 1801139. https://doi.org/10.1002/admi.201801139.

[187] Z. Li, J. Zhang, T. Luo, X. Tan, C. Liu, X. Sang, X. Ma, B. Han, G. Yang, High internal ionic liquid phase emulsion stabilized by metal–organic frameworks, Soft Matter. 12 (2016) 8841–8846. https://doi.org/10.1039/C6SM01610C.

[188] J. D. H. Donnay, D. Harker, A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais, American Mineralogist. 22 (1937) 446–467.

[189] D. Liu, Y. Liu, F. Dai, J. Zhao, K. Yang, C. Liu, Size- and morphology-controllable synthesis of MIL-96 (Al) by hydrolysis and coordination modulation of dual aluminium source and ligand systems, Dalton Trans. 44 (2015) 16421–16429. https://doi.org/10.1039/C5DT02379C.

[190] M. Benzaqui, R.S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou, C. Serre, Revisiting the Aluminum Trimesate-Based MOF (MIL-96): From Structure Determination to the Processing of Mixed Matrix Membranes for CO_2 Capture, Chem. Mater. 29 (2017) 10326–10338. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03203.

[191] G.W. Lu, P. Gao, Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery, in: Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems, Elsevier, 2010: pp. 59–94. https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2025-2.10003-4.

[192] A. Kumar, C.K. Dixit, Methods for characterization of nanoparticles, in: Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids, Elsevier, 2017: pp. 43–58. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1.

[193] M.N. Lee, H.K. Chan, A. Mohraz, Characteristics of Pickering Emulsion Gels Formed by Droplet Bridging, Langmuir. 28 (2012) 3085–3091. https://doi.org/10.1021/la203384f.

[194] D.J. French, P. Taylor, J. Fowler, P.S. Clegg, Making and breaking bridges in a Pickering emulsion, Journal of Colloid and Interface Science. 441 (2015) 30–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.032.

[195] W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, W.B. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, Colloidal dispersions, 1. paperback ed., reprinted, transferred to digital printing, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.

[196] R. Oliver, J.G.B. Smith, The role of turbulent fluid dynamics in water/oil emulsion formation, Physics of Fluids A: Fluid Dynamics. 3 (1991) 1456–1456. https://doi.org/10.1063/1.857991.

[197] M.V. Kempin, M. Kraume, A. Drews, W/O Pickering emulsion preparation using a batch rotor-stator mixer – Influence on rheology, drop size distribution and filtration behavior, Journal of Colloid and Interface Science. 573 (2020) 135–149. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.103.

[198] M.V. Kempin, A. Drews, What Governs Pickering Emulsion Properties During Preparation via Batch Rotor-Stator Homogenizers?, Chemie Ingenieur Technik. 93 (2021) 311–317. https://doi.org/10.1002/cite.202000130.

[199] È. Tsabet, L. Fradette, Effect of the properties of oil, particles, and water on the production of Pickering emulsions, Chemical Engineering Research and Design. 97 (2015) 9–17. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.016.
[200] L.G. Torres, R. Iturbe, M.J. Snowden, B.Z. Chowdhry, S.A. Leharne, Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 302 (2007) 439–448. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.009.
[201] M.V. Tzoumaki, T. Moschakis, V. Kiosseoglou, C.G. Biliaderis, Oil-in-water emulsions stabilized by chitin nanocrystal particles, Food Hydrocolloids. 25 (2011) 1521–1529. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.008.
[202] C. Qiu, J. Wang, Y. Qin, X. Xu, Z. Jin, Characterization and Mechanisms of Novel Emulsions and Nanoemulsion Gels Stabilized by Edible Cyclodextrin-Based Metal–Organic Frameworks and Glycyrrhizic Acid, Journal of Agricultural and Food Chemistry. 67 (2019) 391–398. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b03065.
[203] X. Qiao, J. Zhou, B.P. Binks, X. Gong, K. Sun, Magnetorheological behavior of Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe3O4 nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 412 (2012) 20–28. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.06.026.
[204] Y. Liang, X. Yuan, L. Wang, X. Zhou, X. Ren, Y. Huang, M. Zhang, J. Wu, W. Wen, Highly stable and efficient electrorheological suspensions with hydrophobic interaction, Journal of Colloid and Interface Science. 564 (2020) 381–391. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.129.
[205] Introduction, in: Rheology Series, Elsevier, 1989: pp. 1–10. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-87469-6.50005-6.
[206] Rheology of Suspensions, in: Rheology Series, Elsevier, 1989: pp. 115–139. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-87469-6.50011-1.
[207] T. Winuprasith, M. Suphantharika, Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind, Food Hydrocolloids. 43 (2015) 690–699. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.07.027.
[208] F. Ye, M. Miao, S.W. Cui, B. Jiang, Z. Jin, X. Li, Characterisations of oil-in-water Pickering emulsion stabilized hydrophobic phytoglycogen nanoparticles, Food Hydrocolloids. 76 (2018) 78–87. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.003.
[209] B.P. Binks, J.H. Clint, C.P. Whitby, Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Bentonite Particles, Langmuir. 21 (2005) 5307–5316. https://doi.org/10.1021/la050255w.
[210] P. Chatterjee, G.A. Sowiak, P.T. Underhill, Effect of phase change on the rheology and stability of paraffin wax-in-water Pickering emulsions, Rheol Acta. 56 (2017) 601–613. https://doi.org/10.1007/s00397-017-1021-4.
[211] J. Chen, R. Vogel, S. Werner, G. Heinrich, D. Clausse, V. Dutschk, Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 382 (2011) 238–245. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.003.
[212] K. Hyun, M. Wilhelm, C.O. Klein, K.S. Cho, J.G. Nam, K.H. Ahn, S.J. Lee, R.H. Ewoldt, G.H. McKinley, A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS), Progress in Polymer Science. 36 (2011) 1697–1753. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002.
[213] Y. Chevalier, M.-A. Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 439 (2013) 23–34. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054.
[214] Y.-T. Xu, T.-X. Liu, C.-H. Tang, Novel pickering high internal phase emulsion gels stabilized solely by soy β-conglycinin, Food Hydrocolloids. 88 (2019) 21–30. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.031.

[215] Y. Zhu, S. Huan, L. Bai, A. Ketola, X. Shi, X. Zhang, J.A. Ketoja, O.J. Rojas, High Internal Phase Oil-in-Water Pickering Emulsions Stabilized by Chitin Nanofibrils: 3D Structuring and Solid Foam, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 11240–11251. https://doi.org/10.1021/acsami.9b23430.
[216] T.G. Mason, New fundamental concepts in emulsion rheology, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 4 (1999) 231–238. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(99)00035-7.
[217] M.-D. Lacasse, G.S. Grest, D. Levine, T.G. Mason, D.A. Weitz, Model for the Elasticity of Compressed Emulsions, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3448–3451. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.3448.
[218] S. Cohen-Addad, R. Höhler, Rheology of foams and highly concentrated emulsions, Current Opinion in Colloid & Interface Science. 19 (2014) 536–548. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.11.003.
[219] T.G. Mason, J. Bibette, D.A. Weitz, Elasticity of Compressed Emulsions, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2051–2054. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.2051.
[220] C.P. Whitby, M. Krebsz, Coalescence in concentrated Pickering emulsions under shear, Soft Matter. 10 (2014) 4848–4854. https://doi.org/10.1039/C4SM00491D.
[221] M. Wickenheisser, T. Paul, C. Janiak, Prospects of monolithic MIL-MOF@poly(NIPAM)HIPE composites as water sorption materials, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS. 220 (2016) 258–269. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.008.
[222] J.M.G. Lankveld, J. Lyklema, Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin—water interface. III. Emulsification of paraffin in aqueous solutions of polyvinyl alcohol and the properties of paraffin-in-water emulsions stabilized by polyvinyl alcohol, Journal of Colloid and Interface Science. 41 (1972) 475–483. https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90371-2.
[223] S. Yang, Y. Wang, Y. Jia, X. Sun, P. Sun, Y. Qin, R. Li, H. Liu, C. Nie, Tailoring the morphology and epoxy group content of glycidyl methacrylate-based polyHIPE monoliths via radiation-induced polymerization at room temperature, Colloid Polym Sci. 296 (2018) 1005–1016. https://doi.org/10.1007/s00396-018-4307-x.
[224] F. Lorignon, A. Gossard, M. Carboni, D. Meyer, From wastes to interconnected porous monolith: Upcycling of Al-based metal organic framework via pickering emulsion template, Materials Letters. 296 (2021) 129931. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129931.
[225] Y. Yang, L. Cao, J. Li, Y. Dong, J. Wang, High-Performance Composite Monolith Synthesized via HKUST-1 Stabilized HIPEs and Its Adsorptive Properties, Macromolecular Materials and Engineering. 303 (2018). https://doi.org/10.1002/mame.201800426.
[226] C. Ma, J. Wang, L. Cao, Preparation of macroporous hybrid monoliths via iron-based MOFs-STABILIZED CO_2 -in-water HIPEs and use for β-amylase immobilization, Polym Adv Technol. 31 (2020) 2967–2979. https://doi.org/10.1002/pat.5019.
[227] L.D. O'Neill, H. Zhang, D. Bradshaw, Macro-/microporous MOF composite beads, J. Mater. Chem. 20 (2010) 5720. https://doi.org/10.1039/c0jm00515k.
[228] S. Ploychompoo, Q. Liang, X. Zhou, C. Wei, H. Luo, Fabrication of Zn-MOF-74/polyacrylamide coated with reduced graphene oxide (Zn-MOF-74/rGO/PAM) for As(III) removal, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 125 (2021) 114377. https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114377.
[229] S. Whitaker, Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law, Transp Porous Med. 1 (1986) 3–25. https://doi.org/10.1007/BF01036523.
[230] J.M.P.Q. Delgado, ed., Heat and mass transfer in porous media, Springer-Verlag, Berlin ; New York, 2012.
[231] P. Du Plessis, A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams, Chemical Engineering Science. 49 (1994) 3545–3553. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00170-7.
[232] J. G. Fourie, J. P. Du Plessis, Pressure drop modelling in cellular metallic foams, Chemical Engineering Science. 57 (2002) 2781–2789. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00166-5.

[233] J. Bréard, Y. Henzel, F. Trochu, R. Gauvin, Analysis of dynamic flows through porous media. Part II: Deformation of a double-scale fibrous reinforcement: Analysis of Dynamic Flows. II, Polym Compos. 24 (2003) 409–421. https://doi.org/10.1002/pc.10039.
[234] F.C. Leinweber, U. Tallarek, Chromatographic performance of monolithic and particulate stationary phases, Journal of Chromatography A. 1006 (2003) 207–228. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00391-1.
[235] R. Mravljak, O. Bizjak, M. Podlogar, A. Podgornik, Effect of polyHIPE porosity on its hydrodynamic properties, Polymer Testing. 93 (2021) 106590. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106590.
[236] H.-Y. Huang, C.-L. Lin, C.-Y. Wu, Y.-J. Cheng, C.-H. Lin, Metal organic framework–organic polymer monolith stationary phases for capillary electrochromatography and nano-liquid chromatography, Analytica Chimica Acta. 779 (2013) 96–103. https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.071.
[237] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W.L. Queen, M.R. Hudson, O.M. Yaghi, Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 4369–4381. https://doi.org/10.1021/ja500330a.
[238] C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, L. Chi, G. Lu, Defect-Controlled Preparation of UiO-66 Metal-Organic Framework Thin Films with Molecular Sieving Capability, Chemistry - An Asian Journal. 11 (2016) 207–210. https://doi.org/10.1002/asia.201501079.
[239] M. Kalaj, K.E. Prosser, S.M. Cohen, Room temperature aqueous synthesis of UiO-66 derivatives *via* postsynthetic exchange, Dalton Trans. 49 (2020) 8841–8845. https://doi.org/10.1039/D0DT01939A.
[240] R. D'Amato, A. Donnadio, M. Carta, C. Sangregorio, D. Tiana, R. Vivani, M. Taddei, F. Costantino, Water-Based Synthesis and Enhanced CO_2 Capture Performance of Perfluorinated Cerium-Based Metal–Organic Frameworks with UiO-66 and MIL-140 Topology, ACS Sustainable Chem. Eng. 7 (2019) 394–402. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03765.
[241] M.J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P.A. Chater, A.K. Kleppe, M.G. Tucker, H. Wilhelm, N.P. Funnell, F.-X. Coudert, A.L. Goodwin, Correlated defect nanoregions in a metal–organic framework, Nat Commun. 5 (2014) 4176. https://doi.org/10.1038/ncomms5176.
[242] H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud, D. De Vos, Green synthesis of zirconium-MOFs, CrystEngComm. 17 (2015) 4070–4074. https://doi.org/10.1039/C5CE00618J.
[243] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, D. Zhao, A Modulated Hydrothermal (MHT) Approach for the Facile Synthesis of UiO-66-Type MOFs, Inorg. Chem. 54 (2015) 4862–4868. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00435.
[244] F. Maran, D. Celadon, M.G. Severin, E. Vianello, Electrochemical determination of the pKa of weak acids in N,N-dimethylformamide, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 9320–9329. https://doi.org/10.1021/ja00024a041.
[245] T. Devic, C. Serre, High valence 3p and transition metal based MOFs, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 6097–6115. https://doi.org/10.1039/C4CS00081A.
[246] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals, Chem. Eur. J. 17 (2011) 6643–6651. https://doi.org/10.1002/chem.201003211.
[247] T. Lee, Y.H. Chang, H.L. Lee, Crystallization process development of metal–organic frameworks by linking secondary building units, lattice nucleation and luminescence: insight into reproducibility, CrystEngComm. 19 (2017) 426–441. https://doi.org/10.1039/C6CE02246D.
[248] I.D. Rahmawati, R. Ediati, D. Prasetyoko, Synthesis of UiO-66 Using Solvothermal Method at High Temperature, IJPS. 0 (2014). https://doi.org/10.12962/j23546026.y2014i1.417.
[249] Y. Han, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, Y. Wei, S. Xu, G. Zhang, C. Song, Z. Zhang, X. Guo, Facile synthesis of morphology and size-controlled zirconium metal–organic framework UiO-66: the role of

hydrofluoric acid in crystallization, CrystEngComm. 17 (2015) 6434–6440. https://doi.org/10.1039/C5CE00729A.
[250] A. Ghorbanpour, L.D. Huelsenbeck, D.-M. Smilgies, G. Giri, Oriented UiO-66 thin films through solution shearing, CrystEngComm. 20 (2018) 294–300. https://doi.org/10.1039/C7CE01801K.
[251] K.-U. Goss, The p K_a Values of PFOA and Other Highly Fluorinated Carboxylic Acids, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 456–458. https://doi.org/10.1021/es702192c.
[252] M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Colón, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, O.K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, Chem. Commun. 49 (2013) 9449. https://doi.org/10.1039/c3cc46105j.
[253] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y.K. Hwang, U.-H. Lee, S.R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66, Inorg. Chem. 53 (2014) 2491–2500. https://doi.org/10.1021/ic402514n.
[254] C. Healy, K.M. Patil, B.H. Wilson, L. Hermanspahn, N.C. Harvey-Reid, B.I. Howard, C. Kleinjan, J. Kolien, F. Payet, S.G. Telfer, P.E. Kruger, T.D. Bennett, The thermal stability of metal-organic frameworks, Coordination Chemistry Reviews. 419 (2020) 213388. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213388.
[255] S. He, H. Wang, C. Zhang, S. Zhang, Y. Yu, Y. Lee, T. Li, A generalizable method for the construction of MOF@polymer functional composites through surface-initiated atom transfer radical polymerization, Chem. Sci. 10 (2019) 1816–1822. https://doi.org/10.1039/C8SC03520B.
[256] Y. Huang, Y. Jiao, T. Chen, Y. Gong, S. Wang, Y. Liu, D.S. Sholl, K.S. Walton, Tuning the Wettability of Metal–Organic Frameworks via Defect Engineering for Efficient Oil/Water Separation, ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 34413–34422. https://doi.org/10.1021/acsami.0c08803.
[257] N. Briggs, A.K.Y. Raman, L. Barrett, C. Brown, B. Li, D. Leavitt, C.P. Aichele, S. Crossley, Stable pickering emulsions using multi-walled carbon nanotubes of varying wettability, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 537 (2018) 227–235. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.010.
[258] D. Nguyen, V. Balsamo, Emulsification of Heavy Oil in Aqueous Solutions of Poly(vinyl alcohol): A Method for Reducing Apparent Viscosity of Production Fluids, Energy Fuels. 27 (2013) 1736–1747. https://doi.org/10.1021/ef3014986.
[259] B.R. Midmore, Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of O/W emulsions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 145 (1998) 133–143. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00577-9.
[260] B.P. Binks, J.A. Rodrigues, W.J. Frith, Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant, Langmuir. 23 (2007) 3626–3636. https://doi.org/10.1021/la0634600.
[261] M. Zembyla, A. Lazidis, B.S. Murray, A. Sarkar, Water-in-Oil Pickering Emulsions Stabilized by Synergistic Particle–Particle Interactions, Langmuir. 35 (2019) 13078–13089. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02026.
[262] D.M. Poojary, A. Clearfield, Application of X-ray Powder Diffraction Techniques to the Solution of Unknown Crystal Structures, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 414–422. https://doi.org/10.1021/ar960143j.
[263] J. Kacher, C. Landon, B.L. Adams, D. Fullwood, Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis, Ultramicroscopy. 109 (2009) 1148–1156. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.04.007.
[264] M. Daturi, Infrared Characterisation of Metal Organic Frameworks, CPC. 2 (2012) 178–188. https://doi.org/10.2174/1877946811202020178.
[265] J.G. Calvert, Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990), Pure and Applied Chemistry. 62 (1990) 2167–2219. https://doi.org/10.1351/pac199062112167.

[266] M. Kaszuba, J. Corbett, F.M. Watson, A. Jones, High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques, Phil. Trans. R. Soc. A. 368 (2010) 4439–4451. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0175.
[267] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, Journal of Controlled Release. 235 (2016) 337–351. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017.

ANNEXES

Annexe I : Techniques expérimentales

A. Diffraction des rayons X

I. Principe

Le principe de la Diffraction des Rayons X repose sur le fait que, dans un cristal se trouvent des atomes répartis régulièrement dans un réseau tridimensionnel qui forment des plans d'atomes parallèles et équidistants nommés plans réticulaires (appelés les indices de Miller h, k, l) [262]. Lorsqu'un faisceau de rayons X tombe sur un plan cristallographique avec un angle d'incidence Θ, la diffraction suit les lois de la réflexion normale et l'angle de diffraction est égale à l'angle d'incidence Θ. Mais le faisceau incident peut pénétrer la matière et atteindre simultanément plusieurs plans réticulaires parallèles(Figure 98) [262].

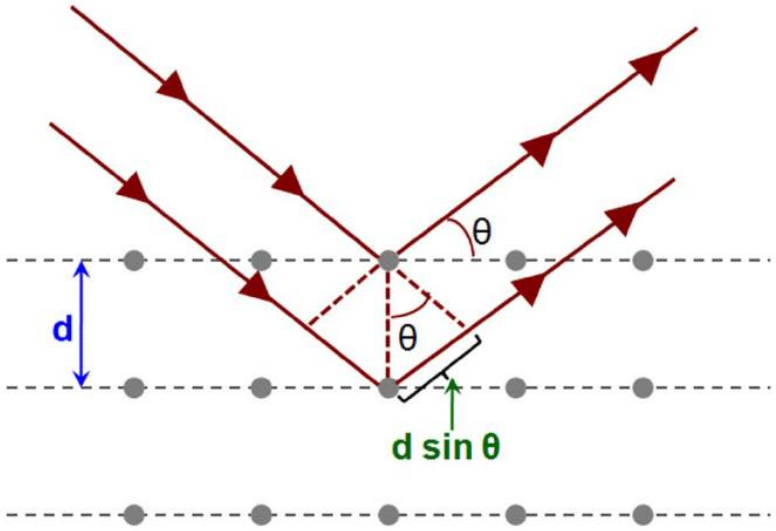


Figure 98 : Illustration des faisceaux de rayons X

Les ondes réfléchies par les différents plans ne sont généralement pas en phase et se détruisent mutuellement si la différence de chemin parcouru entre les rayons des plans consécutifs n'est pas égale à un nombre entier de longueur d'onde. Dans le cas où les ondes ne se détruisent pas, celles-ci donnent lieu à des interférences : c'est la loi de Bragg [263].

$$2d\sin(\theta) = n \cdot \lambda \qquad (22)$$

Avec d la distance inter réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ; θ l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde des

rayons. Le principe de l'analyse radiocristallographique consiste donc à enregistrer, pour chaque groupe de rayons diffractés par un plan réticulaire, l'angle θ qui le caractérise [262,263].

II. Dispositif

Le diffractomètre à rayons X (Figure 99), de longueurs d'onde comprises entre 10^{-1} et 50 Å, est constitué d'un tube, d'un détecteur ainsi que de fentes. A l'intérieur du tube, les électrons sont générés à l'aide d'un filament de tungstène par effet thermoélectrique, et accélérés sous l'effet d'une différence de potentiel. C'est en frappant l'anticathode (la cible), qu'une partie des électrons provoque l'émission des rayons X [262,263].

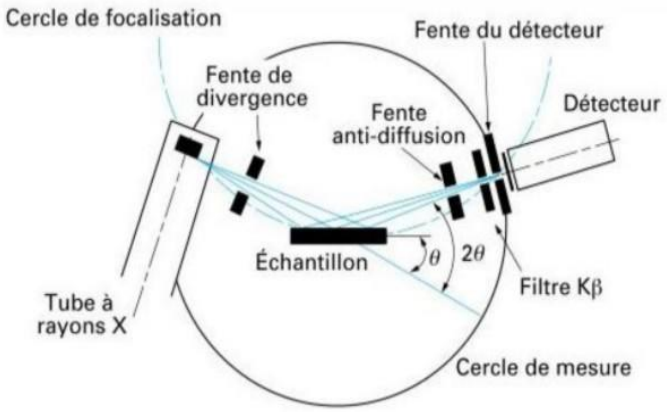


Figure 99 : Schéma d'un diffractomètre à rayons X

B. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

I. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de lumière par des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique, l'adsorption est ensuite convertie en vibration moléculaire. L'adsorption est mesurée en fonction de la longueur d'onde et correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Le spectre est donc moyen pour visualiser et identifier des fonctions chimiques dans des composés organiques et inorganiques [264]. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée.

II. Dispositif

L'acquisition des spectres FTIR n'est pas réalisée avec des instruments dispersifs classiques mais les spectres montrent un rapport signal sur bruit significativement plus élevé, les spectres obtenus ont une précision de longueur d'onde supérieure. Une source continue génère de la lumière IR sur un large éventail de longueurs d'onde infrarouges. La lumière infrarouge passe ensuite par un interféromètre et est ensuite dirigée vers l'échantillon. Cela donne un interférogramme, le signal brut, qui représente l'intensité de la lumière en fonction de la position du miroir (Figure 100). Ce signal doit être traité à l'aide de la transformée de Fourier (FT) pour produire le tracé plus familier de l'intensité Infrarouge par rapport au nombre d'ondes. D'où le nom FT-IR [264].

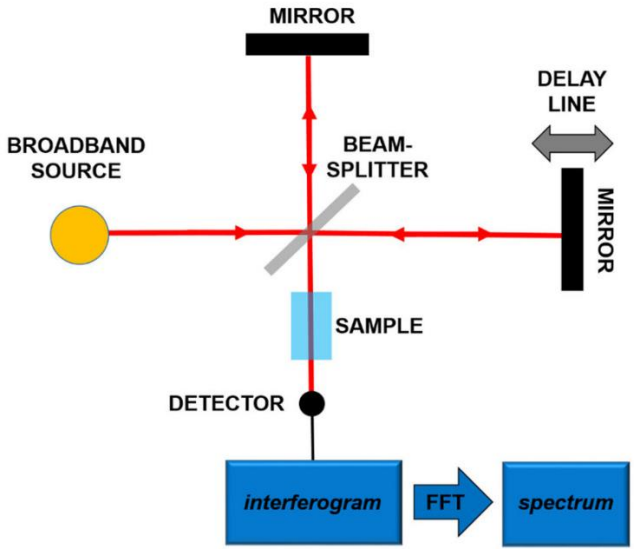


Figure 100 : Dispositif pour réaliser une Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

C. Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) permet l'observation topographique des surfaces en formant une image reconstruite numériquement en noir et blanc, avec des effets de relief. La technique de microscopie électronique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (électrons rétro diffusés, électrons secondaires). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

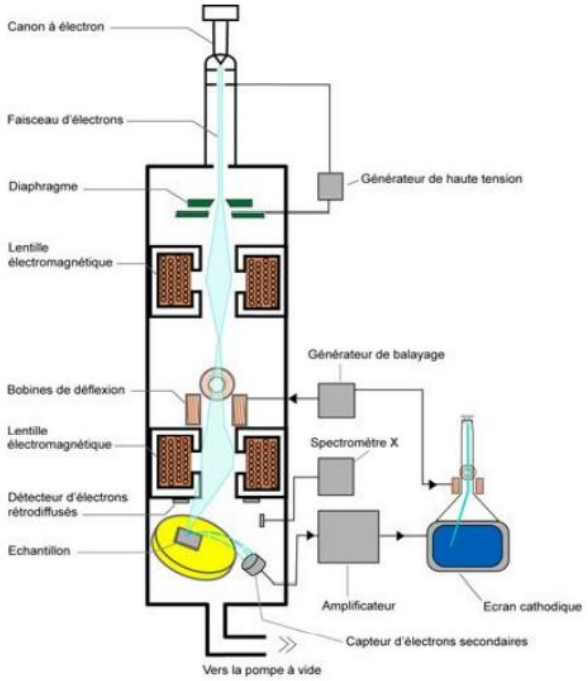


Figure 101 : Schéma représentatif du microscope électronique à balayage

D. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote

La mesure de porosité par adsorption-désorption d'azote à 77 K est la technique couramment utilisée pour les caractérisations de solides mésoporeux, recommandée par IUPAC. L'isotherme d'adsorption d'azote est construite point par point en mettant une masse exacte de matériau en contact d'un volume précis d'azote et en laissant l'adsorption sur la surface atteindre son équilibre. L'allure des isothermes dépend du réseau poreux et du mécanisme d'adsorption (Figure 102) [265].

L'isotherme de type I caractérise les réseaux microporeux. Elle est réversible, ce qui signifie que l'adsorption et la désorption se font dans les mêmes intervalles de pressions. Aux fortes pressions en azote le matériau atteint la saturation ce qui se traduit par une asymptote horizontale. L'isotherme I(a) témoigne de la présence de micropores (< 1 nm) tandis que l'isotherme I(b) une plus large distribution de taille. L'isotherme de type II est une isotherme réversible caractérisant des matériaux non poreux ou macroporeux, il est conseillé d d'analyser les matériaux macroporeux par la porosité-mercure. L'adsorption monocouche est favorisée jusqu'au point d'inflexion B (Figure 102) puis des multicouches s'adsorbent avec l'augmentation de pression relative. Ce point est absent du type III où les énergies d'adsorption adsorbat/adsorbat sont faibles favorisant la formation de multicouches. L'isotherme de type IV

est obtenue pour des matériaux mésoporeux dans lesquels a lieu une condensation capillaire. Le plus souvent cela se traduit par la formation d'une hystérésis (IV(a)). Ces forces provoquent un retard à la désorption à l'origine de la non-réversibilité. La forme de cette hystérésis apporte des informations sur le réseau mésoporeux. Dans le cas de mésopores de petites taille (< 4 nm) l'hystérésis est absente (IV(b)). Les isothermes de type III et V diffèrent des isothermes II et IV aux faibles pressions. Ce changement apparait lorsque les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont faibles. L'isotherme de type VI peuvent avoir deux origines : soit l'adsorption de couches successives sur un matériau non poreux ou macroporeux, où un palier correspond à une couche, soit des porosités indépendantes qui se remplissent successivement. A partir des données obtenues par ces isothermes, plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer les caractéristiques du matériau. Les plus courantes étant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour le calcul des surfaces spécifiques et la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) pour le calcul des tailles de pores.

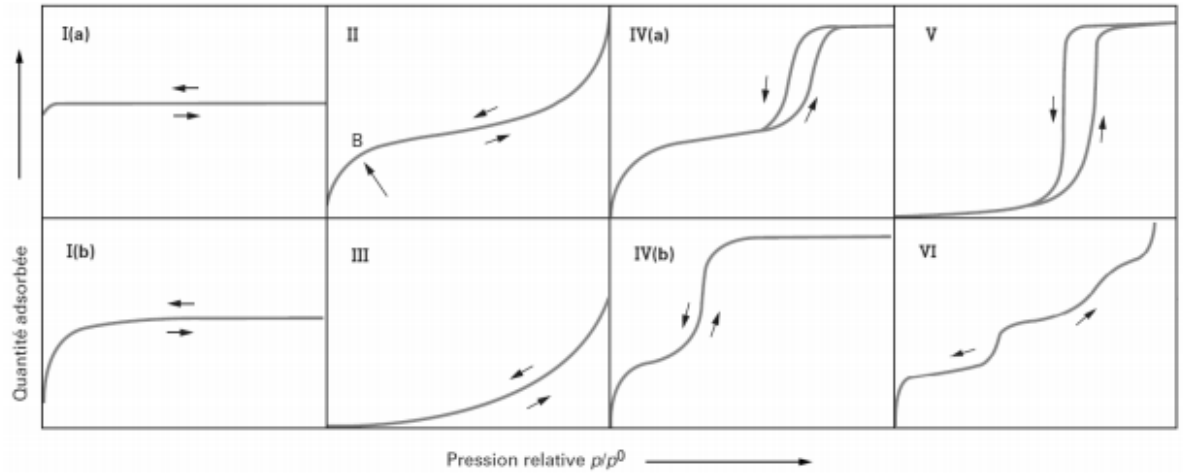


Figure 102 : Types d'isothermes d'adsorption et désorption

E. Mesure de la tension interfaciale

Le tensiomètre à goutte permet la détermination de la tension interfaciale dynamique entre deux liquides immiscibles. La tension interfaciale est déterminée en effectuant une analyse numérique de la forme du profil d'une goutte d'un premier fluide formée dans une cuvette de mesure contenant le second milieu. Le principe s'applique également dans le cas de la mesure de la tension superficielle entre un liquide et un gaz.

I. Méthode de la goutte montante/pendante

La configuration de la goutte pendante, c'est lorsque la densité du fluide de la goutte est plus élevée que celle du fluide dans la cuvette (Figure 103.a). Dans ce cas, un capillaire droit dont l'extrémité plonge dans la cuvette et la goutte pend à l'extrémité du capillaire. Dans le cas inverse, celui de la goutte montante, un capillaire recourbé dont l'extrémité plonge dans la cuvette de mesure ; la goutte monte à l'extrémité du capillaire tout en y restant fixée (Figure 103.b).

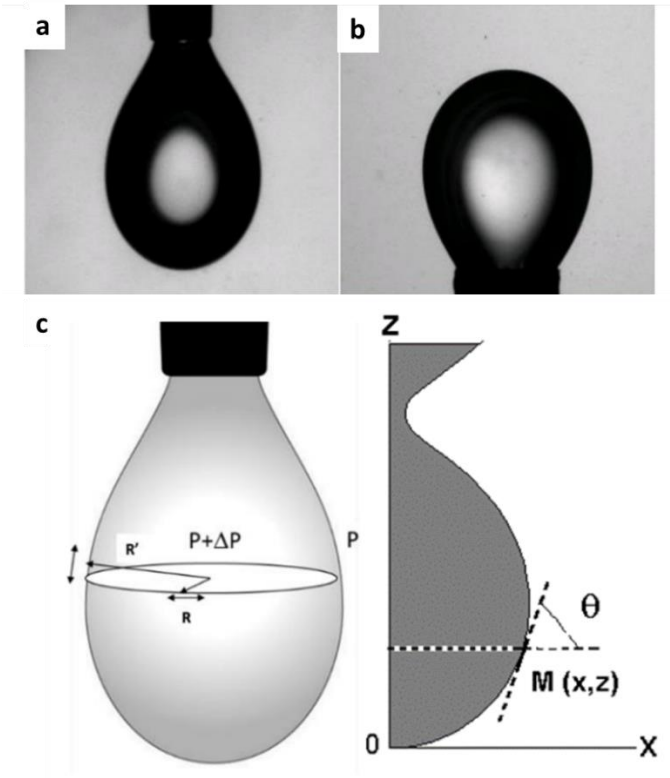


Figure 103: a) Goutte pendante, b) Goutte montante et c) Courbure de la surface de la goutte et coordonnées d'un point M de la surface de la goutte

Le principe de mesure est le même dans les deux cas et les équations s'appliquent de la même manière. La forme de la goutte est déterminée par la combinaison de la tension interfaciale et des effets de la gravitation. Les effets de la tension interfaciale forcent la goutte à prendre une forme sphérique tandis que les effets de la gravitation ont tendance à l'allonger pour lui donner une forme en poire dans le cas d'une goutte pendante.

Le traitement s'appuie sur les deux équations fondamentales :

- L'équation de Laplace-Young qui traduit que la différence de pression causée par la courbure de la surface est proportionnelle à la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant justement la tension interfaciale :

$$\Delta P = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) \qquad (23)$$

Où R et R' sont les rayons de courbure principaux de l'interface, ΔP est la variation de pression à travers l'interface, résultant de la courbure de l'interface (Figure 103.c).

- La deuxième équation dresse le bilan de l'action de la pesanteur et de la tension interfaciale :

$$2\pi \cdot x \cdot \gamma \cdot \sin\theta = V(\rho_1 - \rho_2) \cdot g + \pi \cdot x^2 \cdot p \qquad (24)$$

Où x est l'abscisse du point M de la méridienne d'ordonnée z, θ est l'angle de la tangente en M (Figure 103c), V le volume de fluide sous le plan d'altitude z, ρ1 et ρ2 les masses volumiques respectives des 2 fluides, g est l'accélération de pesanteur et p la pression due à la courbure.

II. Tension superficielle et angle de contact

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide, c'est la technique utilisée pour caractériser l'hydrophobicité d'une surface. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du liquide et de la nature de la surface. La tension superficielle provoque un contour courbe au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui (Figure 104). L'angle de contact se forme entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux.

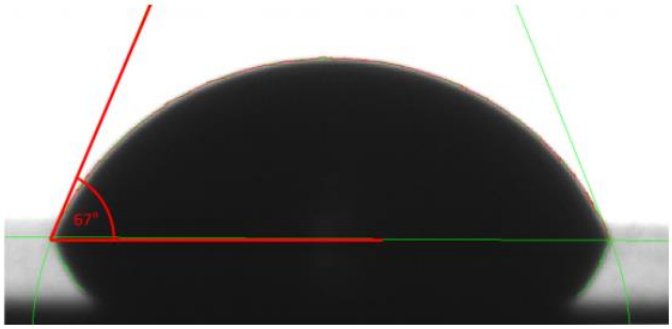


Figure 104 : Mesure de l'angle de contact avec un microscope chauffant

Lorsque l'angle est compris entre 0° et 90°, le liquide s'écoule uniformément sur la surface solide, la surface est mouillable par le liquide. Tandis que pour un angle de contact entre 90° et 180°, la surface n'est pas mouillable. Si l'angle s'approche de la valeur de 180°, il s'agit d'une surface imperméable au liquide. Cette propriété est décrite comme un effet lotus.

- Angle entre 0° et 90° = surface mouillable, hydrophile
- Angle entre 90° et 180° = surface non mouillable, hydrophobe
- L'angle est proche de 180° = surface ultra hydrophobe, entièrement déperlante, effet lotus

F. Potentiel zêta

Le potentiel zêta appelé potentiel électrocinétique, est le potentiel d'une particule colloïdale se déplaçant sous un champ électrique [266]. Le potentiel électrique de la surface est la quantité de travail qui doit être effectuée pour amener une charge positive unitaire de l'infini à la surface sans accélération [267,266]. Lorsqu'une particule chargée est dispersée, une double couche adsorbée se développe à sa surface (Figure 105). La couche interne est principalement constituée d'ions/molécules de charge opposée à celle de la particule (couche de Stern). Les effets électrostatiques dus à la charge de surface des particules diminuent au-delà de la couche de Stern. La couche de Stern est diffuse et dynamique, et sa composition dépend de la température, du pH, de l'humidité et la pression. Dans champ électrique, les particules chargées se déplacent vers l'électrode opposée. Dans la couche de Stern il existe un plan hypothétique qui joue le rôle d'interface entre les particules en mouvement et la couche de dispersant autour de l'électrode.

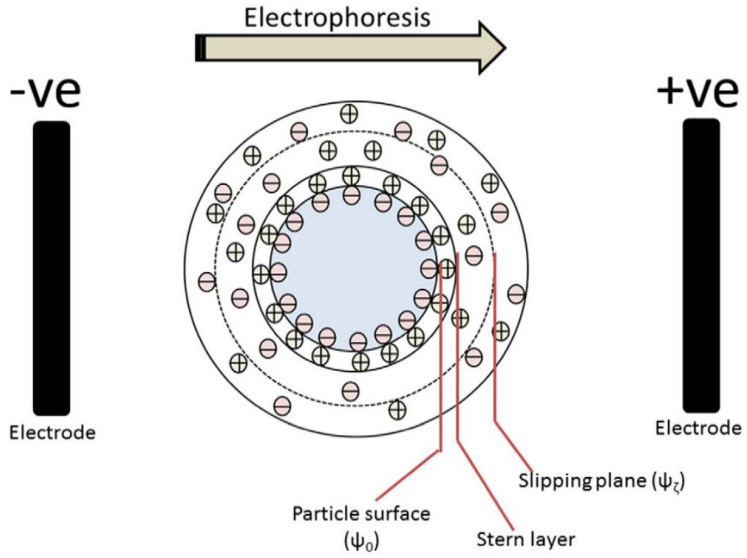


Figure 105 : Schéma montrant la double couche électrique sur une particule dont la surface est chargée négativement.

La mesure directe du potentiel zêta est impossible à ce jour et il est donc déduit de la mobilité électrophorétique (μ_e) des particules chargées sous un champ électrique appliqué. La mobilité électrophorétique des particules est calculée suivant l'équation :

$$\mu_e = \frac{V}{E} \qquad (25)$$

Avec V la vitesse des particules ($\mu m.s^{-1}$) et E la force du champ électrique ($Volt.cm^{-1}$). Le potentiel zêta est calculé en se servant de la valeur de μ_e dans l'équation de Henry [267]:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \qquad (26)$$

Avec ε_r, la permittivité relative (constante diélectrique), ε_0 la permittivité du vide, ζ est le potentiel zêta, $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry et η est la viscosité dynamique.

Lorsque l'épaisseur de la double couche électronique est beaucoup plus petite que le rayon de la particule, c'est le cas des particules avec des rayons jusqu'à 1 µm au sein de solutions aqueuses à forte concentration de sel (10^{-2} M). La valeur de $f(\kappa a)$ est estimée à 1,5 (approximation de Smoluchowski) [183]. Au contraire, lorsque l'épaisseur de la double couche électronique est beaucoup plus grande que la particule (rayon ≤100 nm) dispersées dans une faible concentration de sel (10^{-5} M), la valeur de $f(\kappa a)$ est égale à 1 (modèle de Hückel) [267].

Annexe II : Emulsions de Pickering stabilisées par les particules de MIL-96(Al)

A. Surface spécifique des particules de MIL-96(Al)

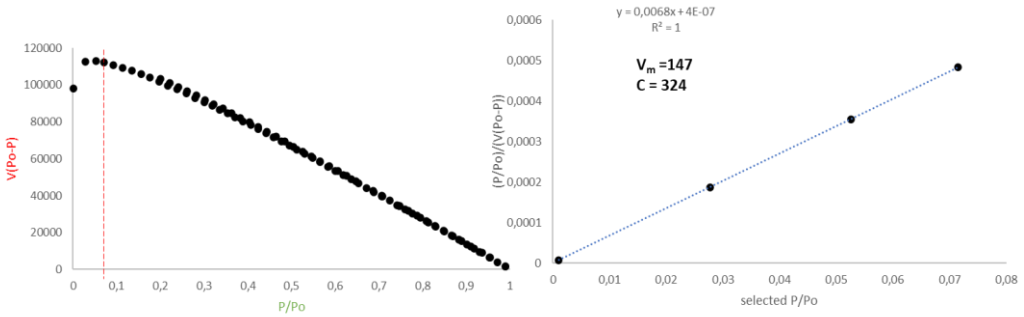


Figure 106 : Domaine du calcul de la surface BET pour la poudre MIL-96(Al)

B. Identification de présence des MOFs dans la phase continue des émulsions

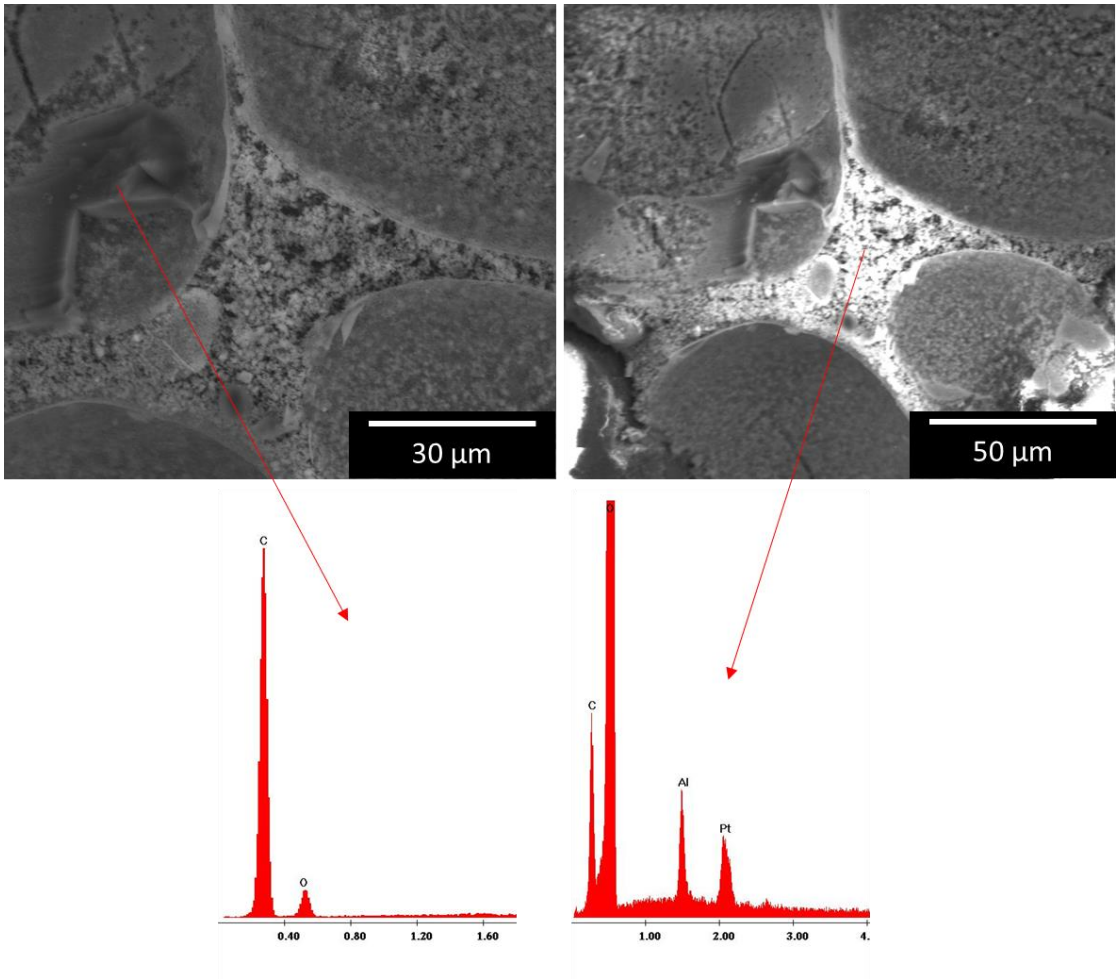


Figure 107 : Images CryoMEB à congélation à haute pression (HPF) d'une émulsion de Pickering à ϕ=0,8 stabilisé par 1wt% de MIL-96(Al), avec en surbrillance les particules de MOFs, la position du MIL-96(Al) a été révélée par l'analyse EDX (en rouge).

C. Module de stockage G’ des émulsions de Pickering

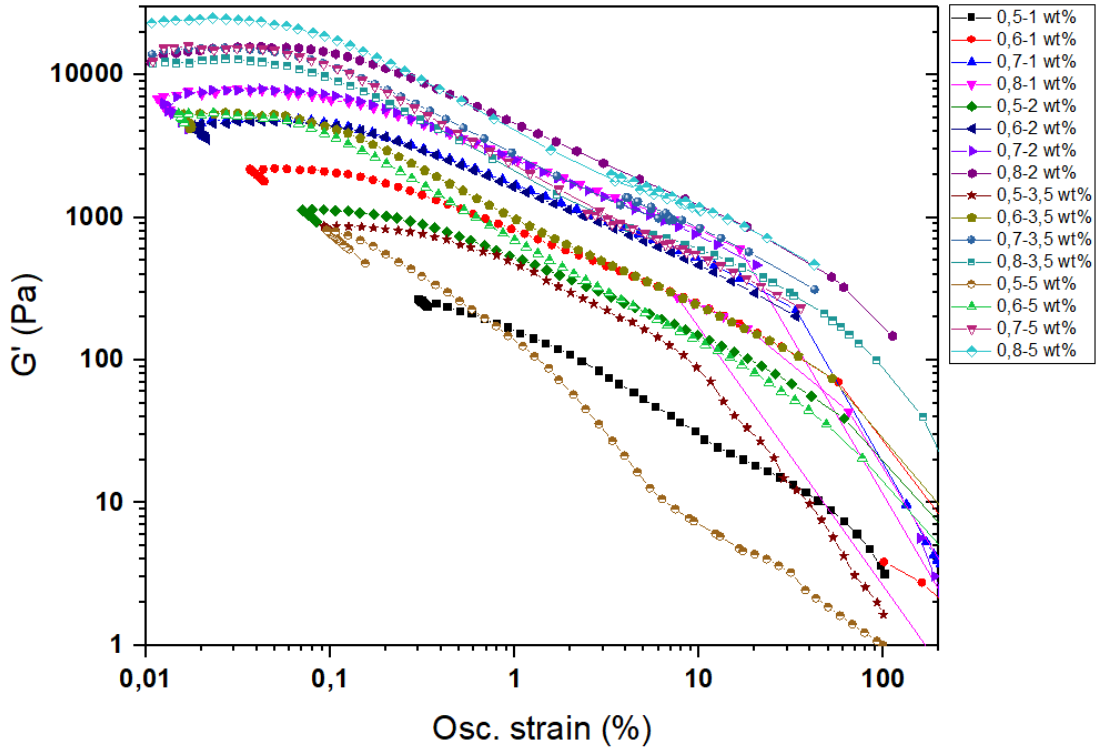


Figure 108 : Les courbes G' en fonction de la contrainte oscillatoire de toutes les émulsions de Pickering stabilisées par des particules MIL-96(Al)

Annexe III : MIL-96(Al)@PolyHIPEs

A. Calcul des surfaces spécifique des polyHIPEs

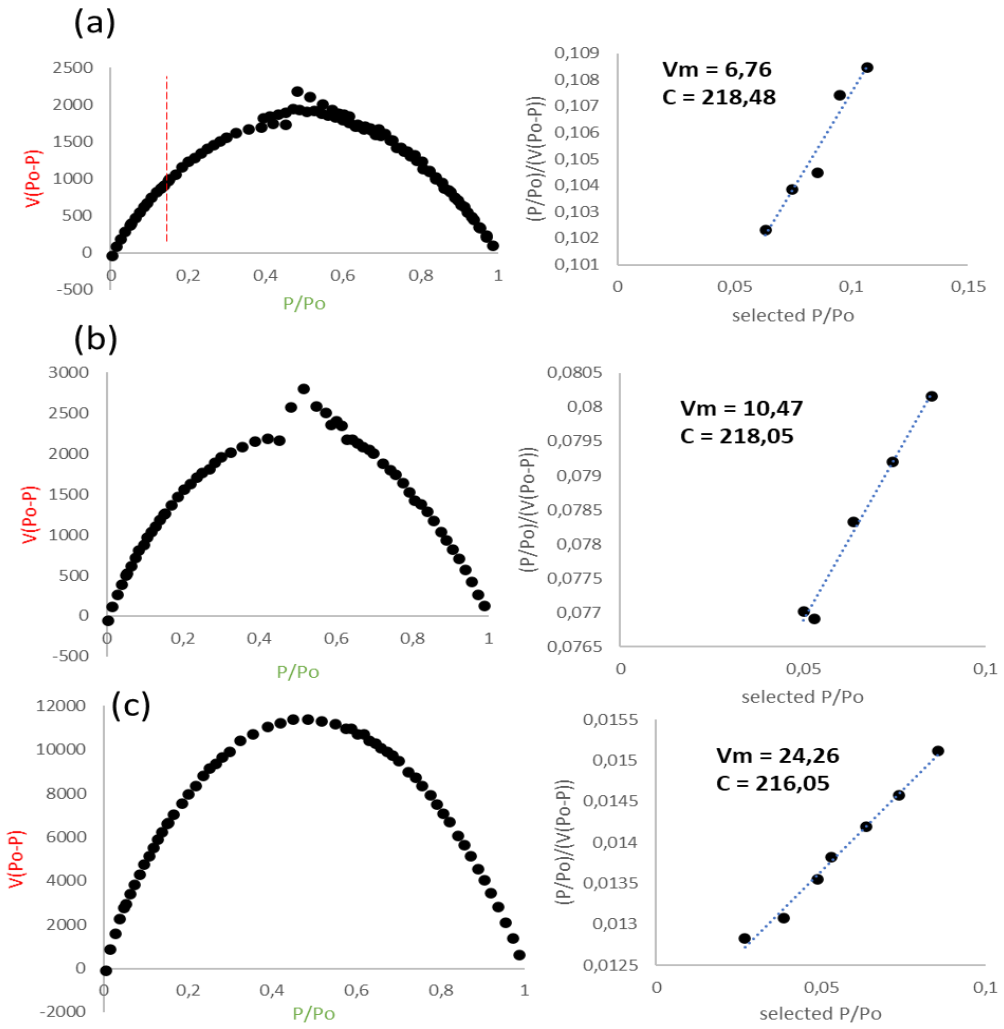


Figure 109 : Domaines de calcul BET sur les polyHIPEs à différentes charges en MOFs a) M25/10/0,5, b) M50/10/0,5 et c) M100/10/0,5

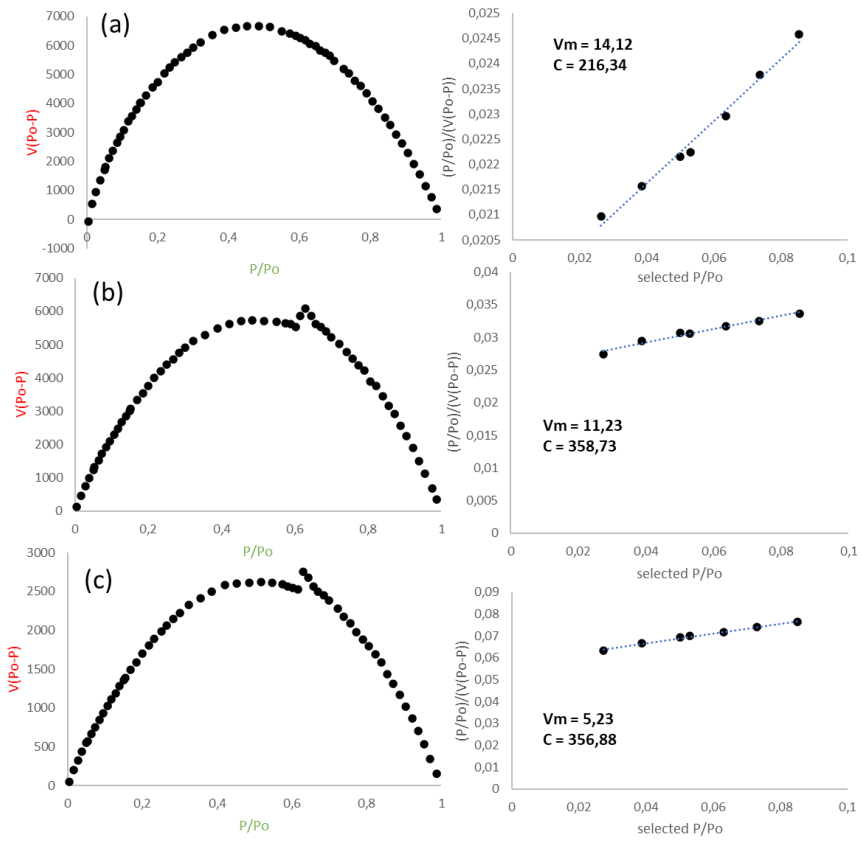


Figure 110 : Domaines de calcul BET sur les polyHIPEs à différentes concentrations en PVA a) M100/10/0,25, b) M100/10/0,1 et c) M100/10/0

B. Capacité d'adsorption de CO_2 sur les MOFs issus du recylage des déchets de batteries

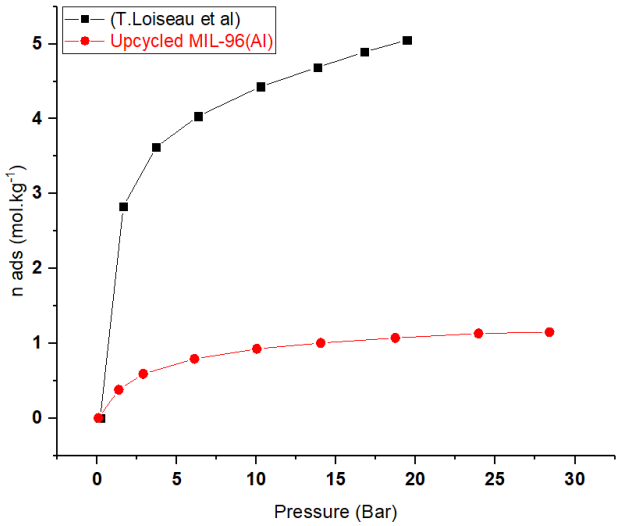


Figure 111 : Comparaison des isothermes d'adsorption de CO_2, du MIL-96(Al) présents dans nos travaux (Q_{max}=1,15 mol.kg^{-1}) et du MIL-96(Al) synthétisé par T. Loiseau et al [174] (Q_{max}= 5 mol.kg^{-1}).

C. Distibution des pores méthode BJH

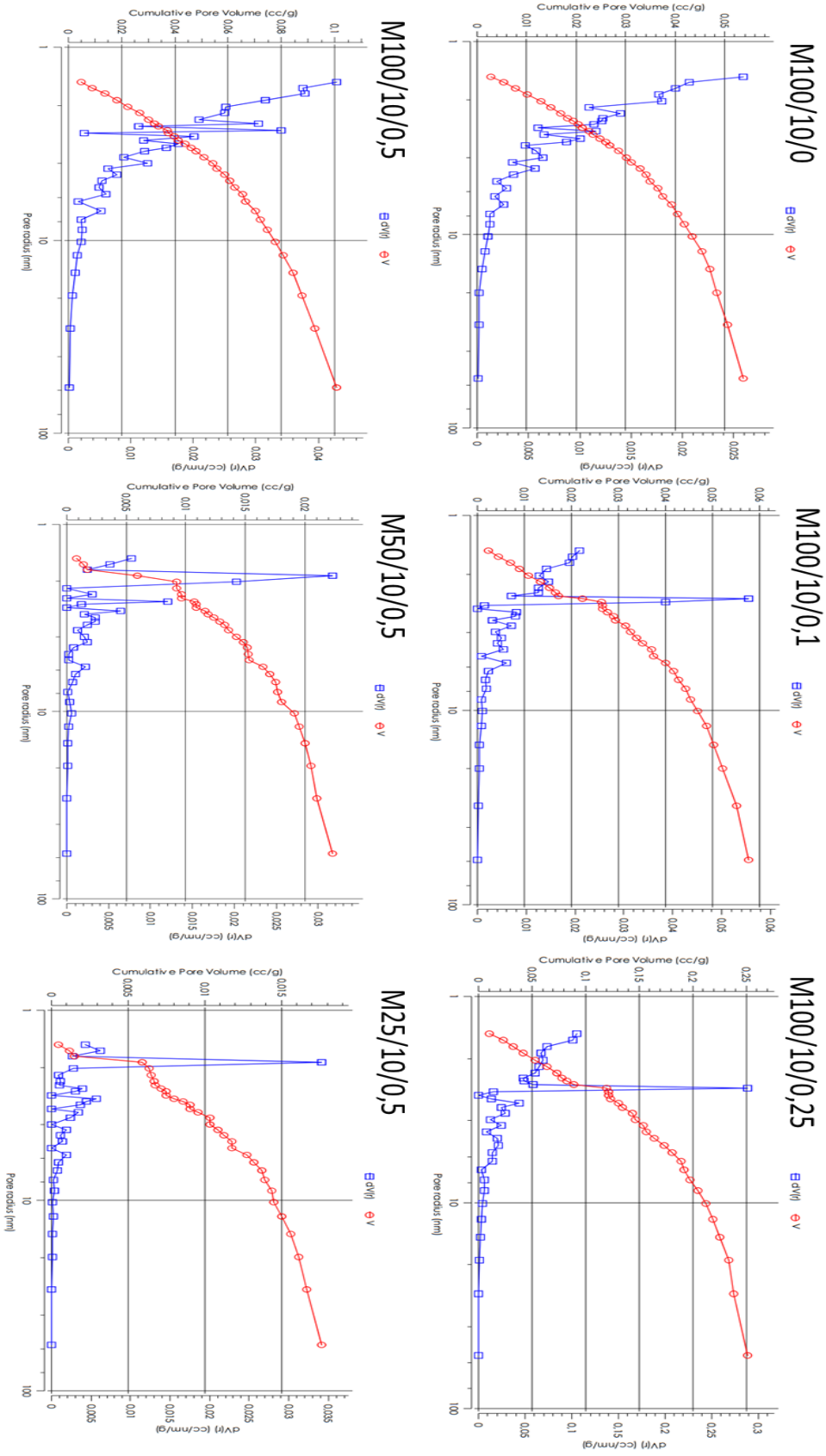
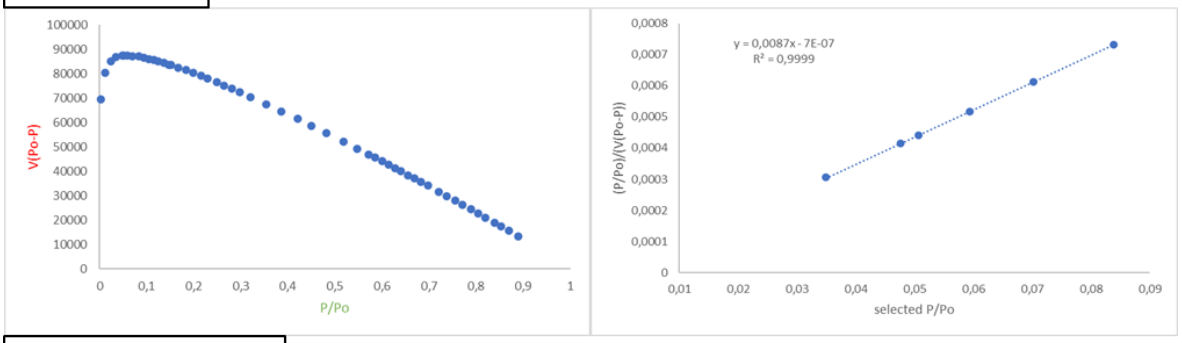


Figure 112 : Distribution de taille des pores dans les polyHIPEs (méthode BJH)

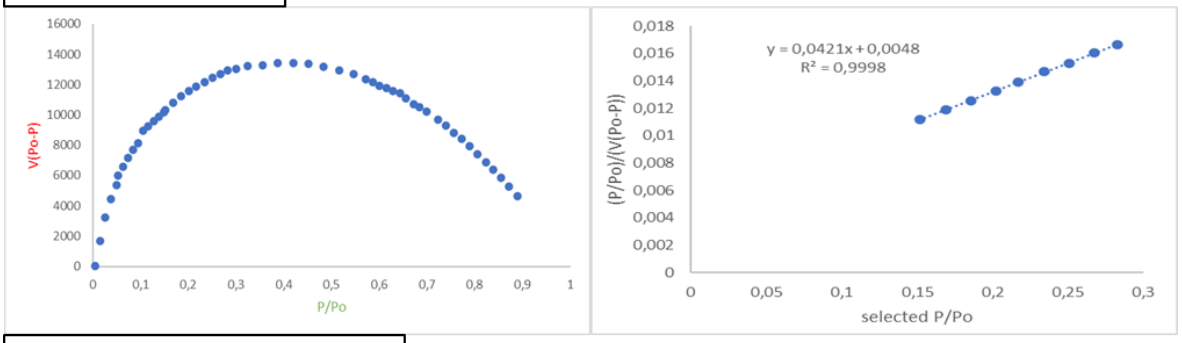
Annexe IV : PH-PFOA@UiO-66(F4)

A. Surfaces spécifiques BET

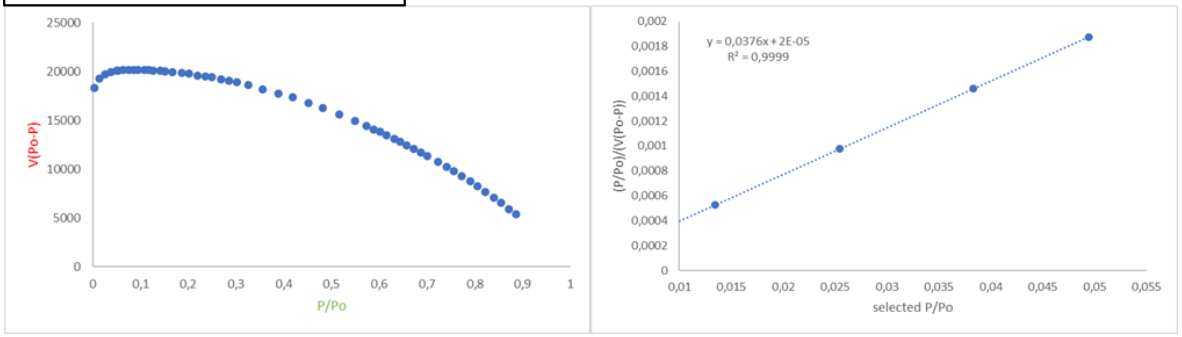
UiO-66(F4)



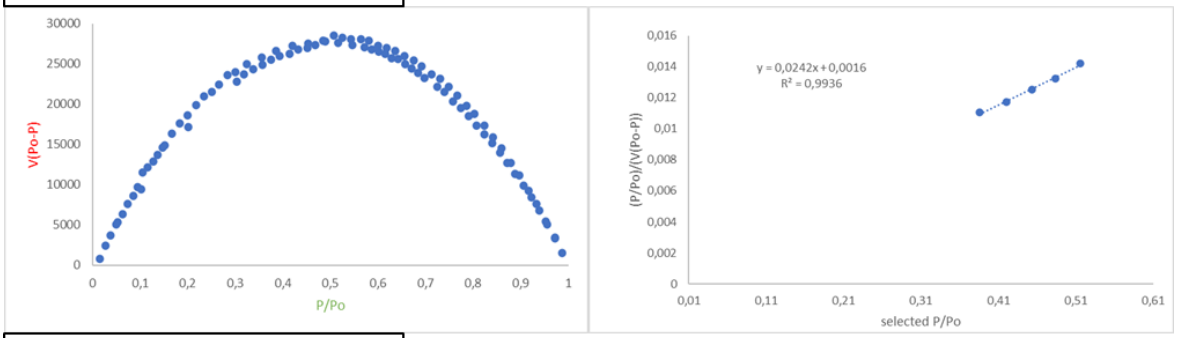
PH-UiO-66(F4)



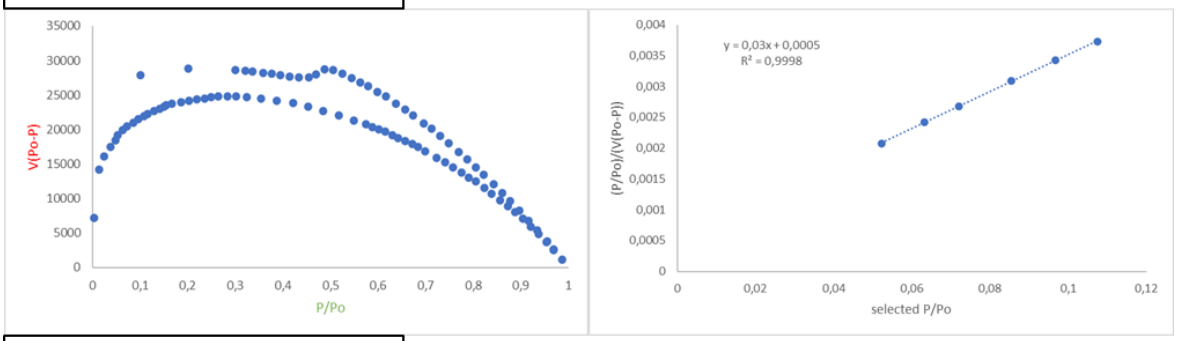
PH-PFOA@UiO-66(F4) 7,5



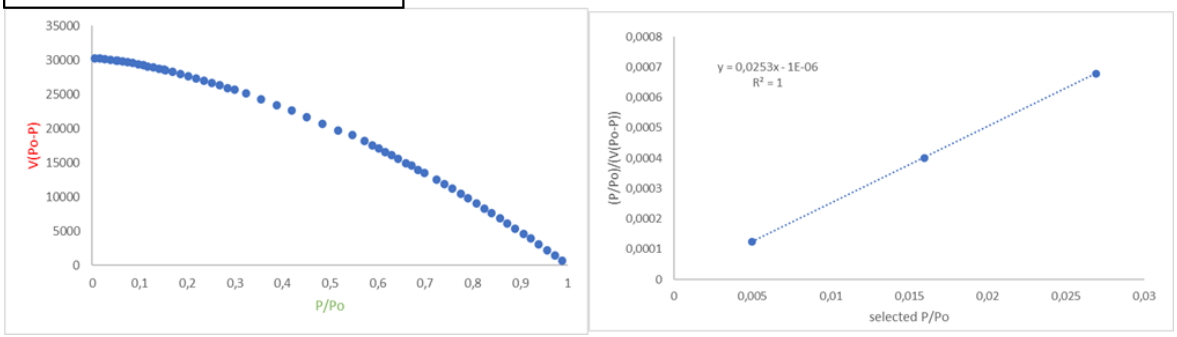
PH-PFOA@UiO-66(F4) 15



PH-PFOA@UiO-66(F4) 15



PH-PFOA@UiO-66(F4) 38,8



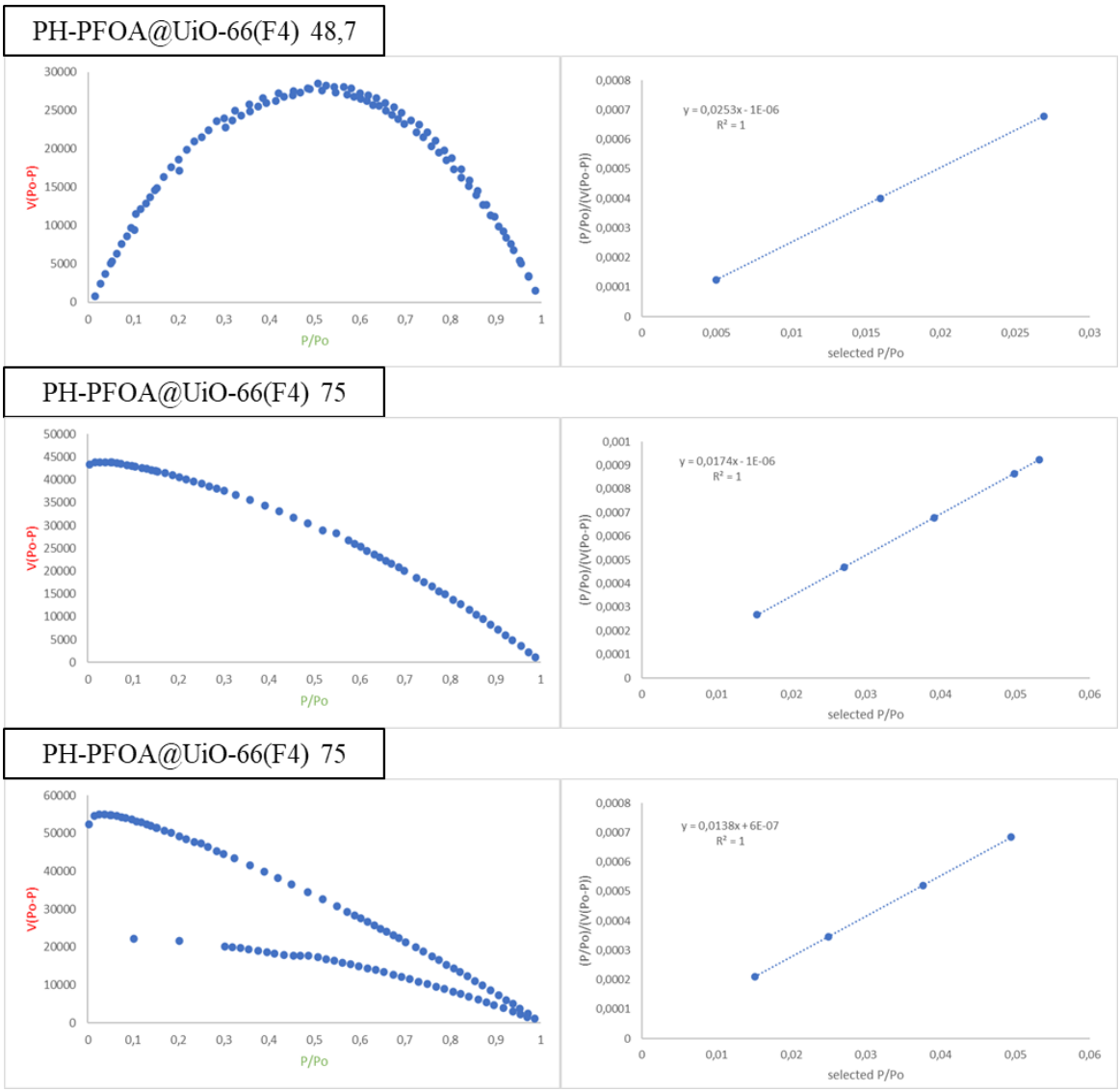


Figure 113 : Domaine du calcul de la surface BET des matériaux polyHIPEs à base d'UiO-66(F4)

B. Adsorption des molécules de PFOA sur les particules UiO-66(F4)

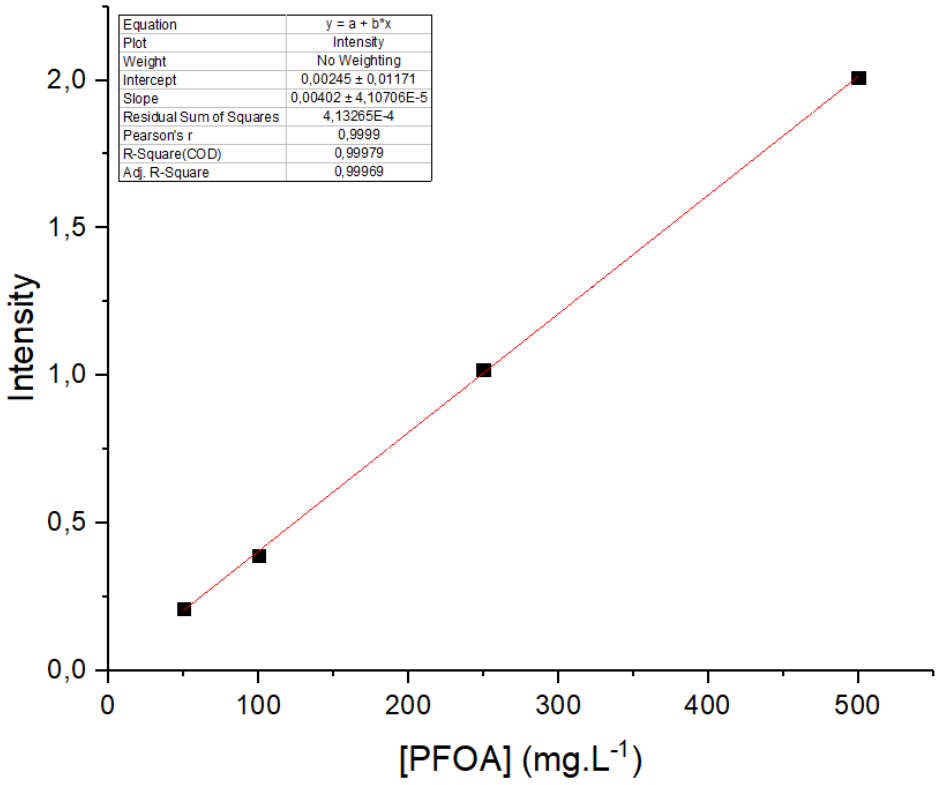


Figure 114 : Courbe de calibration pour les analyses RMN

C. Module de stockage G' des émulsions de Pickering

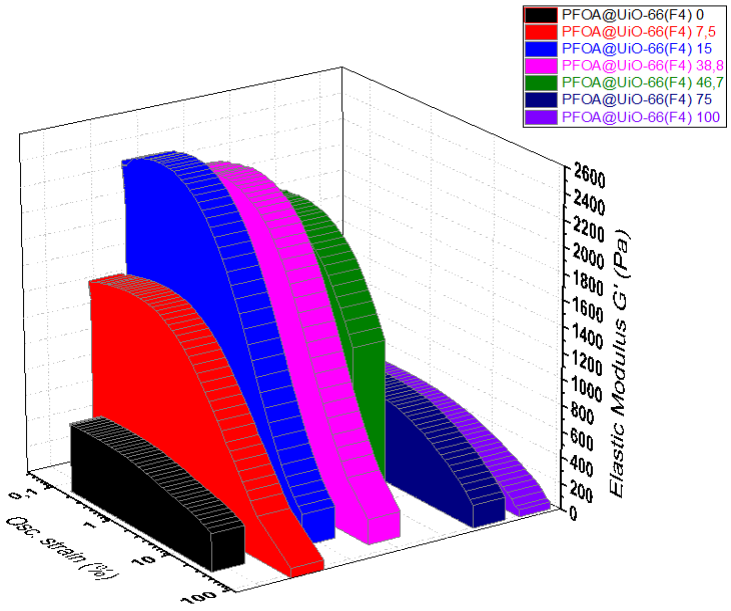


Figure 115 : Module d'élasticité des émulsions stabilisées par PFOA@UiO-66(F4) (vue en 3D)

D. PolyHIPEs

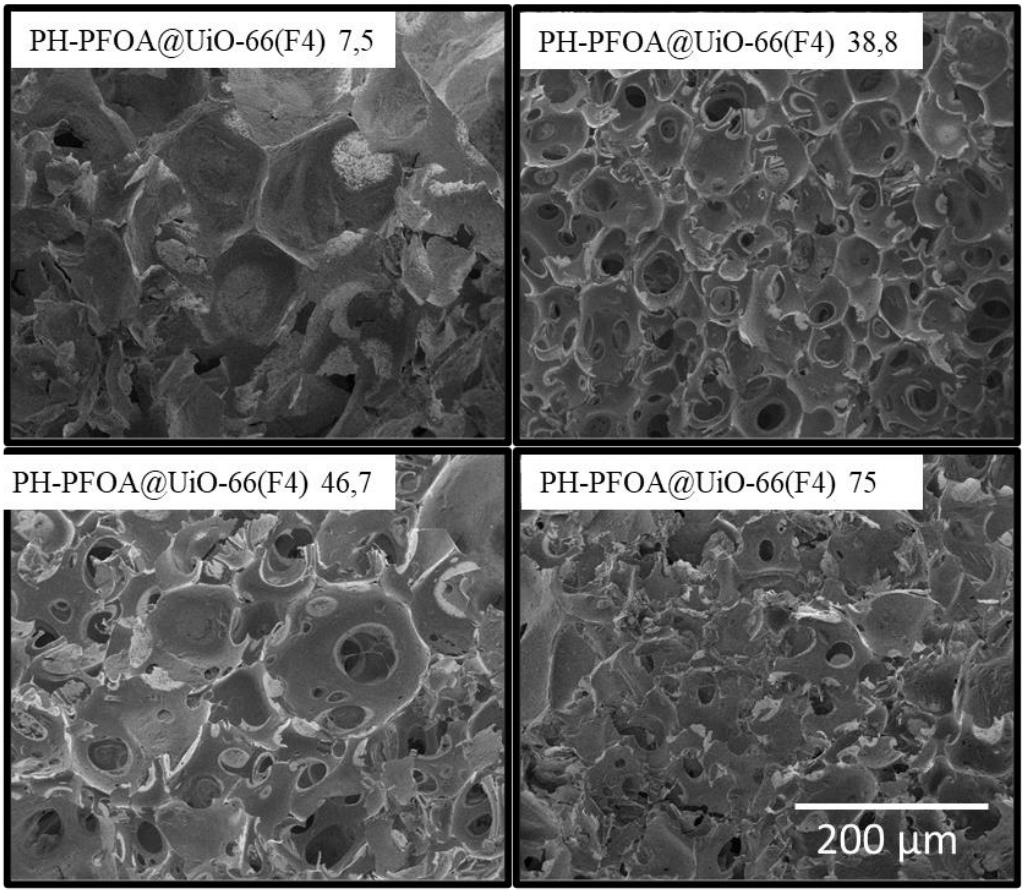


Figure 116 : Quelques images MEB de polyHIPEs

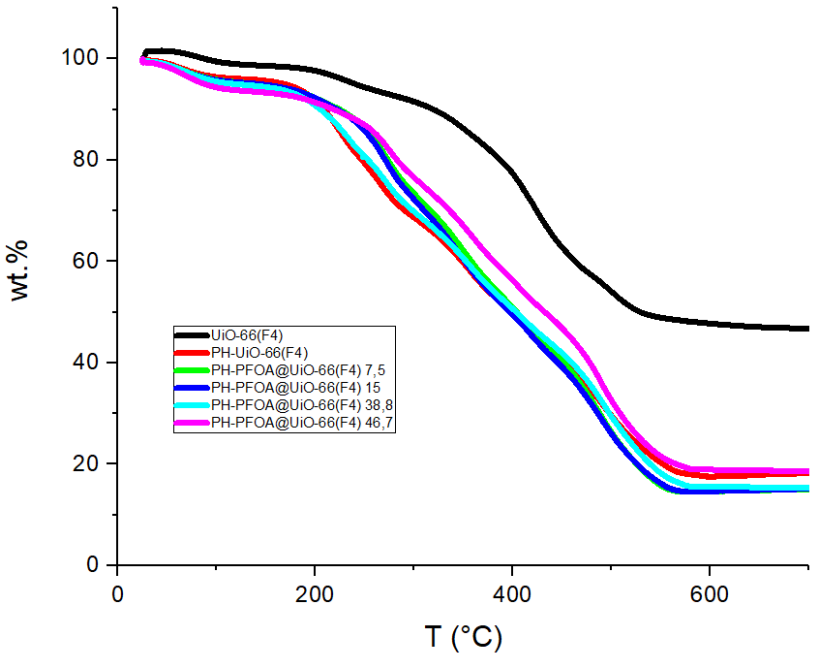


Figure 117 : Courbes ATG des monolithes polyHIPEs

Annexe V : Articles Publiés

A. Hierarchically porous monolithic MOFs: An ongoing challenge for industrial-scale effluent treatment

Chemical Engineering Journal 393 (2020) 124765

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Review

Hierarchically porous monolithic MOFs: An ongoing challenge for industrial-scale effluent treatment

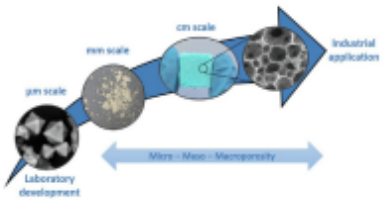
Fabrice Lorignon[a,b], Alban Gossard[b,*], Michaël Carboni[a]

[a] ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France
[b] CEA, ISEC, DMRC, STDC, Laboratoire des Procédés Supercritiques et de Décontamination, Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

HIGHLIGHTS

- MOFs are promising materials for effluent treatment and gas storage application.
- The design of monolithic MOFs is a key challenge for industrial applications.
- A hierarchical porosity is crucial to improve the material performances.
- This review presents MOF shaping methods with a focus on porosity control.
- Macropores improve fluid transfer and *meso*-micropores boost adsorption capacities.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Metal-Organic Frameworks
Shaping
Macroporous monolith
Template
Effluent treatment

ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks (MOFs) have attracted a lot of attention over the past two decades mainly because their unique set of properties, notably their high porosity and surface area, are useful for gas storage and separation, but these materials are also well suited to the decontamination of liquid effluents. They are synthesized as crystalline solid powders but, for a broad applicability, producing MOFs as handleable materials is crucial. Furthermore, the main challenge for their use in fix bed processes consists in creating and controlling a meso- and macroporous network in the body of the material while ensuring the MOF's micropores remain accessible. Two techniques have recently been proposed, mechanical shaping and sol–gel synthesis, with the main difficulty in both cases being to retain the properties of the MOFs in the final product, because of the pressure (for mechanical shaping) or the additives (for sol–gel synthesis) required to pack the powder. The focus of recent developments has therefore been on using mild synthesis conditions (sol–gel processes, in situ synthesis, templating). Although relatively few studies have been published to date, the field is expanding fast in terms of the techniques proposed and the understanding of the stability of MOFs and their performance as hierarchically porous materials rather than powders. This review will describe current developments in the shaping of MOFs with an emphasis on the design and control of the final porous structure for effluent treatment applications.

1. Introduction

Metal-Organic Frameworks (MOFs), hybrid porous organic/inorganic materials, are a class of crystalline molecular solid formed by the self-assembly of organic linkers with metal ions or clusters [1]. These materials offer high porosity, large surface areas and excellent

* Corresponding author.
E-mail address: alban.gossard@cea.fr (A. Gossard).

https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124765
Received 17 December 2019; Received in revised form 10 March 2020; Accepted 13 March 2020
Available online 14 March 2020
1385-8947/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

B. Microstructural and rheological investigation of upcycled metal-organic frameworks stabilized Pickering emulsions

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcis



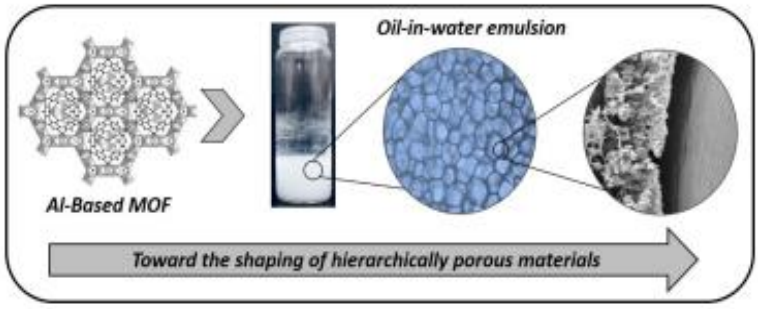
Regular Article

Microstructural and rheological investigation of upcycled metal-organic frameworks stabilized Pickering emulsions

Fabrice Lorignon [a,b], Alban Gossard [b,*], Michaël Carboni [a], Daniel Meyer [a]

[a] ICSM, CEA, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France
[b] CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 September 2020
Revised 9 October 2020
Accepted 22 October 2020
Available online xxxx

Keywords:
Metal-organic frameworks
Shaping
Pickering emulsion
Rheology
Upcycling strategy

ABSTRACT

Hypothesis: Stabilizing Pickering emulsions with metal-organic frameworks (MOFs) is a known way to incorporate them into hierarchically porous materials. Studies generally focus on their final properties and emulsion microstructures are rarely precisely described. Our hypothesis was that characterizing the microstructural and rheological properties of Pickering emulsions stabilized solely by Al-based MOFs (MIL-96) particles would provide insights into how to control their stability and workability for potential industrial applications.

Experiments: MIL-96(Al) particles, obtained from Li-ion battery waste were used to stabilize paraffin-in-water Pickering emulsions. The influence of the formulation parameters (paraffin/water volume ratio and MIL-96(Al) content) were investigated and the emulsions were analysed using optical microscopy, cryo-scanning electron microscopy and rheological measurements.

Findings: MIL-96(Al) efficiently stabilized paraffin-in-water emulsions with up to 80% of internal phase. The emulsions with a low paraffin volume fraction had large droplets and a fluid gel-like texture. The emulsions with higher paraffin volume fractions were more compact and had two-step flow curves. In this system, excess MIL-96(Al) particles aggregated in the continuous phase as flocs interact with particles adsorbed at the paraffin-water interface, creating a secondary network that has to be broken for flow to resume. This behaviour may be interesting to investigate in other MOF-stabilized emulsions.

© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

* Corresponding author.
E-mail address: alban.gossard@cea.fr (A. Gossard).

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.093
0021-9797/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

C. From wastes to interconnected porous monolith: Upcycling of Al-based metal organic framework via Pickering emulsion template

Materials Letters 296 (2021) 129931

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue

From wastes to interconnected porous monolith: Upcycling of Al-based metal organic framework via pickering emulsion template

Fabrice Lorignon [a,b], Alban Gossard [b,*], Michaël Carboni [a,*], Daniel Meyer [a]

[a] ICSM, CEA, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France
[b] CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 February 2021
Received in revised form 9 April 2021
Accepted 17 April 2021
Available online 21 April 2021

Keywords:
Metal-organic frameworks
Shaping
Pickering emulsion
Upcycling
Li-ion battery waste
Interconnected porosity

ABSTRACT

An Al-based Metal-Organic Framework (MOF) obtained from Li-ion battery wastes as an upcycled material has been shaped as a hierarchically porous solid monolith. This original method is based on the stabilization of a Pickering High Internal Phase Emulsion (HIPE) by MOF particles that conducts to the formation of a monolith after polymerization of the aqueous continuous phase and elimination of the organic internal phase of the emulsion. The presence of a small amount of additive polymers rigidifies the monolith structure and an adhesive binder is used to improve the final network porosity of the materials by creating pore throats. This makes the MOFs accessible at the internal surface of the monolith after shaping and keeps some of their original properties. A screening of the different parameters is proposed to optimize the ratio MOF/Polymer/Adhesive binder and retains at best the original properties of the MOFs. This work shows the great ability of MOFs to stabilize Pickering emulsions and to conduct to a solid polymer-MOF composite monolith with interesting properties. We assume that this method can be generalized to other MOFs materials.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Porous materials (carbon, silica or even coordination polymers) have attracted lot of attention these past years due to their formidable properties for many applications [1]. In particular, MOFs, constructed from the assembly of organic and inorganic compounds in a crystalline structure, are probably the most promising of these porous materials due to the different possibilities of structure [2]. However, for a broad applicability, producing MOFs (generally obtained as powder) as handleable materials is crucial and the literature is lacking in efficient, simple and economic shaping procedures that do not alter the material properties (mainly porosity and crystallinity) [3]. Consequently, numerous routes to fix MOFs onto monolithic supports have been studied [4]. The simplest involves mechanical treatments of pre-synthesized MOFs. Unfortunately, the compacting process drastically reduces the powder porosity and is not suited to the shaping of macroporous materials. MOFs can also be shaped into solid materials by pressing, granulation, extrusion, spray drying and even 3D printing [4].

Recently, Pickering emulsions have shown their interest to shape MOFs as monolith [5]. By growing a solid skeleton in the continuous phase of the emulsion and eliminating the internal phase, a monolithic material can be obtained containing macropores as a replica of the emulsion droplets and MOFs covering the macroporous surface area. For that purpose, we have recently shown that MIL-96(Al) particles, obtained as an upcycled materials from Li-ion batteries [6], can stabilize paraffin-in-water Pickering emulsions due to their amphiphilic properties [7]. In this work we now aim to use this emulsion as a template for hierarchically porous materials synthesis.

2. Experimental

MIL-96(Al) was obtained as an upcycled material from Li-Ion battery wastes as previously reported [6]. Different monoliths have been synthesized to evaluate the concentrations of MOFs, the polymeric precursors (acrylamide, noted AM, and methylene bisacrylamide) and the presence of adhesive binder (polyvinyl alcohol, PVA) on the porosity. Each monolith are designed as $M_{[MOFs]/[AM]/[PVA]}$. For example, $M_{100/10/0.5}$ corresponds to a material obtained with a [MOFs] = 100 mg.mL^{-1} in H_2O, [AM] = 10 wt% relative to H_2O and [PVA] = 0.5 wt% relative to H_2O. To prepare $M_{100/10/0.5}$, 375 mg of MIL-96(Al), 375 mg of acrylamide, 18.75 mg of methy-

* Corresponding authors at: CEA, ISEC, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France (A. Gossard). ICSM, UMR 5257, Bât 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France (M. Carboni).
E-mail addresses: alban.gossard@cea.fr (A. Gossard), michael.carboni@cea.fr (M. Carboni).

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129931
0167-577X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Résumé

Les MOFs sont des matériaux hybrides présentant des propriétés intéressantes, telles que la stabilité thermique et une surface spécifique élevée, pour la catalyse, la séparation des composés ou la purification des gaz. Cependant, le résultat de la synthèse est une poudre cristalline, et la mise en forme en matériaux poreux des MOFs est nécessaire pour un mode d'application plus large en dehors du procédé en batch. La mise en forme doit être réalisée sans la perte totale des propriétés des MOFs. Le templating par émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs est une technique utilisée dans la littérature pour incorporer des particules dans des matériaux à porosité hiérarchisée (monolithe). Dans la littérature, les propriétés finales des monolithes sont mises en avant tandis que les microstructures des émulsions sont rarement décrites avec précision. L'étude à travers cette thèse consiste dans un premier temps à la caractérisation des propriétés microstructurales et rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées uniquement par des particules de MOFs. La phase continue de l'émulsion est ensuite polymérisée pour la formation de monolithes poreux (polyHIPEs) dont les macropores sont une réplique des gouttelettes. La mesure hydrodynamique des pertes de charges montre une bonne circulation des fluides à travers les pores des polyHIPEs. Cependant, le procédé de mise en forme réduit considérablement la surface accessible des MOFs car les particules sont piégées dans le polymère. La dernière étape de cette étude est donc l'optimisation de la mise en forme. Il a été démontré qu'il est possible d'augmenter la surface accessible des MOFs dans le polyHIPE tout en maintenant une macroporosité interconnectée. Pour cela, la mouillabilité des particules est ajustée par l'adsorption de molécules perfluorées pour ainsi rendre les MOFs plus hydrophobes. L'adsorption modifie l'angle de contact ainsi que la position des particules à l'interface huile/eau de l'émulsion. De cette façon, la surface spécifique accessible grandit à travers le regain de la microporosité des MOFs dans les polyHIPEs lorsque la phase aqueuse est polymérisée.

Mots clés

Metal organic frameworks (MOFs), émulsion de Pickering, rhéologie, monolithe macroporeux, polyHIPE, dépollution.

Abstract

MOFs are hybrid materials with interesting properties, such as thermal stability and high specific surface area, for catalysis, compound separation or gas purification. However, the result of the synthesis is a crystalline powder, and the shaping of MOFs into porous materials is necessary for a wider application mode outside the batch process. The shaping must be done without the total loss of the MOFs properties. Templating with MOF-stabilized Pickering emulsions is a technique used in the literature to incorporate particles into hierarchical (monolithic) porous materials. In the literature, the final properties of the monoliths are highlighted while the microstructures of the emulsions are rarely described in detail. The study in this thesis consists firstly in the characterization of the microstructural and rheological properties of Pickering emulsions stabilized solely by MOFs particles. The continuous phase of the emulsion is then polymerized to form porous monoliths (polyHIPEs) whose macropores are a replica of the droplets. Hydrodynamic pressure drop measurements show good fluid flow through the pores of the polyHIPEs. However, the shaping process considerably reduces the accessible surface area of the MOFs because the particles are trapped in the polymer. The final step in this study is therefore the optimization of the shaping process. It has been shown that it is possible to increase the accessible surface area of MOFs in polyHIPE while maintaining interconnected macroporosity. To achieve this, the wettability of the particles is adjusted by the adsorption of perfluorinated molecules to make the MOFs more hydrophobic. The adsorption changes the contact angle and the position of the particles at the oil/water interface of the emulsion. In this way, the accessible specific surface area increases through the reactivation of the microporosity of the MOFs in the polyHIPEs when the aqueous phase is polymerized.

Keywords

Metal organic frameworks (MOFs), shaping, Pickering emulsion, rheology, macroporous monolith, polyHIPE, effluent treatment