



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **22 décembre 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Nidhal FESSI**

Titre de la thèse : « **Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering / Intensification of organic pollutants degradation by photocatalysis in Pickering emulsions** ».



Résumé

Ce travail de thèse examine une nouvelle méthode prometteuse pour la dépollution efficace des eaux contaminées par des polluants organiques insolubles de type toluène, 1-méthyl-naphtalène, nitrobenzène,.... Cette méthode d'oxydation avancée repose sur la photocatalyse hétérogène dans des émulsions de Pickering. Dans ce type d'émulsions, les tensioactifs stabilisants des gouttelettes huileuses sont remplacés par des nanoparticules solides à propriétés photocatalytiques élevées. Par ailleurs, ces nanoparticules solides doivent remplir les conditions de mouillabilité partielle dans les deux phases aqueuse et huileuse grâce à un équilibre hydrophile-hydrophobe à leur surface. Pour cette raison, le dioxyde de titane (TiO_2) anatase a été préparé par la méthode sol-gel puis modifié par fluoration pour obtenir le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-F}$. L'objectif est de formuler des émulsions de Pickering de type huile dans l'eau (H/E) à partir de polluants organiques de faible solubilité dans l'eau. Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par XRD, BET, SEM, DRS, XPS, et TG-TD-MS. Il a été montré que la fluoration apporte des changements importants dans les propriétés optiques du TiO_2 et a amélioré l'équilibre hydrophile/hydrophobe à sa surface de façon significative. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que des émulsions de Pickering stables peuvent être formulées en utilisant des particules de TiO_2 ou $\text{TiO}_2\text{-F}$ de taille nanométrique. Le type et la stabilité des émulsions dépendent de la mouillabilité des nanoparticules stabilisantes évaluées par des mesures d'angle de contact. La mouillabilité des nanoparticules a été trouvée fortement dépendante du type d'huile en raison des contributions de la polarité et des interactions spécifiques avec les polluants. L'étude des émulsions de Pickering par conductivité électrique, microscopie optique et diffusion de la lumière a montré qu'une stabilité élevée a été obtenue dans des conditions de mouillage partiel : angle de contact dans l'eau compris entre 70 et 110°. L'évolution de la taille des gouttelettes d'huiles avec le rapport de masse huile/photocatalyseur a confirmé une forte adsorption des nanoparticules de catalyseur sur les gouttelettes d'huiles. Finalement, les émulsions jugées stables ont été photodégradées sous rayonnement UV. La cinétique de photodégradation des polluants organiques mesurée par HPLC a montré que la dégradation a été intensifiée en utilisant les émulsions de Pickering par rapport aux systèmes non émulsionnés. Ces résultats ont prouvé que l'utilisation des émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules de dioxyde de titane constituait un moyen efficace et innovateur pour intensifier la dégradation photocatalytique des polluants organiques.

Mots clés : émulsions de Pickering, photocatalyse, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-F}$

Abstract

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

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