



République Algérienne Démocratique & Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar – El Oued

FACULTE DE LA TECHNOLOGIE

Memoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Techniques

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Thème

Application des nanoparticules dans le traitement des eaux huileuses

Réalisé par :

Khelaifa Badr Eddine

Khelaifa Tedjani

Chedala Mohammed

Lekhouimes Djamal

Dou Belkhir

Comité d'examen composé de:

President	Hamza Laila	El-Oued University
Examineur	Amina Tabet	El-Oued University
Encadreur	Meneceur Souhaila	El-Oued University

2022/2023

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et
Miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience
D'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier tous nos enseignants du département
Génie des Procédés et Pétrochimie et tous les enseignants de
Raffinage et Pétrochimie.*

*Nos remerciements spéciaux vont au notre encadreur de mémoire
Docteur **Meneceur Souhaila** pour son gentillesse, pour ses
Conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans notre travail.
Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux
Membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce
Travail.*

*Enfin, grand merci à nos familles respectives et nos amis qui nous
Ont aidés.*

*Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qui ont
Collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet, nous dis
Merci.*

Résumé :

Les unités de production des hydrocarbures dégagent une grande quantité d'eau polluée qui a des impacts malheureusement négatifs sur les personnes et l'environnement. Comme cette eau contient généralement des hydrocarbures, des particules solides et des matières en suspension, elle doit être traitée par diverses méthodes afin d'améliorer sa qualité et la mettre en conformité avec les normes Rejet ou utilisation, c'est sur quoi nous allons travailler dans ce mémoire.

Cette eau était de nature polluée est issue des travaux d'entretien des installations, le traitement du pétrole, la sédimentation de l'eau des réservoirs de stockage et de l'eau de pétrole. Basé sur un exemple d'application d'étude, ce travail est une composante de procédés de traitement utilisés dans les installations de traitement du pétrole et du gaz, tout en intégrant les facteurs critiques qui affectent la qualité de l'eau traitée.

Nous en apprendrons également sur les nanotechnologies et les nanomatériaux et leur impact sur divers domaines de la vie, en particulier dans le domaine du traitement des eaux huileuses, où ils ont eu une empreinte significative dans l'élimination des polluants des milieux d'eau polluée par le phénomène d'adsorption, et leurs principales caractéristiques, avantages et applications dans ce domaine.

Mots clés : techniques de traitement, hydrocarbures, nanotechnologies, matériaux hybrides, adsorption, pollution de l'eau.

ملخص:

تنتج وحدات النفط الخام والغاز ومصافي التكرير كمية كبيرة من المياه الملوثة التي لها آثار سلبية على كل من الناس والبيئة، نظرًا لأن هذه المياه تحتوي عادةً على هيدروكربونات وجسيمات صلبة ومواد عالقة، فيجب معالجتها باستخدام مجموعة متنوعة من الطرق من أجل تحسين جودتها وجعلها متوافقة مع معايير التفريغ أو الاستعمال وهو ما سنعمل عليه في هذه المذكرة.

كانت هذه المياه ملوثة في الطبيعة، وشملت أعمال الصيانة ومعالجة الزيت (تحلية) وترسيب المياه من صهاريج التخزين ومياه الزيت. بناءً على مثال لتطبيق الدراسة، يعد هذا العمل مكونًا لتحديد عمليات المعالجة المختلفة المستخدمة في منشآت معالجة النفط الخام والغاز، بما في ذلك العوامل الحرجة التي تؤثر على جودة المياه المعالجة.

كما أنه سنقوم بالتعرف على تقنية النانو والمواد النانوية وأثرها على مختلف مجالات الحياة خاصة في مجال تنقية ومعالجة المياه الملوثة، أين كانت لها بصمة بارزة في حذف الملوثات من الوسط المائي الملوث من خلال ظاهرة الامتزاز، كما تم ذكر أهم خصائصها ومميزاتها وتطبيقاتها في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: تقنيات المعالجة، الهيدروكربونات، تقنيات النانو، المواد المهجنة، الامتزاز، تلوث المياه.

Liste des Figures

Figure I.1 -Organigramme de différentes classes des eaux usées industriel	6
Figure I.2- structure chimique des hydrocarbures pétroliers	11
Figure I.3 Traitement de l'eau dans l'industrie pétrolière et gazière	12
Figure I.4 - Séquence de traitement des hydrocarbures pétroliers	13
Figure I.5 - Filière d'épuration des eaux usées par boues activées	17
Figure I.6- Configurations des BRM : a- BRM a bouclé externe, b- BRM immergé.	18
Figure II.1. Color dependence of Au NPs on size and shape (Dreaden et al., 2012).	20
Figure II.2. Micrographies FE-SEM de (a) NPs MA-SiO ₂ non poreux, (b) NPs MA-SiO ₂ mésoporeux. Images TEM de (c) NPs MA-SiO ₂ non poreuses et (d) NPs MA-SiO ₂ mésoporeuses (Lee et al., 2011).	21
Figure II.3. Différentes formes de boules de fullerènes/buck (A) C60 et (B) C70.	22
Figure II.4. Roulement de la couche de graphite en CNT à paroi unique et à parois multiples	23
Figure II.5. Images SEM de (a) Le noir de carbone non traité, (b) et (c) ultrasons de 10 min et 1 h dans une solution de POM (Garrigue et al., 2004).	26
Figure II. 6. MEB pour les nanosphères Au (a) vue de dessus, (b) vue inclinée, (c) image TEM des nanosphères Au (d) motif SAED (encart : TEM d'une seule particule Au), taille (e) et (f) spectres de distribution des NP Au sphériques et octaédriques (Liu et al., 2015a, Liu et al., 2015b).	28
Figure II.7. Images SEM de MOF modifiés au ZnO à différentes températures (Mirzadeh et Akhbari, 2016).	35
Figure II. 8. Images TEM de différentes formes de NP d'or, synthétisées par différentes techniques (Khlebtsov et Dykman, 2011, Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b).	36
Figure II. 10. Spectres FTIR du platine (1,7 nm) (a) extrait du polyol, (b) du Pt revêtu de dodécane-thiol et (c) du Pt revêtu de MUDA (Dablemont et al., 2008).	39
Figure II.11. Spectres de photoluminescence (PL) de ZnO, CdS/ZnO et CdS/Au/ZnO vierges mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm à température normale (Yu et al., 2013).	42
Figure II. 12. Illustration graphique illustrant le plasmon de surface localisé (LSPR) sur la surface externe des nanoparticules (Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b).	44
Figure II.13. Approches de génération d'énergie à partir (A) d'actionneurs piézoélectriques (B) de fractionnement de l'eau (C) de réduction de CO ₂ .	52
Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO.	63
Figure III.2. (a) Spectres FTIR de l'extrait de feuille de Portulaca oleracea L., α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO NPs; (b). Plage de vue agrandie (400 à 700 cm ⁻¹) des NP α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO synthétisés.	65
Figure III. 3. Images SEM et distributions granulométriques des NP α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO synthétisées vertes : (a, b) α - Fe ₂ O ₃ , (c, d) CuO et (e, f) pH = ZnO).	66
Figure III.4. EDS de (a) α -Fe ₂ O ₃ , (b) CuO, (c) et nanoparticules de ZnO.	67

Figure III.5. Propriétés optiques des NP α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO : spectres UV-vis (a) ; énergie de bandgap optique (b) ; transitions indirectes d'énergie de bandgap (c) reposant sur la méthode de Tauc ; (d) L'énergie d'Urbach.....	69
Figure III.6. Effet temporel et taux d'efficacité de (a, b) α -Fe ₂ O ₃ , (c, d) CuO et (e, f) ZnO pour l'élimination des métaux lourds de la phase aqueuse.	70
Figure III.7. Schéma de l'expérience et mécanisme de transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain.....	71
Figure III.8. Le taux de photo-dégradation des hydrocarbures dans (HDL) et (TSS).....	73
Figure III .9 illustre le processus de réaction prévu pour la décomposition photocatalytique...	74
Figure III .10 . Mécanisme de minéralisation par photodégradation.....	75

Liste des tableaux

Tableau II.1. Techniques de synthèse descendantes et ascendantes avec avantages, inconvénients et remarques générales (Biswas et al., 2012).	30
Tableau III. 1. Taille des cristallites des NPs α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO obtenues par différentes valeurs de pH.....	64
Tableau III.2. Analyse quantitative des NP α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO à l'aide d'EDX.....	67
Tableau III.3. Bandes interdites optiques directes et indirectes et énergies d'Urbach des NP α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO synthétisées.	69
Tableau III.4. Résultats d'analyse par ICP-MS des eaux huileuses du réservoir (OIW) avant traitement et après.....	70

Sommaire

Remerciements	
Résumé:	
Liste des Figures	
Liste des tableaux	
Sommaire	
Introduction générale	1

Etude bibliographique

Chapitr I : *Généralités sur l'eau huileuse et les nanoparticules*

I.1 Pollutions de l'eau	5
I.2.1 Domestique	5
I.2.2 Agricole	5
I.2.3 Industrielle	5
I.3 Les eaux usées industrielles	5
I.3.1 Les différents types d'eaux usées industrielles.....	6
I.4 Les eaux huileuses	خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة.
I.4.1 Définition des eaux huileuses	6
I.4.2 Les eaux huileuses pétrolières	8
I.4.2.1 Caractérisation des eaux huileuse pétrolières	8
I.4.3 L'impact des eaux huileuses.....	9
I.4.4 Normes de rejet.....	9
I.5 HYDROCARBURES PETROLIERS	10
I.5.1 Définition	10
I.5.2 Classification	10
I.5.2.1 Hydrocarbures saturés	10
I.5.2.2 Hydrocarbures aromatiques	10
I.5.3 METHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PETROLIERS	12
I.5.3.1 Traitement primaire : décantation.....	13
I.5.3.2 Bassin tampon.....	14
I.5.3.3 Traitement secondaire : rupture des émulsions a. Coagulation -floculation	14
I.5.4 Eaux pluviales huileuses	16

I.5.5 Traitement biologique.....	17
I.5.6 Bioréacteur à membrane (BRM).....	18
I.5.8 Impacts du rejet d'effluents pétroliers non traitées.....	19
II.Introduction	20
II.2. Classification des IP	22
II.2.1. NP à base de carbone.....	22
II.2.2. NP métalliques.....	23
II.2.3. NP céramiques.....	24
II.2.4. NP semi-conducteurs.....	24
II.2.6. NP à base de lipides.....	24
II.3. Synthèse de nanoparticules.....	25
II.3.1. Synthèses descendantes	25
II.3.2. Synthèses ascendantes	27
II.4. Caractérisation des NP.....	34
II.4.1. Caractérisations morphologiques	34
II.4.2. Caractérisations structurales	37
II.4.3. Caractérisation de la taille et de la surface des particules	40
II.4.4. Caractérisations optiques.....	41
II.5. Propriétés physicochimiques des NP.....	43
II.5.1. Propriétés électroniques et optiques	43
II.5.2. Propriétés magnétiques.....	44
II.5.3. Propriétés mécaniques	44
II.5.4. Propriétés thermiques	46
II.6. Applications des NP	46
II.6.1. Applications dans les médicaments.....	46
II.6.2. Applications dans la fabrication	48
II.6.3. Applications dans l'environnement.....	49
II.6.4. Applications en électronique	50
II.6.5. Applications en récupération d'énergie.....	51
II.6.6. Applications dans les industries mécaniques.....	52
II.7. Toxicité du NP.....	53

Partie pratique

**Chapitr I: Élimination des hydrocarbures et des métaux lourds de l'eau de pétrole
par des méthodes modernes de nanotechnologie verte**

1-Introduction:.....	57
1-2-Principe:.....	57
2- Produits chimiques:	59
2-1- expérimentaux , réactifs et matières végétales:	59
2-2- Préparation de l'extrait de plante et analyse:.....	59
2-3- Synthèse verte de nanoparticules α Fe ₂ O ₃ , ZnO et CuO:	60
2-4- Caractérisation des anoparticules α Fe ₂ O ₃ , ZnO et CuO:.....	60
2-5-Adsorbants Particules d'oxyde fer (α -Fe ₂ O ₃), d'oxyde cuivre (CuO) et d'oxyde zinc (ZnO) synthétisé par la méthode verte :	61
2-6- UV-Visible Spectrophotomètre :	61
2-7- Étude de la Absorption des ions métalliques sur les α -Fe ₂ O ₃ , CuO et ZnO NPs:.....	61
2-8- Analyse d'un échantillon d'huile dans l'eau (HDL):.....	62
I- Résultats et discussion	62
1- Structure cristalline et composition:.....	62
2- Analyse par spectroscopie FTIR:.....	64
3- Enquête morphologique:.....	65
4- Bandgap et caractéristiques optiques:.....	68
5- Élimination des métaux lourds:	69
Dégradation photocatalytique des hydrocarbures dans l'eau huileuse (HDL) et élimination des solides totaux en suspension (TSS).....	73
Conclusion.....	76
Références bibliographiques	77

Introduction générale

Notre monde a connu de multiples développements scientifiques et culturels jusqu'à nos jours, alors que l'homme s'est élevé au fil des années en développant des méthodes d'adaptation au milieu environnant en fonction de ses différents besoins, dès la fin du VIIe siècle jusqu'à présent. Les sociétés de production ont utilisé le terme de révolution pour exprimer les changements pour atteindre la technologie de notre présente époque.

Fournir un environnement propre et sûr est l'un des plus grands défis auxquels sont confrontés les industriels, en raison de leurs diverses activités au fil des années.

L'environnement a été gravement endommagé, entraînant un certain nombre de risques et de problèmes qui ont commencé à menacer l'humanité, dont le plus important est peut-être la propagation de Maladies, épidémies et pollution de la matrice environnementale (eau, air et sol).

Pour cette raison, l'homme a cherché à trouver des diverses solutions et à innover plusieurs technologies qui ont grandement contribué à réduire ces risques, parmi ces technologies : « La nanotechnologie », qui avait une empreinte importante à fournir une solution à faible coût, effort et temps pour réparer et nettoyer les dégâts causés par l'homme à l'environnement.

L'intérêt pour cette technologie et cette science remonte à 1959 grâce au physicien américain « Vaniman ».

La nanotechnologie a connu un énorme bond en avant dans toutes les branches de la science et de l'ingénierie, et ses applications ont couvert la plupart des domaines médical, pharmaceutique, agricole, économique, informatique, électronique, pétrochimique, biologique et militaire, ainsi qu' environnemental, notamment en ce qui concerne le traitement de la pollution du milieu aquatique.

Etude bibliographique

Chapitr I : GÉNÉRALITÉS
SUR L'EAU HUILEUSE
Et LES NANOPARTICULES

I.1 Pollutions de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore.[04]

Il existe trois sources principales de pollution :

I.1.1 Domestique

Résulte les eaux ménagères qui se composent surtout de pollution organique (matières fécales, urines, graisses, déchets organiques, papier, ...), microbiologique ('microbes' dans les eaux vannes principalement) et chimique (détergents, produits domestiques divers, ...). [05]

I.1.2 Agricole

Engendre des rejets de matières organiques (fumiers), d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) et de pesticides très divers.

Ces produits sont très rarement rejetés directement dans les eaux de surface, mais leur épandage en excès (pour des raisons d'agriculture intensive) entraîne leur lessivage par les eaux de pluie et une pollution diffuse des eaux de surface et des eaux souterraines.[05]

I.1.3 Industrielle

Reflète la diversité des usages, elle peut se composer principalement des déchets organiques (industrie agro-alimentaire,...), mais également de multiples polluants chimiques tels que hydrocarbures (e. a. pétrochimie), métaux lourds (pétrochimie, métallurgie, construction mécanique, teinturerie, tannerie,...), de dissolvants (e. a. phénols...), de produits azotés (industrie des engrais, explosifs, ...).[05]

I.2 Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par les usines dans l'environnement[06] , leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre, Elles peuvent être soit à caractère organique dominant (résidus des industries alimentaires et conserveries, abattoirs ou élevages industriels, laiteries et fromageries,...), à caractère minéral dominant (eaux de lavage des graviers, des carrières, de l'industrie sidérurgique, de l'industrie chimique minérale lourde,...) ou à caractère mixte[03] , dont elles peuvent contenir:

- Des graisses (industries agroalimentaires).
- Des hydrocarbures (raffineries, et unités pétrochimique).
- Des métaux (métallurgie).
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimique diverses, Tanneries).
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermique).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

I.2.1 Les différents types d'eaux usées industrielles

On peut classer les eaux usées industriel selon leur utilisation :

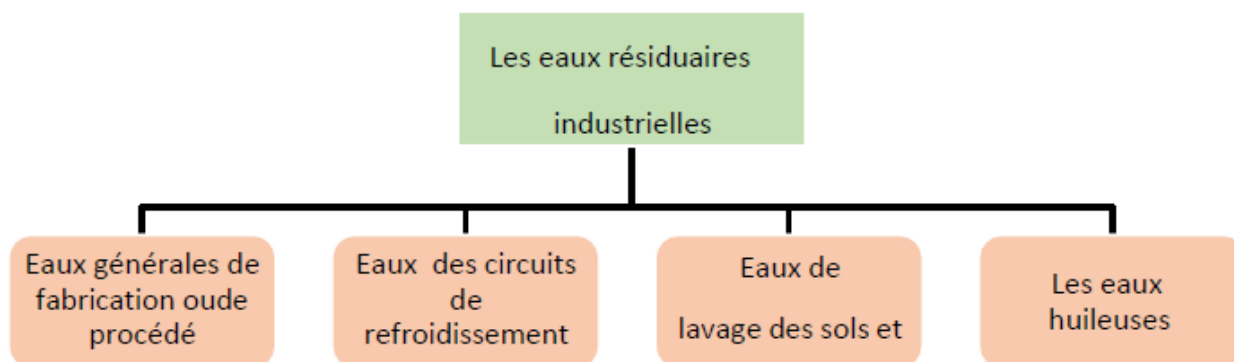


Figure I.1 -Organigramme de différentes classes des eaux usées industriel [07]

I.3.1 Définition des eaux huileuses

Les eaux usées contenant des émulsions huile-dans-eau (H / E) sont générées dans de nombreux procédés industriels.

Le tableau I.1 regroupe les concentrations des effluents huileux dans les principaux procédés industriels.[08]

Processus industriel	Concentration d'huile (mg / L)
Raffinage du pétrole	20–4000
Traitement et finition des métaux	100–20000
laminage d'aluminium	5000–50000
Etirage de fil de cuivre	1000–10000
la transformation des aliments (poissons et fruits de mer)	500–14000
Raffinage d'huiles comestibles	4000–6000
Fabrication de peinture	1000–2000
Nettoyage des eaux de cale des navires	30–2000
Lavage de voiture	50–2000
Maintenance d'aéronefs	500–1500
Le traitement du cuir (effluents de tannerie)	200–40000
Récurage de la laine	1500–12500
Préservation du bois	50–1500

Tableau I .1 - Les sources des effluents huileux [09]

Les eaux huileuses sont généralement sous forme émulsifiée. La rupture de l'émulsion et de l'élimination des huiles nécessite une compréhension de ses propriétés physiques et de sa composition chimique. L'huile dans les eaux usées peut être d'origine minérale, animale ou végétale. La teneur en huile est généralement classée en quatre catégories en fonction de sa forme physique, comme l'illustre le tableau I.1 ci-dessous. [10]

Type d'huile	Diamètre des gouttelettes D_g (μm)
Huile libre (flottante)	≥ 150
Huile disperse	20-150
Huile émulsifiée	≤ 20
Huile dissolue	≤ 5

Tableau I-2 : Taille des gouttelettes dans le mélange E/H [09]

I.3.2 Les eaux huileuses pétrolières

Dans le cas des industries pétrolières, toute eau contenant une quantité importante ou des traces d'hydrocarbure est considérée comme une eau huileuse. Elle représente la pollution la plus importante rencontrée dans ce type d'industries.[11]

I.3.2.1 Caractérisation des eaux huileuse pétrolières

Pour traiter un problème de pollution des eaux usées industrielles rejetées vers l'environnement ou destinées pour un éventuel recyclage, il est nécessaire de définir et d'évaluer les éléments susceptibles d'altérer la qualité de ces eaux ainsi que les paramètres caractéristiques de la pollution de ces eaux.[11]

1. Paramètres Organoleptiques

a. Couleur

Généralement les eaux de production ont la couleur marron sombre qui tend vers le noir, signe de présence des hydrocarbures libres et en émulsion ainsi que des matières colloïdale en suspension.[07]

b. Odeur

Les eaux industrielles ont une odeur de moisi, signe la présence des matières organiques en décomposition.[12]

c. Turbidité

La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...).[11]

2 Paramètres Physiques-chimiques

a. Hydrocarbures (HC)

Ces composés C_xH_y ont pour propriétés d'être apolaires ou peu apolaires. [05] Il désigne le pétrole sous toutes ses formes (pétrole brut, le fuel-oil, les résidus d'hydrocarbures Les produits raffinés: (condensats, huiles minérales, gasoils, essences...). [13]

L'hydrocarbure peut être présent dans l'eau sous plusieurs formes, il peut avoir une solubilité variable dans l'eau ainsi qu'il exige des traitements différents et son élimination est très complexe. [07]

b. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension sont exprimées en mg/l. Ce sont les matières non dissoutes contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Elles donnent à l'eau une apparence trouble et souvent un mauvais gout et une mauvaise odeur. [01]

Les techniques d'analyses font appel à la séparation directe par filtration ou centrifugation.

c. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est un indicateur de la pollution par excellence, est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H^+). Le pH des eaux usées varie suite à la nature des effluents basiques ou acide. La valeur du pH altère la croissance des microorganismes existant dans l'eau. [14]

d. Température

La température de l'eau est un facteur écologique important, elle agit comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau. La température des eaux usées variera d'une saison à l'autre et également selon l'emplacement géographique.[15]

I.3.3 L'impact des eaux huileuses

Les eaux usées huileuses constituent une menace importante pour le sol, l'eau, l'air et les êtres humains en raison de la nature dangereuse de leur contenu huileux. [16]

1. Ces eaux contenant des graisses et des huiles peuvent par formation de films ou de couches superficielles, empêcher l'accès de l'air dans les cours d'eau, et causer des intoxications aux organismes vivants aquatiques (la destruction de la faune et de la flore aquatiques) et par conséquent, rendre impossible toute autre utilisation bénéfique des cours d'eau (par exemple la pêche et l'agriculture).[17]
2. La présence de plusieurs constituants dans les différents rejets d'eaux usées huileuses peut entraîner une détérioration de la qualité du sol, une érosion du sol et une pollution de l'air avec émission d'odeurs nauséabondes. [18]
3. Si les eaux usées ne sont pas traitées et éliminées dans des conditions d'hygiène satisfaisantes, elles peuvent entraîner des ennuis par infiltration et altérer la qualité de l'eau souterraine par une pollution organique, une salinisation, une acidification, une augmentation de la teneur en fer, une coloration, ou un empoisonnement. Cela provoque de nombreuses maladies telles que le choléra et d'autres infections intestinales. [17]
4. Pour cela, il est nécessaire de traiter ces eaux afin qu'elles puissent être réutilisées pour économiser les ressources en eau et préserver la santé humaine et l'environnement.

I.3.4 Normes de rejet

Les rejets industriels pétroliers peuvent être l'origine des différents types de pollution de l'eau qui causent des problèmes environnementaux graves [07].

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibré, et pour éviter de causer des problèmes environnementaux, plusieurs pays établissent des normes de rejet afin d'atténuer les impacts négatifs de rejet des eaux usées industrielles épurées dans les milieux récepteurs. [09]

I.4 HYDROCARBURES PETROLIERS

I.4.1 Définition

Les hydrocarbures sont des composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbones (C) et d'hydrogène (H).

le terme « hydrocarbure pétrolier (HCP) » est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières. Ces produits pétroliers contiennent généralement entre des centaines et des milliers de composés dans des proportions variables.

I.4.2 Classification

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. [18]. Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles de composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique. [19]. Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentés en proportions variables selon l'origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25%) et les asphaltées (0 à 10 %) .[20].

I.4.2.1 Hydrocarbures saturés

Parmi les hydrocarbures saturés on distingue :

a. Alcanes linéaires

Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}), dont la longueur de leur chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier).

b. Alcanes ramifiés

Les alcanes ramifiés les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2). Les autres composés ramifiés antis (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple : prestance, prytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut à des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes. [20].

c. Cyclo alcanes

Les cyclo alcanes renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

I.4.2.2 Hydrocarbures aromatiques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier.

a. Composés polaires

Les composés polaires correspondent à des molécules hétérocycliques, telles que : Des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes, ...

Des composés sulfurés : mercaptans, sulfures, disulfures, ... Des composés azotés : pyridines, quinoléines, ... [20]

Les dérivés sulfurés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.

b. Asphaltènes

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques condensés, de naphtéo-aromatiques, de ramifications et d'hétéroatomes (O, N, S), et d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables. La figure 1 résume la structure chimique des hydrocarbures pétroliers

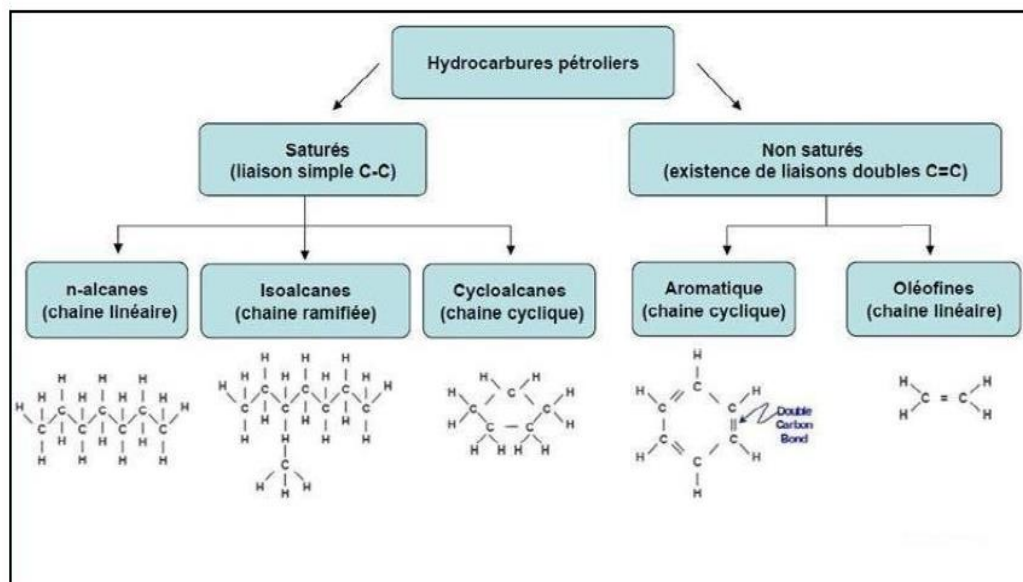


Figure I.2- structure chimique des hydrocarbures pétroliers [21]

I.4.3 METHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PETROLIERS

Les eaux résiduaires pétroliers appartiennent au rang des effluents industriels de caractéristique mixte. Ces eaux contiennent un ou plusieurs constituants biodégradables mais renferment aussi des milieux carencés ou inhibés par d'autres constituants [22].

Le degré de pollution des eaux résiduaires de l'usine dépend de la source. Les eaux de pluies accidentellement huileuses n'ont pas la même concentration de pollution que les eaux de purges des réservoirs de stockage. L'organisation des traitements doit alors précédée d'une séparation des égouts qui permet d'adapter chaque traitement a chaque niveau de pollution et de le rendre ainsi à la fois plus performant et moins couteux à la construction comme à l'exploitation La figure I.2 représente la structure chimique des hydrocarbures pétroliers.

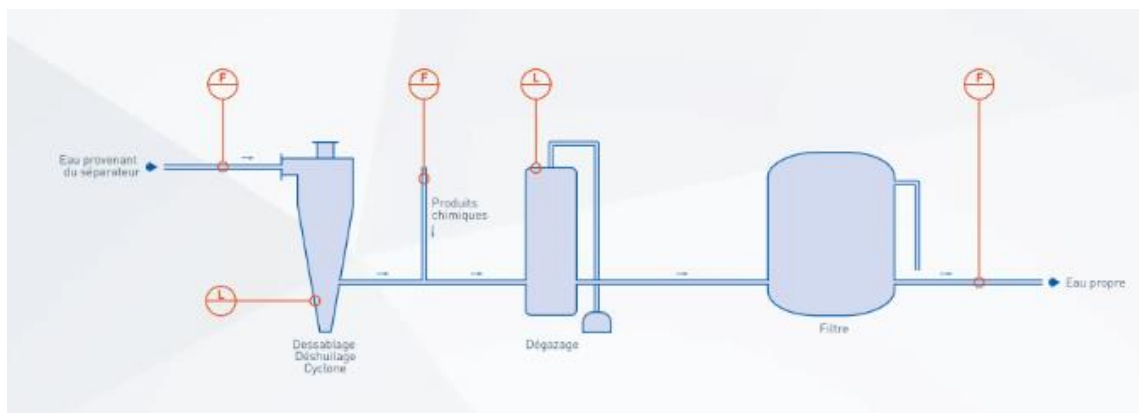


Figure I.3 Traitement de l'eau dans l'industrie pétrolière et gazière

Les procédés de production de pétrole conventionnels impliquent généralement :

- Étapes de séparation primaire de l'huile par gravité et hydrocyclones ;
- Techniques de séparation secondaire par flottation ;
- Polissage à l'eau par des filtres à coque et des cartouches ultérieures pour réduire la teneur en huile à moins de 30 ppm, qui est la teneur en huile maximale acceptée par les réglementations pour l'élimination de l'eau dans plusieurs régions du monde.

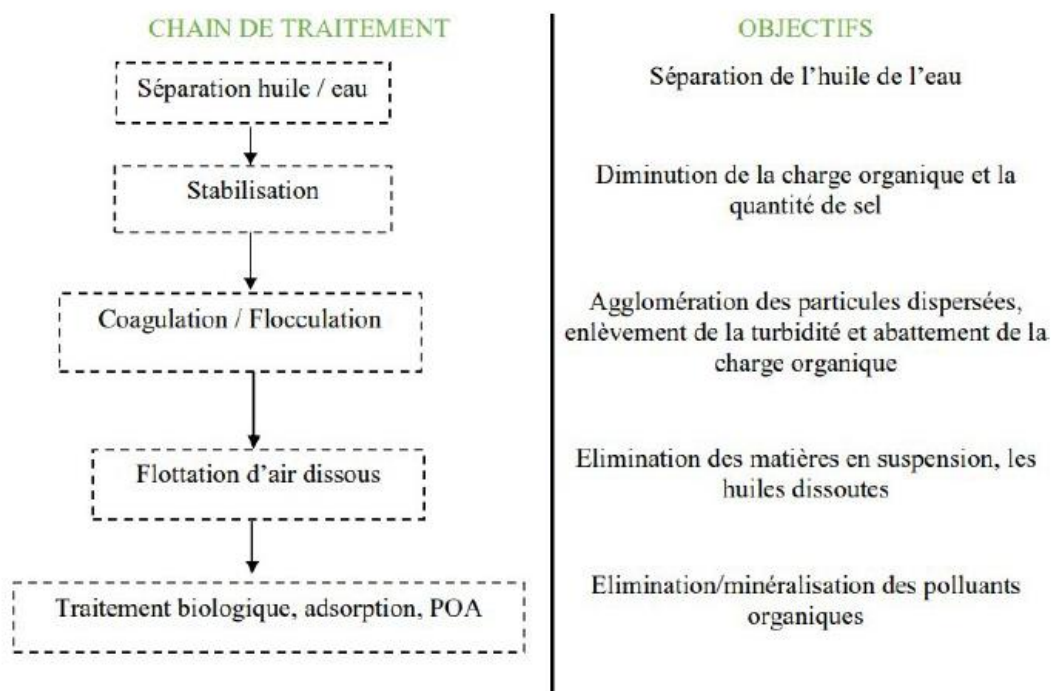


Figure I.4 - Séquence de traitement des hydrocarbures pétroliers .[22]

Dans une station d'épuration, les eaux usées subissent plusieurs étapes de traitement que nous allons présenter ci-dessous :

I.4.3.1 Traitement primaire : décantation

A l'arrivée des eaux huileuses à la station de traitement, la partie libre des hydrocarbures peut être enlevée par décantation dans un ouvrage de séparation gravitaire. On peut considérer que le déshuilage se rapporte à l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau. Ces matières sont de nature très diverses (huiles, hydrocarbures, graisses...). Elles peuvent former une émulsion stable entretenue par le brassage de l'eau ou constituer une phase indépendante non émulsionnée.

Le déshuileur produit deux flux de déchets ; l'huile est récupérée sur la surface et renvoyée vers le réservoir de stockage pour une fin utile (soit en tant que combustion dans le four ou réutilisée en tant qu'huile neuve à travers le processus de régénération) ; les boues de fond sont envoyées vers le système de traitement des boues.

Sans le traitement primaire, la présence de sels et sulfures dépassant 20 mg/L peut fortement inhiber le fonctionnement biologique ultérieur .[23]

Les types des séparateurs gravitaires eau-huile les plus utilisés dans le domaine de l'industrie sont

a. Séparateur lamellaire

Ce type de séparateur présente l'avantage d'une meilleure efficacité sur les gouttelettes les plus fines (60 microns). Les lamelles augmentent la zone de séparation et réduisent le volume du séparateur, et les gouttelettes n'ont à parcourir qu'une courte distance avant d'être captées. Selon les fabricants, un séparateur lamellaire peut fournir une performance générale allant de 20 à 50 mg /L d'hydrocarbure. [24]

Il faut préciser toutefois que les séparateurs lamellaires ont des composantes internes qui exigent un entretien régulier.

b. Séparateur lamellaire coalescent

C'est un séparateur dans lequel sont ajoutées des lamelles coalescentes en utilisant un matériau qui présente une forte affinité pour les huiles, en PVC (polyvinyle chlorite) généralement, afin d'agglomérer les gouttelettes d'huile les plus fines.

c. Séparateur Antiparallèle Plate Interceptor (API)

Généralement dans les stations de déshuilage, la séparation gravitaire se fait dans un bassin API ou dans un déshuileur API (antiparallèle plate interceptor) (cas de la station de déshuilage de la CBG). Soulignons que les séparateurs gravitaires permettent d'éliminer les huiles qui ne sont ni solubles dans l'eau, ni présentes sous forme d'émulsion. Cette partie du traitement ne concerne que les huiles insolubles Décantable [24].

I.4.3.2 Bassin tampon

Les étapes situées en aval du bassin tampon (coagulation / floculation et traitement biologique) sont plus affectées par les variations de charge que le déshuilage primaire. Le bassin tampon permet d'équilibrer l'effluent issu du déshuilage primaire afin d'absorber les variations de charge. Les temps de séjour typiques à cette étape sont de 18 à 24 heures, en fonction du débit [24].

Le bassin tampon est équipé d'un système de brassage assurant l'homogénéisation de son contenu. Ce brassage est généralement réalisé par aération.

I.4.3.3 Traitement secondaire : rupture des émulsions a. Coagulation -floculation

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation . Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration. Ainsi nous

pouvons dire que la coagulation consiste en la déstabilisation des particules par l'ajout d'un réactif chimique, le coagulant et la floculation est l'agglomération de ces particules en micro floc puis en floc de grande taille. La floculation peut être améliorée par l'ajout d'un réactif chimique le floculant.

b. Mécanisme intervenant lors de la coagulation

les mécanismes de coagulation et floculation peuvent être résumés comme suit : la neutralisation des charges repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules. Ce mécanisme de coagulation ne se rencontre qu'en pH acide ($<5,5$) où les espèces dominantes du coagulant sont chargées positivement ($Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^+$, $Al_{13}(OH_{34})_5^+$). [25]

c. Limites du procédé de coagulation-floculation

Dans le mécanisme de coagulation-floculation la surdose de coagulant peut provoquer l'effet inverse, c'est-à-dire amener les particules à se stabiliser à nouveau . Le procédé n'est pas toujours efficace et la quantité de boues pose un problème [26].

d. Performances du procédé

Les performances du traitement de coagulation floculation dépendent : du coagulant utilisé et de sa dose, de la charge de l'eau à traiter, du pH de l'effluent, du temps de réaction et des vitesses d'agitation.

Les coagulants les plus utilisés sont les sels d'aluminium et de fer [25].

e. Séparation

La séparation des divers floes formés permet d'obtenir une eau traitée débarrassé de la majeure partie des polluants présentés au départ. Cette séparation peut être réalisée par :

f. Décantation

Le principe repose sur la séparation sous l'action de la force de gravité, la décantation peut être réalisée dans des décanteurs circulaires ou rectangulaires, munis d'un dispositif mécanique de raclage pour collecter les boues.

g. Flottation

C'est en quelque sorte une décantation inversée qui consiste à amener les substances solides en suspension, ou huiles ou graisses généralement finement dispersé dans l'eau, dans un complexe plus léger. Les solides sont transportés à la surface, fixés à des bulles, et sont ensuite écumés [27]. La technologie la plus utilisée est l'aéro-flottation (flottation par air dissous, flottation à air induit) produisant des microbulles d'air selon le processus de pressurisation-détente, un nuage de microbulles d'air se forme, en se fixant sur les particules, les allèges en provoquant leur flottation

h. Séparation par flottation à air dissous

Cette technique est devenue la plus utilisée dans le domaine d'hydrocarbure, et souvent la plus intéressante du point de vue production et manutention de boues.

Le processus consiste en un entrainement d'air, ensuite un accrochage entre les particules en suspension et les bulles d'air se produira pour former un ensemble d'agrégats très légers ayant des vitesses ascensionnelles considérables.

La production des bulles d'air est assurée par l'augmentation de la solubilité de l'air dans l'eau de recirculation sous une pression, puis en la détendant suite au contact avec l'eau brute floclée.

La taille et la formation des bulles sont les paramètres les plus importants dans la flottation. Une bonne maîtrise du dispositif de détente ainsi qu'une bonne dissolution d'air sont nécessaires pour avoir un bon rendement de l'ouvrage [28].

i. Séparation par flottation à air induit

La séparation par flottation à air induit est un procédé utilisé dans le traitement des eaux huileuses, après une phase de traitement par décantation. Ce processus se fait par une introduction d'air, qui est assurée par une forte énergie d'agitation, développée par un ensemble de réacteurs qui induit mécaniquement une formation de très grosses bulles d'air, entrainant avec elle les impuretés à la surface qui seront récupérées par des goulottes.

Le processus consiste donc à une dispersion d'air sous forme de bulles, la dispersion peut être réalisée comme suit:

Agitation mécanique: une forte agitation turbulente permet la création de grosses bulles d'air Distributeur poreux: l'air est introduit dans la cellule de flottation en traversant des orifices (membrane percée, céramique poreux) [24].

I.4.4 Eaux pluviales huileuses

Les eaux pluviales huileuses, d'un débit très variable et souvent important, sont stockées en bassin d'orage et subissent un pré-déshuilage en API et un déshuilage par filtration ou flottation, et sont parfois rejetée à ce stade.

Suivant la concentration de DBO₅ et en phénols, elles peuvent subir éventuellement un traitement biologique avant rejet, mais dans ce cas, elles peuvent être envoyées à débit régulier dans les eaux de procédés.

Si ce n'est pas le cas, pour prévoir leur réutilisation par exemple comme eau d'appoint aux réfrigérants, il est nécessaire d'effectuer un traitement tertiaire pour éliminer les MES et parfois les phénols résiduels. Ce traitement peut être assuré par des bio filtres (lits bactériens).

I.4.5 Traitement biologique

a. Boues activées

Ce system est le plus connu car l'utilisation pour les eaux résiduaire urbaine

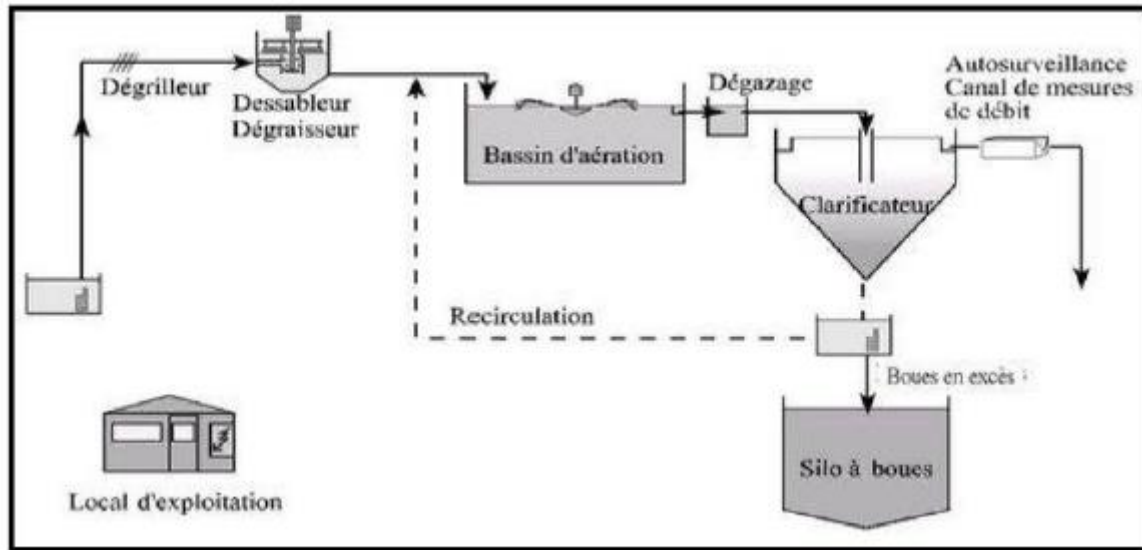


Figure I.5 - Filière d'épuration des eaux usées par boues activées

Il comporte des cultures libres en suspension dans un bassin d'aération en présence d'air ou d'oxygène, suivi d'un décanteur secondaire ou clarificateur qui a la double fonction de clarifier l'eau en traitement et de concentrer les boues activées pour en permettre le recyclage continu en amont du bassin d'aération (figure I.5). Ce recyclage est nécessaire pour réensemencer l'eau et y assurer une forte concentration en boues activées compatible avec la charge désirée de l'épuration et un âge suffisamment élevé des boues activées, tout particulièrement requis pour l'élimination maximale de la DCO et des hydrocarbures aromatiques.

Dans le bassin d'aération les micro-organismes s'agglomèrent sous forme de floes et se développent en utilisant la pollution comme substrat nécessaire à la production d'énergie et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes [29].

b. Avantages

Le procédé à boues activées permet une bonne élimination de l'ensemble des paramètres (MES, DCO, DBO₅) ainsi que la réduction des surfaces du terrain utilisé.

c. Inconvénients

L'un des problèmes majeurs des effluents pétroliers est qu'ils contiennent des polluants réfractaires qui ne sont pas adéquatement éliminés. Mais cette insuffisance du système de boues activées est résolu en introduisant des espèces de bactéries qui ont une très grande activité catabolique [29]. De plus les installations de boues activées ont un coût d'investissement très

important et sont très énergivores. L'exploitation du système demande un personnel qualifié et compétent.

I.4.6 Bioréacteur à membrane (BRM)

Le BRM couple le système biologique et une étape de séparation sur membrane poreuse. Les procédés à membranes incluent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration(NF), et l'osmose inverse (OI). Cette technologie est une amélioration du système biologique à boues activées qui se caractérise par le remplacement du décanteur secondaire par une unité de filtration membranaire dont la sélectivité remarquable représente une barrière infranchissable par les espèces épuratoires, quel que soit leur état de floculation [30].

Un ensemble de microorganismes contenus dans un réservoir dégradent la matière organique provenant d'un effluent entrant. Cette consommation entraine la croissance de la biomasse qui décante. La séparation entre l'eau à traiter et les microorganismes se fait par différence de densité.

Des problèmes de décantation sont observables lorsque la biomasse n'est pas suffisamment alimentée en oxygène ou bien lorsque la température est trop faible. Il est donc nécessaire d'installer un système de séparation physique afin de recueillir les eaux traitées et de conserver la biomasse active à forte charge dans le réacteur.

Généralement un système de micro ou ultrafiltration est alors couplé au procédé. Il existe deux type de réacteurs à membranes : les bioréacteurs à membranes « boucle externe » et les bioréacteurs à membranes immergées (figure 4).

Les bioréacteurs à membranes boucle externe permettent d'obtenir des flux de perméat supérieurs à ceux des bioréacteurs à membranes immergées (BRMI) (4 à 10 fois) [31], mais au prix d'une consommation énergétique significativement plus forte. De plus les BRMI sont moins sensible au colmatage.

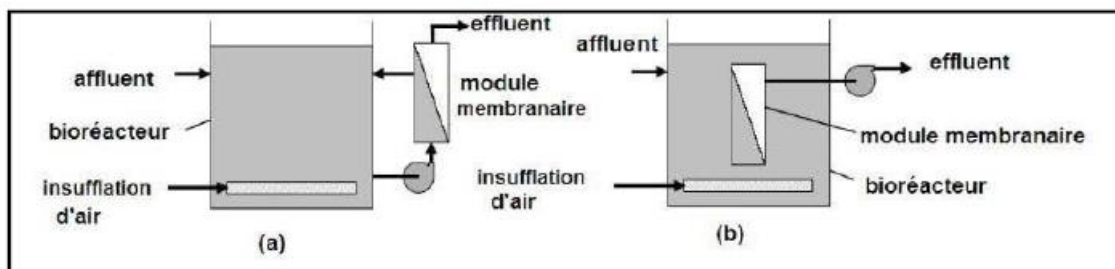


Figure I.6- Configurations des BRM : a- BRM a bouclé externe, b- BRM immergé [32].

a. Avantages

Un des avantages du BRM est sa compacité. Il permet la construction de réacteurs plus petits que ceux utilisées en boues activées en raison de la grande concentration en microorganismes. La production des boues est également réduite. Il permet aussi d'effectuer le traitement avec des concentrations assez importantes en biomasse et un âge des boues élevé.

b. Inconvénients

Le colmatage est un inconvénient majeur. Le maintien des performances de filtration est un point très important. Pour cela il est nécessaire de procéder a des lavages a contre-courant. Tout comme les boues activées, le système BRM est énergivore.

I.5.8 Impacts du rejet d'effluents pétroliers non traitées

Les principaux contaminants trouvés dans les effluents pétroliers sont des hydrocarbures, des phénols, des composés soufrés, des composés azotés, de MES.

Les hydrocarbures pétroliers contiennent des polluants organiques persistants (POP). Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont le Benz(a)pyrène, sont particulièrement toxiques pour la vie aquatique . Les HAP sont des molécules persistantes en raison de leur faible biodégradabilité et de leur stabilité dans l'environnement.

Le rejet d'eaux usées pétroliers non traitées contenant des matières organiques élevées entraine une consommation excessive d'oxygène par les bactéries dans les plans d'eau. La quantité minimale d'oxygène dissous nécessaire pour une vie normale dans un milieu aquatique est d'environ 2 mg/ L [33]. Cette réduction d'oxygène dans l'eau entraine la mort des organismes vivants. De plus, la disponibilité de l'oxygène est importante car les produits finaux des réactions chimiques et biochimiques dans les systèmes anaérobiques produisent souvent des goûts, des oLes composés phénoliques ont des effets toxiques aigus sur les poissons [34]. Ils constituent une menace pour l'environnement en raison de leur stabilité, de leur bioaccumulation et leur capacité a rester dans le milieu récepteur pendant de longues périodes. Ils sont également cancérigènes, causant des dommages considérables et menaçant l'écosystème des plans d'eau ainsi que la santé humaine [35]

L'eutrophisation, entraînée par l'excès d'azote, peut entrainer des proliférations d'algues potentiellement toxiques et une baisse de la biodiversité. La destruction de la faune et de la flore aquatique rend impossible l'utilisation bénéfique des cours d'eau (par exemple pour les loisirs, le tourisme, la pêche et l'agriculture, etc.)deurs déplaisant sur le plan esthétique [33].

II.1.Introduction

La nanotechnologie est un domaine de recherche connu depuis le siècle dernier. Depuis que la « nanotechnologie » a été présentée par le lauréat du prix Nobel Richard P. Feynman lors de sa célèbre conférence de 1959 « Il y a beaucoup de place au fond » (Feynman, 1960), divers développements révolutionnaires ont été réalisés dans le domaine de la nanotechnologie. La nanotechnologie a produit des matériaux de divers types à l'échelle nanométrique. Les nanoparticules (NP) sont une large classe de matériaux qui incluent des substances particulaires, qui ont une dimension inférieure à 100 nm au moins (Laurent et al., 2010). Selon la forme générale, ces matériaux peuvent être 0D, 1D, 2D ou 3D (Tiwari et al., 2012). L'importance de ces matériaux s'est rendue compte lorsque les chercheurs ont découvert que la taille peut influencer les propriétés physicochimiques d'une substance, par ex. les propriétés optiques. Les NP d'or (Au), de platine (Pt), d'argent (Ag) et de palladium (Pd) de 20 nm ont respectivement une couleur rouge vin caractéristique, un gris jaunâtre, un noir et un noir foncé. La figure 1 montre un exemple de cette illustration, dans laquelle Au NPs synthétisés avec différentes tailles. Ces NP ont montré des couleurs et des propriétés caractéristiques avec la variation de taille et de forme, qui peuvent être utilisées dans des applications de bioimagerie (Dreaden et al., 2012). Comme l'indique la figure 1, la couleur de la solution change en raison de la variation du rapport d'aspect, de l'épaisseur de la nanocoquille et de la concentration en % d'or. La modification de l'un des facteurs discutés ci-dessus influence les propriétés d'absorption des NP et, par conséquent, différentes couleurs d'absorption sont observées. [36]

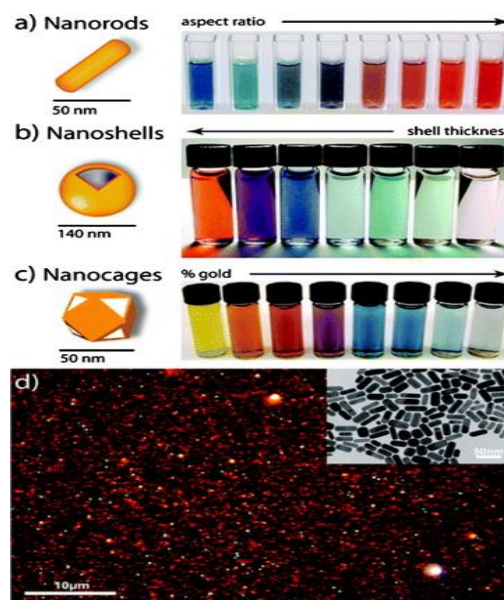


Figure II.1. Color dependence of Au NPs on size and shape (Dreaden et al., 2012). [37]

Les NP ne sont pas de simples molécules elles-mêmes et sont donc composées de trois couches, à savoir (a) La couche de surface, qui peut être fonctionnalisée avec une variété de petites molécules, d'ions métalliques, de tensioactifs et de polymères. (b) La couche de coque, qui est un matériau chimiquement différent du noyau à tous égards, et (c) Le noyau, qui est essentiellement la partie centrale du NP et fait généralement référence au NP lui-même (Shin et al., 2016). En raison de ces caractéristiques exceptionnelles, ces matériaux ont suscité un immense intérêt de la part des chercheurs dans des domaines multidisciplinaires. La figure 2 montre des images au microscope électronique à balayage (SEM) et au microscope électronique à transmission (TEM) de silice mésoporeuse et non poreuse fonctionnalisée au méthacrylate (MA-SiO₂). La mésoporosité confère des caractéristiques supplémentaires aux NP. Les NP peuvent être utilisées pour l'administration de médicaments (Lee et al., 2011), la détection chimique et biologique (Barrak et al., 2016), la détection de gaz (Mansha et al., 2016, Rawal et Kaur, 2013, Ullah et al. , 2017), la capture de CO₂ (Ganesh et al., 2017, Ramacharyulu et al., 2015) et d'autres applications connexes (Shalan et al., 2016). [38]

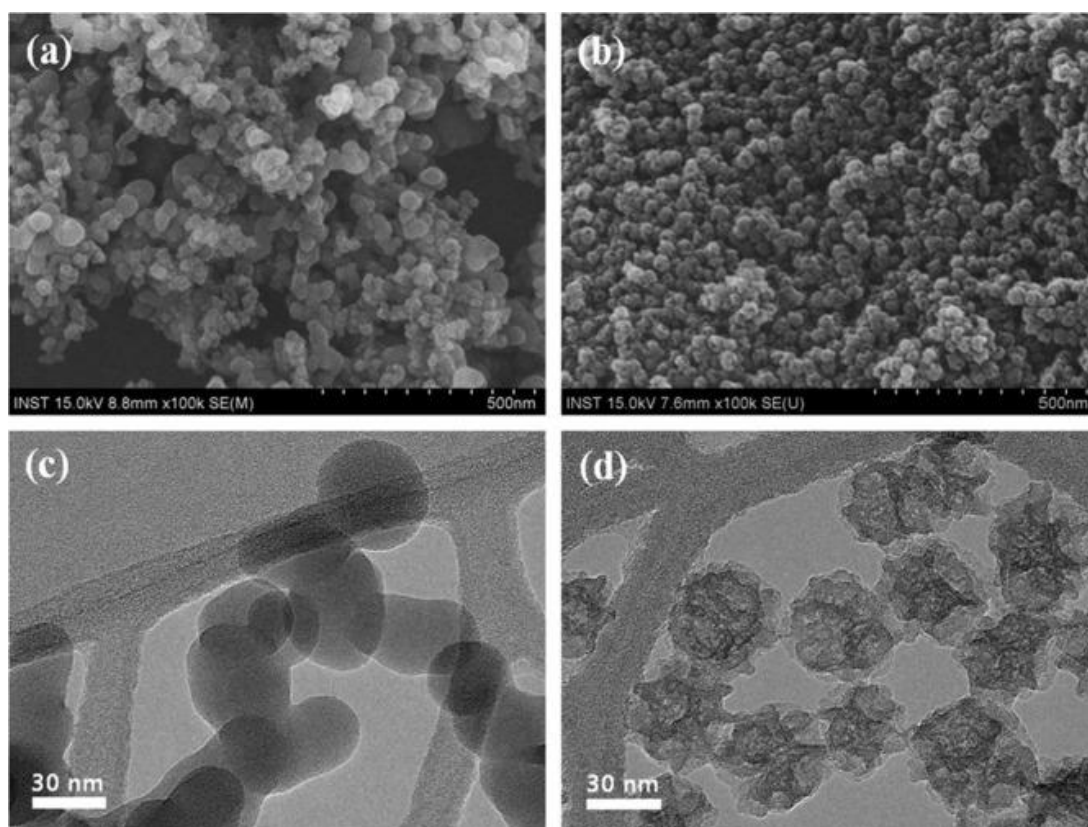


Figure II.2. Micrographies FE-SEM de (a) NPs MA-SiO₂ non poreux, (b) NPs MA-SiO₂ mésoporeux. Images TEM de (c) NPs MA-SiO₂ non poreuses et (d) NPs MA-SiO₂ mésoporeuses (Lee et al., 2011). [39]

II.2. Classification des NP

Les NP sont généralement divisées en différentes catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leurs propriétés chimiques. Sur la base des caractéristiques physiques et chimiques, certaines des classes bien connues de NP sont indiquées ci-dessous.

II.2.1. NP à base de carbone

Les fullerènes et les nanotubes de carbone (NTC) représentent deux grandes classes de NP à base de carbone. Les fullerènes contiennent des nanomatériaux constitués d'une cage creuse globulaire telle que des formes allotropiques de carbone. Ils ont suscité un intérêt commercial remarquable en raison de leur conductivité électrique, de leur haute résistance, de leur structure, de leur affinité électronique et de leur polyvalence (Astefanei et al., 2015). Ces matériaux possèdent des unités de carbone pentagonales et hexagonales disposées, tandis que chaque carbone est hybride sp^2 . La figure 3 montre certains des fullerènes bien connus constitués de C60 et C70 avec un diamètre de 7,114 et 7,648 nm, respectivement. [40]

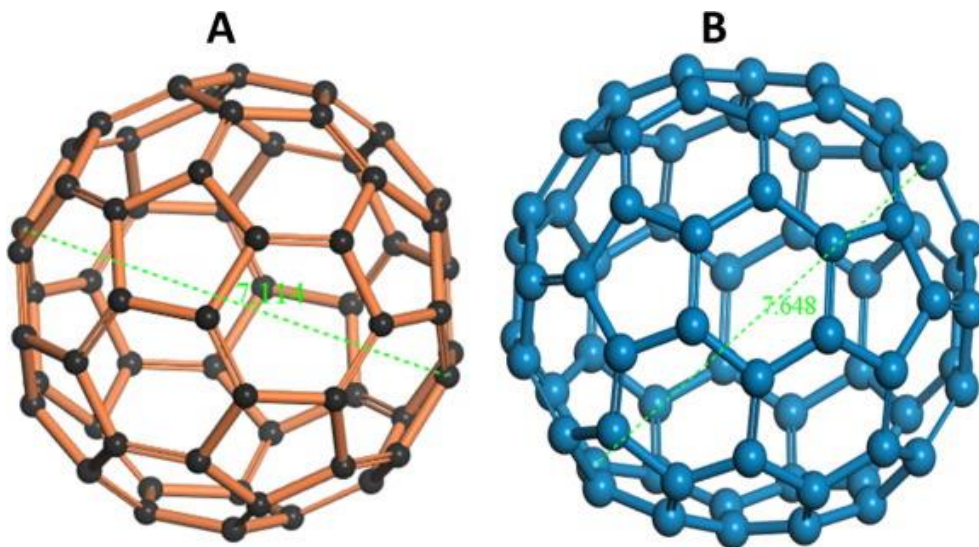


Figure II.3. Différentes formes de boules de fullerènes/buck (A) C60 et (B) C70. [41]

Les NTC ont une structure tubulaire allongée de 1 à 2 nm de diamètre (Ibrahim, 2013). Ceux-ci peuvent être prédits comme métalliques ou semi-conducteurs en fonction de leur télicité de diamètre (Aqel et al., 2012). Celles-ci ressemblent structurellement à une feuille de graphite roulant sur elle-même (Fig. 4). Les feuilles laminées peuvent être à paroi simple, double ou à plusieurs parois et sont donc appelées respectivement nanotubes de carbone à paroi simple (SWNT), à double paroi (DWNT) ou à paroi multiple (MWNT). Ils sont largement synthétisés par dépôt de précurseurs de carbone, notamment les carbones atomiques, vaporisés à partir de graphite par laser ou par arc électrique sur des particules métalliques. Dernièrement, ils ont été synthétisés via la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Elliott et al.,

2013). En raison de leurs caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques uniques, ces matériaux ne sont pas seulement utilisés sous forme vierge, mais également dans des nanocomposites pour de nombreuses applications commerciales telles que des charges (Saeed et Khan, 2016, Saeed et Khan, 2014), des adsorbants de gaz efficaces pour l'environnement. remédiation (Ngoy et al., 2014), et comme support pour différents catalyseurs inorganiques et organiques (Mabena et al., 2011).

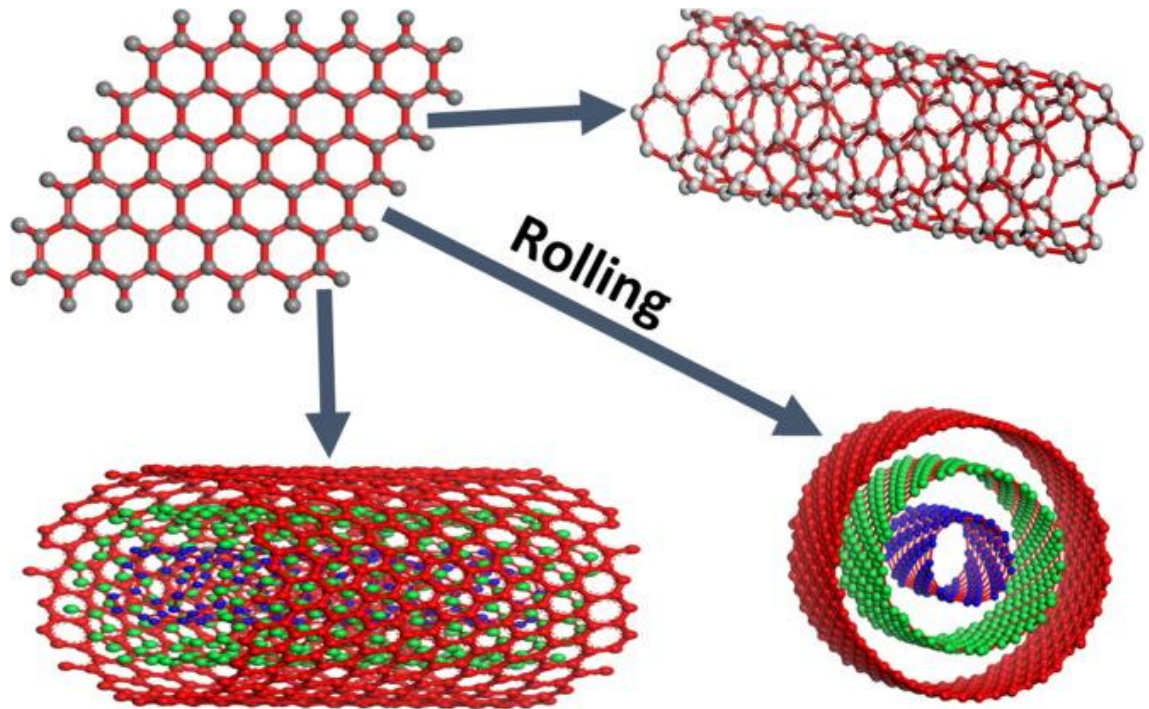


Figure II.4. Roulement de la couche de graphite en CNT à paroi unique et à parois multiples.
[42]

II.2.2. NP métalliques

Les NP métalliques sont purement constituées de précurseurs de métaux. En raison des caractéristiques bien connues de la résonance plasmonique de surface localisée (LSPR), ces NP possèdent des propriétés optoélectriques uniques. Les NP des métaux alcalins et nobles, c'est-à-dire Cu, Ag et Au, ont une large bande d'absorption dans la zone visible du spectre solaire électromagnétique. La synthèse contrôlée des facettes, de la taille et de la forme des NP métalliques est importante dans les matériaux de pointe actuels (Dreaden et al., 2012). En raison de leurs propriétés optiques avancées, les NP métalliques trouvent des applications dans de nombreux domaines de recherche. Le revêtement Gold NPs est largement utilisé pour l'échantillonnage de SEM, afin d'améliorer le flux électronique, ce qui permet d'obtenir des images SEM de haute qualité (Fig. 1). Il existe de nombreuses autres applications, qui sont discutées en profondeur dans la section des applications de cette revue.

II.2.3. NP céramiques

Les NP céramiques sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par la chaleur et des refroidissements successifs. On les trouve sous des formes amorphes, polycristallines, denses, poreuses ou creuses (Sigmund et al., 2006). Par conséquent, ces NP attirent l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation dans des applications telles que la catalyse, la photocatalyse, la photodégradation des colorants et les applications d'imagerie. (Thomas et al., 2015).

II.2.4. NP semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs possèdent des propriétés entre les métaux et les non-métaux et ont donc trouvé diverses applications dans la littérature en raison de cette propriété (Ali et al., 2017, Khan et al., 2017a). Les NP semi-conducteurs possèdent de larges bandes interdites et ont donc montré une altération significative de leurs propriétés avec le réglage de la bandgap. Par conséquent, ce sont des matériaux très importants dans la photocatalyse, la photo-optique et les appareils électroniques (Sun, 2000). À titre d'exemple, une variété de NP semi-conducteurs se révèlent exceptionnellement efficaces dans les applications de séparation de l'eau, en raison de leurs positions de bandgap et de bord de bande appropriées (Hisatomi et al., 2014).

II.2.5. NP polymères

Ce sont normalement des NP à base organique et dans la littérature, un terme spécial de nanoparticules de polymère (PNP) est utilisé pour cela. Il s'agit principalement de nanosphères ou de forme nanocapsulaire (Mansha et al., 2017). Les premières sont des particules matricielles dont la masse globale est généralement solide et les autres molécules sont adsorbées à la limite extérieure de la surface sphérique. Dans ce dernier cas, la masse solide est complètement encapsulée dans la particule (Rao et Geckeler, 2011). Les PNP sont facilement fonctionnalisés et trouvent ainsi des faisceaux d'applications dans la littérature (Abd Ellah et Abouelmagd, 2016, Abouelmagd et al., 2016).

II.2.6. NP à base de lipides

Ces NP contiennent des fractions lipidiques et sont utilisées efficacement dans de nombreuses applications biomédicales. Généralement, une NP lipidique est typiquement sphérique avec un diamètre allant de 10 à 1000 nm. Comme les NP polymères, les NP lipidiques possèdent un noyau solide constitué de lipides et une matrice contenant des molécules lipophiles solubles. Des tensioactifs ou émulsifiants ont stabilisé le noyau externe de ces NPs (Rawat et al., 2011). La nanotechnologie lipidique (Mashaghi et al., 2013) est un domaine particulier, qui se concentre sur la conception et la synthèse de NP lipidiques pour diverses applications telles que les transporteurs de médicaments et la livraison (Puri et al., 2009) et la libération d'ARN dans le traitement du cancer (Gujrati et al., 2014).

II.3. Synthèse de nanoparticules

Diverses méthodes peuvent être employées pour la synthèse des NP, mais ces méthodes sont globalement divisées en deux classes principales, à savoir (1) approche ascendante et (2) approche descendante (Wang et Xia, 2004) comme indiqué dans le schéma 1 (Iravani, 2011). Ces approches se divisent en outre en diverses sous-classes en fonction du fonctionnement, des conditions de réaction et des protocoles adoptés. [43]

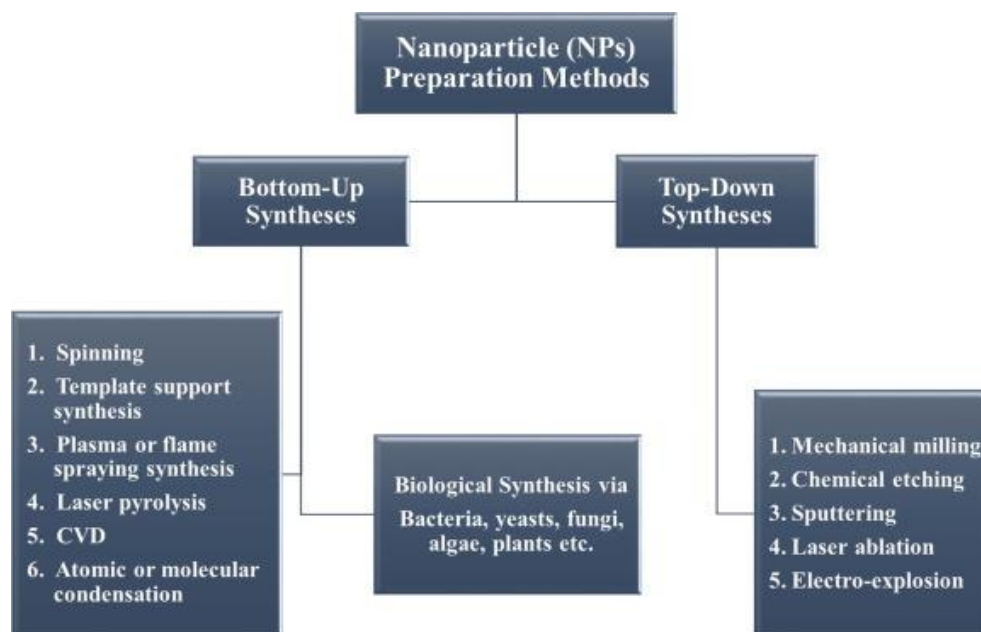


Schéma II. 1. Méthodes de synthèse typiques des NP pour les approches (a) descendante et (b) ascendante. [44]

II.3.1. Synthèses descendantes

Dans cette méthode, une approche destructive est employée. À partir d'une molécule plus grosse, qui se décompose en unités plus petites, puis ces unités sont converties en NP appropriées. Des exemples de cette méthode sont le broyage/broyage, le CVD, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et d'autres techniques de décomposition (Iravani, 2011). Cette approche est utilisée pour synthétiser les NP de coque de noix de coco (CS). La méthode de broyage a été utilisée à cette fin et les poudres brutes de CS ont été finement broyées pendant différents intervalles de temps, à l'aide de billes en céramique et d'un broyeur planétaire bien connu. Ils ont montré l'effet du temps de broyage sur la taille globale des NP grâce à différentes techniques de caractérisation. Il a été déterminé qu'avec l'augmentation du temps, la taille des cristallites de NP diminue, comme calculé par l'équation de Scherer. Ils ont également réalisé qu'à chaque incrément d'heure, la couleur brunâtre s'estompait en raison de la diminution de la taille des NP. Les résultats du SEM étaient également en accord avec le diagramme de rayons

X, ce qui indiquait également que la taille des particules diminuait avec le temps (Bello et al., 2015).

Une étude a révélé la synthèse de NPs de magnétite sphérique à partir de minerai d'oxyde de fer naturel (Fe_2O_3) par approche destructive descendante avec une taille de particule variant de ~ 20 à ~ 50 nm en présence d'acide oléique organique (Priyadarshana et al., 2015). Une voie descendante simple a été utilisée pour synthétiser des particules sphériques de carbone colloïdal avec une taille de contrôle. La technique de synthèse était basée sur l'adsorption chimique continue de polyoxométalates (POM) sur la surface interfaciale de carbone. L'adsorption a transformé les agrégats de noir de carbone en particules sphériques relativement plus petites, avec une capacité de dispersion élevée et une distribution de taille étroite, comme le montre la figure 5 (Garrigue et al., 2004). Il a également révélé à partir des micrographies que la taille des particules de carbone devient plus petite avec le temps de sonication. Une série de nanopoints de dichalcogénure de métal de transition (TMD-ND) ont été synthétisés par une combinaison de techniques descendantes de broyage et de sonication à partir de leurs cristaux en vrac. Il a été révélé que presque tous les TMD-ND de tailles < 10 nm présentent une excellente dispersion en raison d'une distribution de taille étroite (Zhang et al., 2015). Dernièrement, des NP Co_3O_4 actives hautement photoactives ont été préparées via une fragmentation laser descendante, qui est un processus descendant. Les puissantes irradiations laser génèrent des NP bien uniformes ayant de bonnes lacunes en oxygène (Zhou et al., 2016). La taille moyenne du Co_3O_4 a été déterminée comme étant de l'ordre de $5,8 \text{ nm} \pm 1,1 \text{ nm}$. [45]

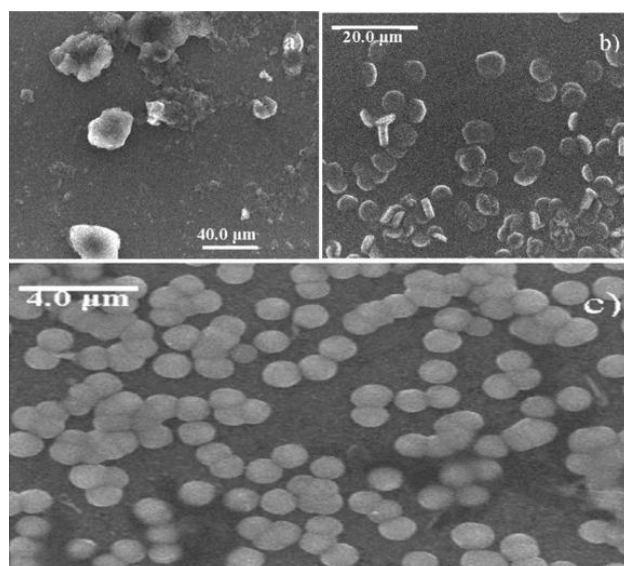


Figure II.5. Images SEM de (a) Le noir de carbone non traité, (b) et (c) ultrasons de 10 min et 1 h dans une solution de POM (Garrigue et al., 2004). [46]

II.3.2. Synthèses ascendantes

Cette approche est utilisée à l'envers car les NP sont formées à partir de substances relativement plus simples, c'est pourquoi cette approche est également appelée approche de construction. Des exemples de ce cas sont les techniques de sédimentation et de réduction. Il comprend le sol-gel, la synthèse verte, le filage et la synthèse biochimique. (Iravani, 2011). Mogilevsky et al. ont synthétisé des NP anatase de TiO_2 avec des domaines de graphène grâce à cette technique (Mogilevsky et al., 2014). Ils ont utilisé des précurseurs d'alizarine et d'isopropoxyde de titane pour synthétiser le composite photoactif pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. L'alizarine a été sélectionnée car elle offre une forte capacité de liaison avec le TiO_2 grâce à ses groupes terminaux hydroxyle axiaux. La forme anatase a été confirmée par DRX. Les images SEM prises pour différents échantillons avec schéma de réaction sont fournies dans le schéma 2. SEM indique qu'avec l'élévation de la température, la taille des NP augmente également (Mogilevsky et al., 2014).

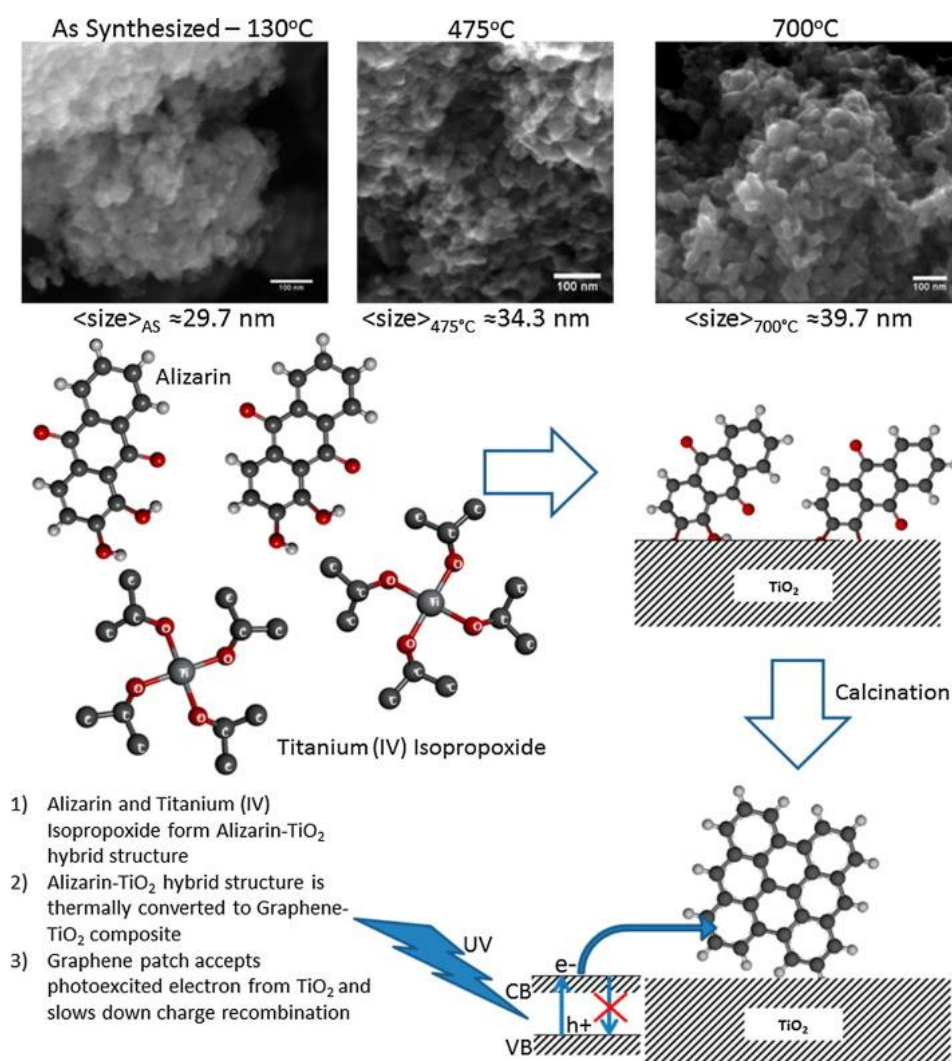


Schéma II.2. Synthèse de TiO_2 via une technique ascendante. Images MEB montrant les NP de TiO_2 (Mogilevsky et al., 2014). [47]

Des nanosphères d'Au de forme sphérique bien uniformes avec des monocristallins ont été synthétisées via une technique descendante d'irradiation laser (Liu et al., 2015a, Liu et al., 2015b). Liu et al. transformer sélectivement la morphologie des octaèdres en une forme sphérique en contrôlant le temps de traitement au laser et d'autres paramètres de réaction. La figure 6 fournit le SEM et le TEM des nanosphères Au préparées, qui ont montré un diamètre moyen de $75 \pm 2,6$ nm de nanosphères Au (colonne rouge Fig. 6e) et $72 \pm 3,1$ de longueur de bord des octaèdres Au par particule (colonne bleue Fig. 6f). [48]

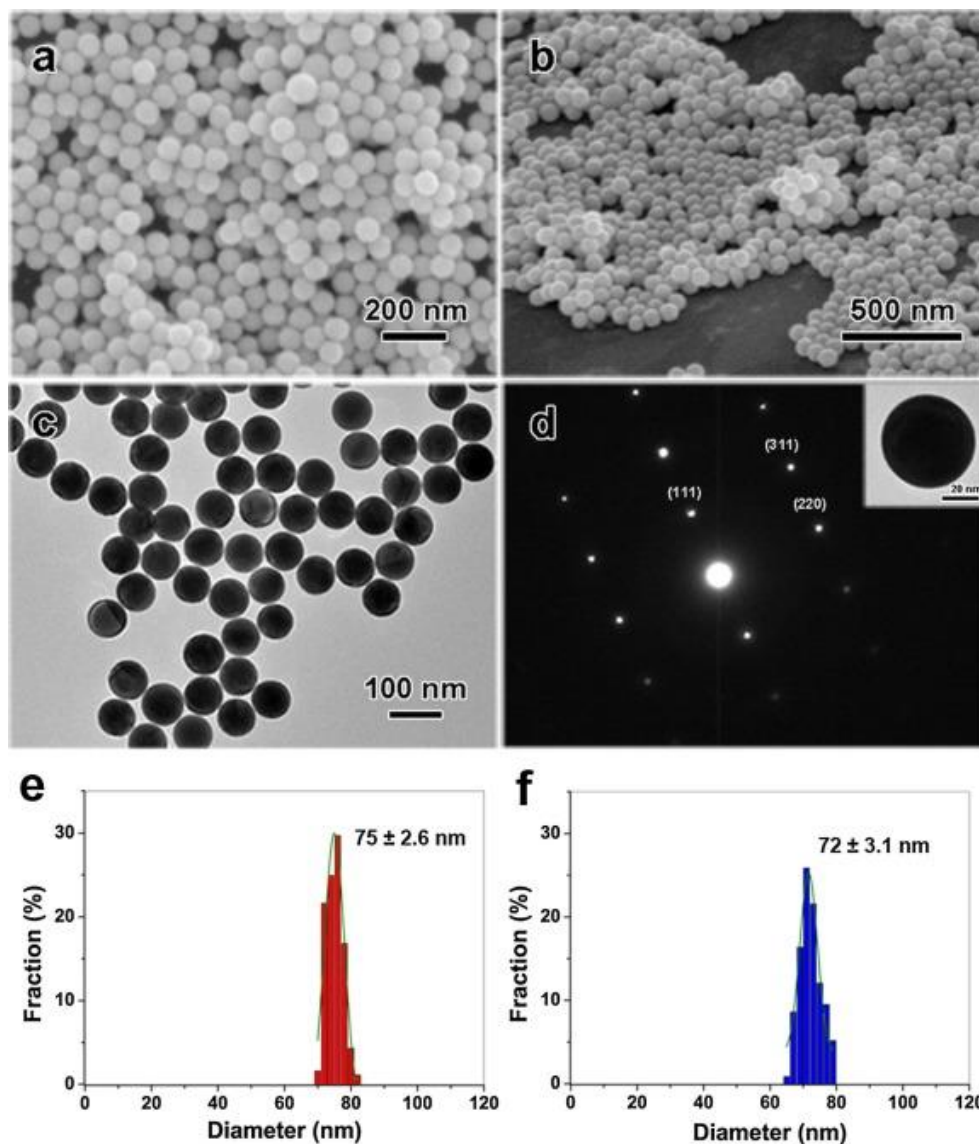


Figure II. 6. MEB pour les nanosphères Au (a) vue de dessus, (b) vue inclinée, (c) image TEM des nanosphères Au (d) motif SAED (encart : TEM d'une seule particule Au), taille (e) et (f) spectres de distribution des NP Au sphériques et octaédriques (Liu et al., 2015a, Liu et al., 2015b). [49]

Plus récemment, la méthode d'échange de solvants est utilisée pour obtenir des NP de lipoprotéines de basse densité (LDL) de taille limite à des fins d'administration de médicaments anticancéreux médicaux par Needham et al. Dans cette méthode, la nucléation est l'approche par le bas suivie de la croissance qui est l'approche par le haut. Les NP LDL ont été obtenues sans utiliser de phospholipides et possédaient une hydrophobicité élevée, ce qui est essentiel pour les applications d'administration de médicaments (Needham et al., 2016).

Les NP sphériques de bismuth (Bi) monodispersées ont été synthétisées par des approches descendantes et ascendantes (Wang et Xia, 2004). Ces NPs ont d'excellentes propriétés colloïdales. Dans l'approche ascendante, l'acétate de bismuth a été bouilli dans l'éthylène glycol, tandis que dans l'approche descendante, le bismuth a été converti en forme fondue, puis la goutte fondue a été émulsifiée dans le diéthylène glycol bouilli pour produire les NP. La taille des NP obtenues par les deux méthodes variait de 100 nm à 500 nm (Wang et Xia, 2004). Les détails de cette étude sont fournis dans le schéma 3. Synthèse ascendante verte et biogénique attirant de nombreux chercheurs en raison de la faisabilité et de la nature moins toxique des procédés. Ces processus sont rentables et respectueux de l'environnement, où la synthèse des NP est réalisée via des systèmes biologiques tels que l'utilisation d'extraits de plantes. Bactéries, levures, champignons, Aloe vera, tamarin et même des cellules humaines sont utilisées pour la synthèse des NPs. Les NP Au ont été synthétisées à partir de la biomasse de blé et d'avoine (Parveen et al., 2016) et en utilisant le micro-organisme et des extraits de plantes comme agent réducteur (Ahmed et al., 2016). Le tableau 1 présente les avantages et les inconvénients de diverses techniques descendantes et ascendantes avec des remarques générales (Biswas et al., 2012). [50]

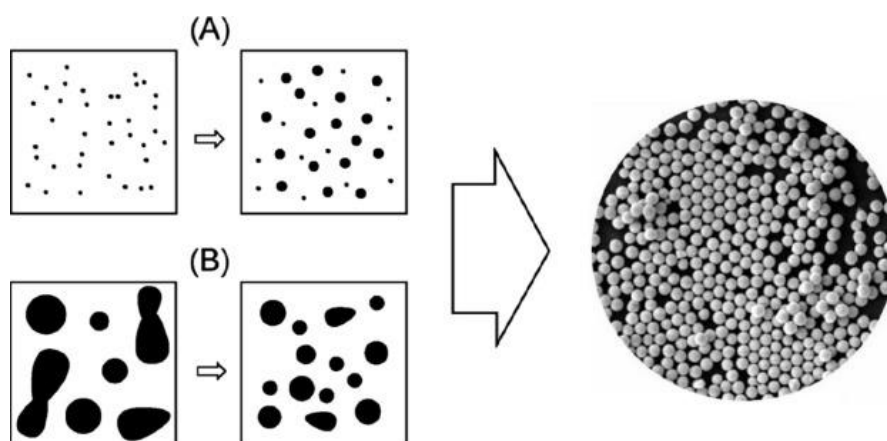


Schéma II. 3. (A) Approche ascendante : un précurseur moléculaire est désintégré en atomes métalliques plus simples qui se transforment en colloïdes. (B) Approche descendante : grosses gouttes d'un métal brisées en gouttes plus petites (Wang et Xia, 2004). [51]

Tableau II.1. Techniques de synthèse descendantes et ascendantes avec avantages, inconvénients et remarques générales (Biswas et al., 2012). [52]

Méthode descendante	mérites	Démérites	Remarques générales
Lithographie optique	Outil de micro/nanofabrication établi de longue date, spécialement pour la production de puces, niveau de résolution suffisant à des débits élevés	Le compromis entre la sensibilité et la résolution du processus de réserve implique des opérations complexes et coûteuses à la pointe de la technologie en salle blanche	L'infrastructure de lithographie 193 nm a déjà atteint un certain niveau de maturité et de sophistication, et l'approche pourrait être étendue aux sources ultraviolettes extrêmes (EUV) pour réduire la dimension. De plus, les développements futurs doivent faire face au coût croissant d'un ensemble de masques
Lithographie par faisceau d'électrons	Populaire dans les environnements de recherche, une méthode extrêmement précise et un outil de nanofabrication efficace pour la fabrication de nanostructure <20 nm avec la forme souhaitée	Coûteux, faible débit et processus lent (processus d'écriture en série), difficile pour la nanofabrication <5 nm	La lithographie par faisceau d'électrons dépasse la limite de diffraction de la lumière, capable de créer des caractéristiques de nanostructure périodiques. À l'avenir, plusieurs approches par faisceaux d'électrons de la lithographie seraient nécessaires pour augmenter le débit et le degré de parallélisme
Lithographie douce et nanoimpression	Outil de nanofabrication simple et efficace basé sur le transfert de motifs pour la fabrication de	Difficile pour la production à grande échelle de nanostructures densément emballées, dépendant également d'autres techniques de	Les nanostructures auto-assemblées pourraient être une solution viable au problème de la génération de modèles complexes et

	caractéristiques ultra-petites (<10 nm)	lithographie pour générer le modèle, et généralement pas rentable	coûteux, et pour les modèles de motifs périodiques de <10 nm
Lithographie en blocs de copolymères	Une méthode à haut débit et à faible coût, adaptée aux nanostructures densément emballées à grande échelle, diverses formes de nanostructures, y compris des sphères, des cylindres, des lamelles pouvant être fabriquées, y compris un assemblage parallèle	Difficile de fabriquer des nanomodèles auto-assemblés avec une périodicité variable requise pour de nombreuses applications fonctionnelles, généralement des densités de défauts élevées dans les modèles auto-assemblés en copolymère bloc	L'utilisation de copolymères triblocs est prometteuse pour générer des géométries de nanomotifs plus exotiques. En outre, la fonctionnalisation de parties du copolymère à blocs pourrait être effectuée pour obtenir une hiérarchie de nanomotifs dans un processus de nanofabrication en une seule étape.
Lithographie par sonde à balayage	Capacités de nanomotifs chimiques, moléculaires et mécaniques à haute résolution, nanomotifs contrôlés avec précision dans les résines pour le transfert sur silicium, capacité à manipuler de grosses molécules et des atomes individuels	Limité pour les applications et la fabrication à haut débit, un processus coûteux, en particulier dans le cas de la lithographie par sonde à balayage à ultra-vide	La lithographie par sonde à balayage peut être mise à profit pour une bionanofabrication avancée qui implique la fabrication de nanostructures biomoléculaires hautement périodiques

Méthode ascendante	Avantages	Inconvénients	Remarques générales
Dépôt de couche atomique	Permet un contrôle numérique de l'épaisseur à la précision du niveau atomique en déposant une couche atomique à la fois, des films nanostructurés sans	Processus généralement lent, méthode également coûteuse en raison de l'implication de composants sous vide, difficile de déposer certains	Bien qu'il s'agisse d'un processus lent, il n'est pas préjudiciable à la fabrication de circuits intégrés ultra-minces de la future génération. Les exigences strictes

	trous d'épingle sur de grandes surfaces, une bonne reproductibilité et une bonne adhérence grâce à la formation de liaisons chimiques au niveau de la première couche atomique	métaux, oxydes multicomposants, certains semi-conducteurs technologiquement importants (Si, Ge, etc.) de manière rentable	pour les barrières métalliques (pures, denses, conductrices, conformes, minces) qui sont utilisées dans les puces modernes à base de Cu peuvent être remplies par dépôt de couche atomique
Nanofabrication sol gel	Une méthode basée sur un processus de synthèse chimique à faible coût, la fabrication d'une grande variété de nanomatériaux, y compris des matériaux multicomposants (verre, céramique, film, fibre, matériaux composites)	Pas facilement évolutif, généralement difficile à contrôler la synthèse et les étapes de séchage ultérieures	Une méthode de nanofabrication polyvalente qui peut être rendue évolutive avec de nouvelles avancées dans les étapes de synthèse
Auto-assemblage moléculaire	Permet l'auto-assemblage de nanomodèles moléculaires profonds d'une largeur inférieure à 20 nm et avec les grandes étendues de modèle, génère des nanosystèmes atomiquement précis	Difficile de concevoir et de fabriquer des nanosystèmes contrairement à l'assemblage dirigé mécaniquement	L'auto-assemblage moléculaire de plusieurs matériaux peut être une approche utile dans le développement de nanosystèmes et de dispositifs multifonctionnels
Dépôt physique et chimique en phase vapeur	Outils de nanofabrication polyvalents pour la fabrication de nanomatériaux, y compris des nanosystèmes multicomposants complexes (par exemple des nanocomposites),	Pas rentable en raison des composants sous vide coûteux, du processus à haute température et des gaz toxiques et corrosifs, en particulier dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur	Il offre une opportunité unique de nanofabrication de nanostructures très complexes constituées de matériaux distinctement différents avec des propriétés différentes qui ne sont pas

	dépôt simultané contrôlé de plusieurs matériaux dont le métal, la céramique, les semi-conducteurs, les isolants et les polymères, des nanofilms de haute pureté, un processus évolutif, possibilité de déposer des nanofilms poreux		possibles avec la plupart des autres techniques de nanofabrication. De nouvelles avancées dans le dépôt chimique en phase vapeur telles que le « dépôt chimique en phase vapeur initié » (i-CVD) offrent des opportunités sans précédent de dépôt de polymères sans réduction des poids moléculaires
ADN-échafaudage	Permet l'assemblage de haute précision de composants à l'échelle nanométrique dans des arrangements programmables avec des dimensions beaucoup plus petites (moins de 10 nm en demi-pas)	De nombreux problèmes doivent être explorés, tels que les nouveaux processus d'unité et d'intégration, la compatibilité avec la fabrication CMOS, la rugosité des bords de ligne, le débit et le coût	Stade très précoce. Le succès ultime dépend de la volonté de l'industrie des semi-conducteurs en termes de besoin, d'investissement en capital d'infrastructure, de rendement et de coût de fabrication

II.4. Caractérisation des NP

Différentes techniques de caractérisation ont été pratiquées pour l'analyse des diverses propriétés physico-chimiques des NPs. Celles-ci incluent des techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS), l'infrarouge (IR), le SEM, le TEM, Brunauer-Emmett-Teller (BET) et l'analyse de la taille des particules. [53]

II.4.1. Caractérisations morphologiques

Les caractéristiques morphologiques des NP suscitent toujours un grand intérêt puisque la morphologie influence toujours la plupart des propriétés des NP. Il existe différentes techniques de caractérisation pour les études morphologiques, mais les techniques microscopiques telles que la microscopie optique polarisée (POM), SEM et TEM sont les plus importantes d'entre elles.

La technique SEM est basée sur le principe du balayage électronique et fournit toutes les informations disponibles sur les NP à l'échelle nanométrique. Une large littérature est disponible, où les gens ont utilisé cette technique pour étudier non seulement la morphologie de leurs nanomatériaux, mais aussi la dispersion des NP dans la masse ou la matrice. La dispersion des SWNT dans la matrice polymère poly(butylène) téréphtalate (PBT) et nylon-6 révélée par cette technique (Saeed et Khan, 2014, Saeed et Khan, 2016). Le même groupe fournit également une étude POM de leurs matériaux, qui a montré des sphérulites en forme d'étoile des matériaux formés, dont la taille a diminué avec le remplissage incrémentiel de SWNT. Les caractéristiques morphologiques des cadres organométalliques modifiés au ZnO (MOF) ont été étudiées par la technique SEM, qui indique la dispersion des NP ZnO et les morphologies des MOF dans différentes conditions de réaction (Fig. 7) (Mirzadeh et Akhbari, 2016). [53]

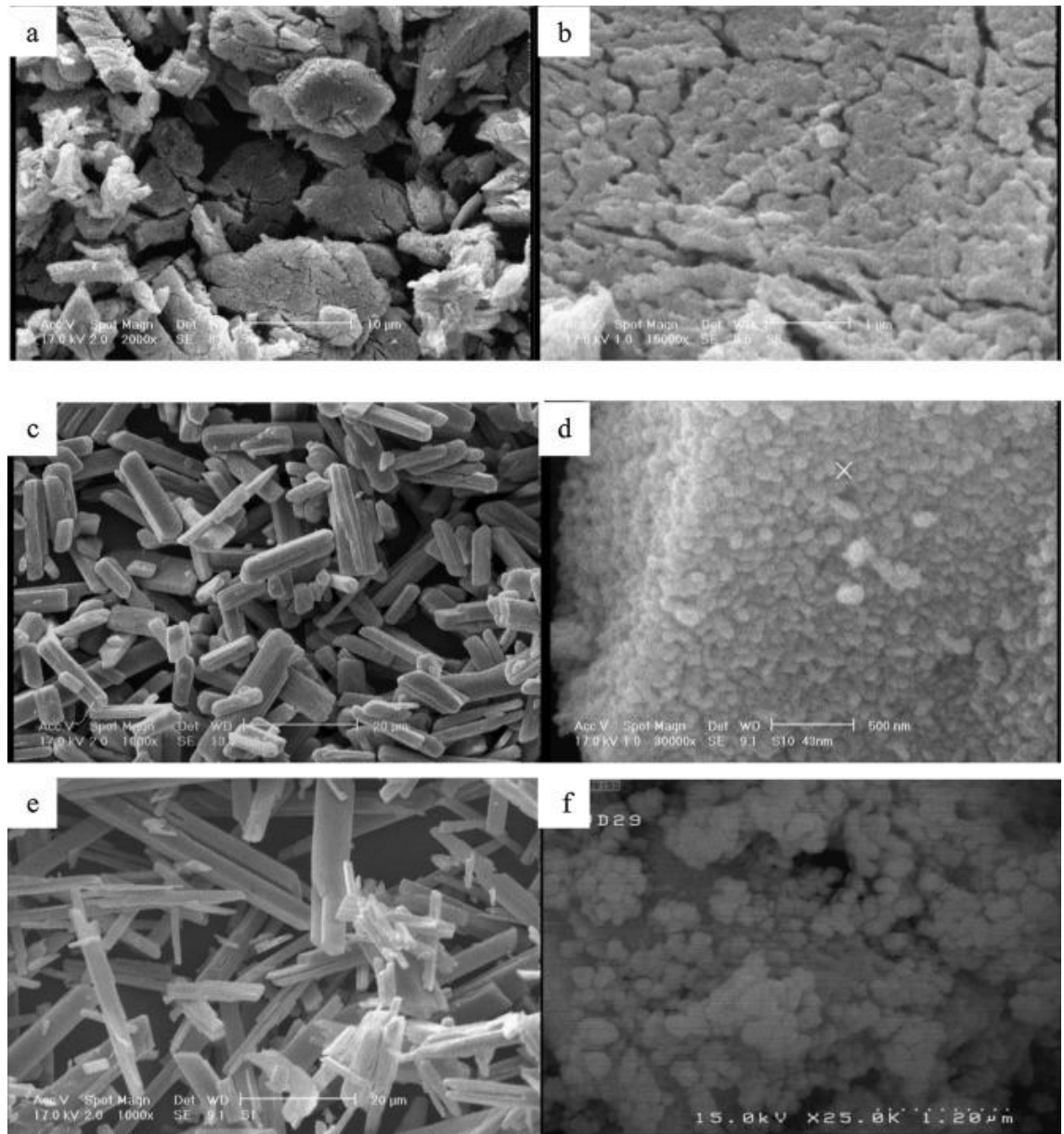


Figure II.7. Images SEM de MOF modifiés au ZnO à différentes températures (Mirzadeh et Akhbari, 2016). [54]

De même, TEM est basé sur le principe de transmission des électrons, de sorte qu'il peut fournir des informations sur le matériau en vrac d'un grossissement très faible à plus élevé. Les différentes morphologies des NPs d'or sont étudiées via cette technique. La figure 8 fournit quelques micrographies TEM montrant diverses morphologies de NP d'or, préparées par différentes méthodes (Khlebtsov et Dykman, 2011, Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b). TEM fournit également des informations essentielles sur les matériaux à deux couches ou plus, telles que la structure de coque creuse quadripolaire des NP Co_3O_4 observées par TEM. Ces NP se sont avérées exceptionnellement actives comme anode dans les batteries Li-ion (Fig. 9). La structure multicoque poreuse induit une longueur de chemin de diffusion Li

+ plus courte avec un espace annulaire adéquat pour amortir l'expansion du volume, de bonnes performances de cyclage, une plus grande capacité de débit et une capacité spécifique également (Wang et al., 2013). [55]

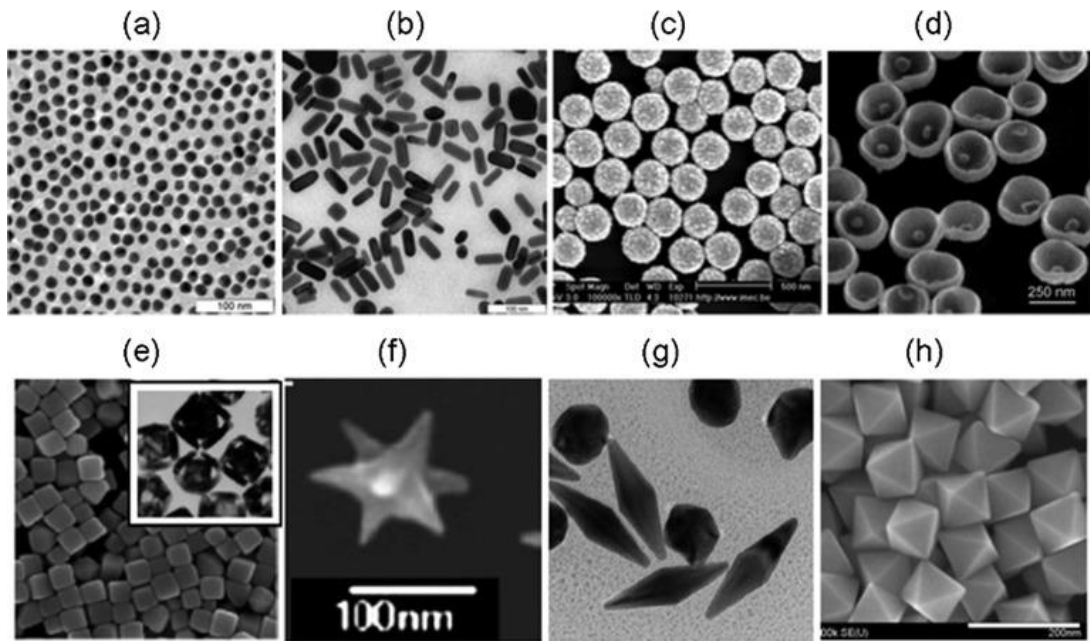


Figure II. 8. Images TEM de différentes formes de NP d'or, synthétisées par différentes techniques (Khlebtsov et Dykman, 2011, Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b). [56]

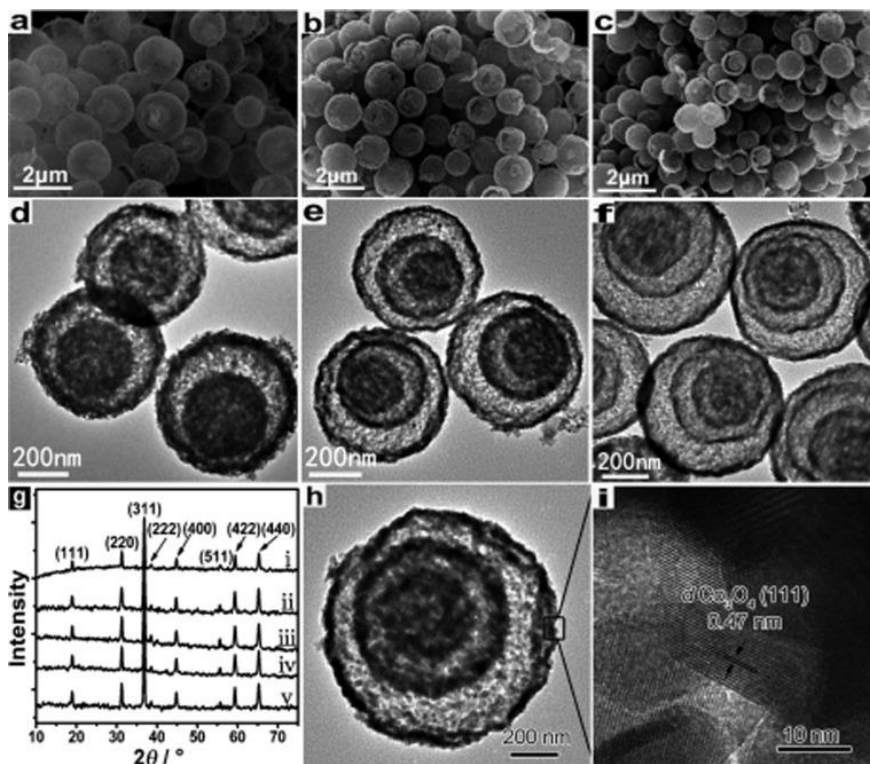


Figure II. 9. Images SEM (a–c, h), TEM (d–f), modèles XRD (g) et HRTEM (i) de coquilles creuses doubles, triples et quadruples Co_3O_4 (Wang et al., 2013). [57]

II.4.2. Caractérisations structurales

Les caractéristiques structurales sont de première importance pour étudier la composition et la nature des matériaux de liaison. Il fournit diverses informations sur les propriétés globales du matériau en question. XRD, rayons X à dispersion d'énergie (EDX), XPS, IR, Raman, BET et analyseur de taille Zieta sont les techniques couramment utilisées pour étudier les propriétés structurelles des NP. [58]

La XRD est l'une des techniques de caractérisation les plus importantes pour révéler les propriétés structurelles des NP. Il donne suffisamment d'informations sur la cristallinité et la phase des NP. Il fournit également une idée approximative de la taille des particules grâce à la formule Debye Scherer (Khan et al., 2017b, Khan et al., 2017c, Ullah et al., 2017). Cette technique a bien fonctionné pour l'identification des NP monophasées et multiphasées (Emery et al., 2016). Néanmoins, dans le cas de NP plus petites ayant une taille inférieure à des centaines d'atomes, l'acquisition et la mesure correcte des paramètres structurels et autres peuvent être difficiles. De plus, les NP ayant des caractéristiques plus amorphes avec des longueurs interatomiques variées peuvent influencer le diffractogramme XRD. Dans ce cas, une comparaison appropriée des diffractogrammes des NP bimétalliques avec ceux des NP monométalliques correspondantes et de leurs mélanges physiques est nécessaire pour obtenir des informations précises. La comparaison du modèle structurel simulé par ordinateur des NP bimétalliques avec les spectres XRD observés est le meilleur moyen d'obtenir un bon contraste (Ingham, 2015). L'EDX, qui est normalement fixé avec une microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) ou un dispositif TEM, est largement utilisé pour connaître la composition élémentaire avec une idée approximative du % en poids. Le faisceau d'électrons focalisé sur un seul NP par SEM ou TEM à travers les fonctions du programme, pour acquérir les informations de perspicacité du NP sous observation. NP comprend des éléments constitutifs et chacun d'eux émet des rayons X énergétiques caractéristiques par irradiation par faisceau d'électrons. L'intensité des rayons X spécifiques est directement proportionnelle à la concentration de l'élément explicite dans la particule. Cette technique est largement utilisée par les chercheurs pour soutenir le SEM et d'autres techniques pour la confirmation de leurs éléments dans les matériaux préparés (Avasare et al., 2015, Iqbal et al., 2016). La technique EDX utilisée pour déterminer la composition élémentaire des NP BiVO₄ en forme de pseudo-fleur synthétisées par ultra-sonochimie (Khan et al., 2017b).

De même, en utilisant une technique similaire, la confirmation élémentaire et l'imprégnation au graphène des NP à hétérostructure In₂O₃ / graphène ont été réalisées, ce qui a montré C, In et O comme éléments contributifs. Ce matériau a été synthétisé par une technique hydrothermale conventionnelle (Mansha et al., 2016).

Le XPS est considéré comme la technique la plus sensible et il est largement utilisé pour déterminer le rapport élémentaire exact et la nature exacte de la liaison des éléments dans les matériaux NPs. C'est une technique sensible à la surface et peut être utilisée dans des études de profilage en profondeur pour connaître la composition globale et la variation de composition avec la profondeur. XPS est basé sur les principes spectroscopiques de base et le spectre XPS typique est composé du nombre d'électrons sur le tracé de l'axe Y par rapport à l'énergie de liaison (eV) des électrons sur l'axe X. Chaque élément a sa propre valeur d'énergie de liaison d'empreintes digitales et donne ainsi un ensemble spécifique de pics XPS. Les pics correspondent proviennent de la configuration électronique, par exemple, 1s, 2s, 2p et 3s. Lykhach et al. fournir une étude de transfert d'électrons en profondeur via des NP Pt supportées par CeO₂ en utilisant la technique XPS avec le soutien d'autres. Ils ont déterminé que pour dix atomes de Pt, un seul électron est transporté des NP vers le support CeO₂ (Lykhach et al., 2015). L'analyse du profil de profondeur a été fournie pour étudier la dispersion des NP de bore (taille de 10 nm) lors de la fonctionnalisation du polyéthylène glycol (PEG). Les ions Ar⁺ ont été utilisés à 1,4 keV et 20 nm ; une gravure de surface en profondeur a été effectuée. Il a été révélé que la concentration de NPs augmente de 2 à 5 % avec la profondeur. Cela a fourni une bonne preuve que les NP de bore sont dissoutes efficacement dans la masse de PEG fonctionnalisé (Oprea et al., 2015). Dans une étude similaire, coreshell Au/Ag a montré un comportement similaire grâce au profilage de profondeur XPS. Wang et al. quantifier le revêtement de NPs avec cette technique par spectroscopies XPS et STEM à l'aide du logiciel SESSA (Wang et al., 2016). La caractérisation vibrationnelle des nanoparticules est normalement étudiée via les spectroscopies FT-IR et Raman. Ces techniques sont les plus développées et réalisables par rapport aux autres méthodes analytiques élémentaires. La plage la plus importante pour les NP est la région des empreintes digitales, qui fournit des informations de signature sur le matériau. Dans une étude, la fonctionnalisation des NP de Pt (taille moyenne de 1,7 nm) et son interaction avec le substrat d'alumine ont été étudiées via la technique FT-IR et XPS. La FT-IR confirme la fonctionnalisation car elle a montré les pics vibrationnels caractéristiques du C–O carboxylé à 2033 cm⁻¹, respectivement en plus d'un pic O–H plus large à 3280 cm⁻¹. Le degré de fonctionnalisation a été révélé à partir des valeurs de décalage vers le rouge des bandes FT-IR (Fig. 10) (Dablemont et al., 2008)

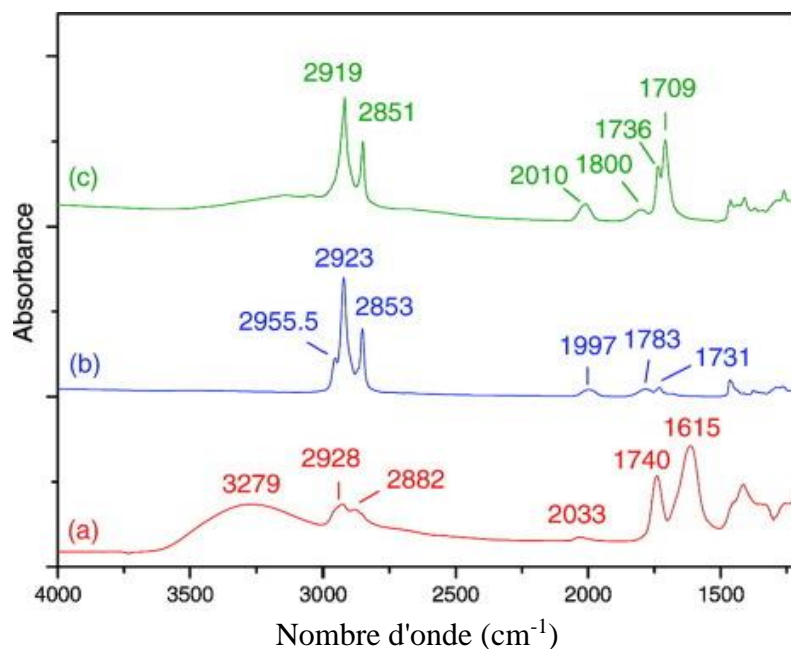


Figure II. 10. Spectres FTIR du platine (1,7 nm) (a) extrait du polyol, (b) du Pt revêtu de dodécane-thiol et (c) du Pt revêtu de MUDA (Dablemont et al., 2008). [59]

Dans une autre étude, une série d'oxyde d'hafnium $RE_2Hf_2O_7$ (où $RE = Y, Pr, La, Gd, Lu$ et Er) (NPs) à 5 % en moles d' Eu^{3+} – dopé à un métal de terre rare (RE) a été synthétisée par des techniques corrélées. L'analyse des spectres FT-IR et Raman a montré que le $La_2Hf_2O_7: 5\% Eu^{3+}$ et le $Pr_2Hf_2O_7: 5\% Eu^{3+}$ possédaient une structure de pyrochlore relativement ordonnée par rapport aux compositions $RE_2Hf_2O_7: 5\% Eu^{3+}$ ($RE = Y, Er$ et Lu), qui possèdent une fluorite désordonnée structure. Les structures stables ont été trouvées thermodynamiquement stables jusqu'à une température élevée de 1500 °C. Cependant, un désordonné-ordonné provoque une instabilité dans ce dernier cas, et donc une instabilité thermodynamique (Pokhrel et al., 2016).

Plus récemment, la spectroscopie Raman améliorée de surface (SERS) évolue en tant qu'outil conformationnel vibrationnel en raison de sa capacité d'amélioration du signal via le phénomène SPR (Muehlethaler et al., 2016). Une étude a rapporté la technique SERS pour étudier les propriétés vibrationnelles avec des modes phonons dans des NPS nanostructurés et à points quantiques de TiO_2 , ZnO et PbS . Ils ont conclu que les spectres améliorés peuvent être attribués aux résonances plasmoniques dans les systèmes semi-conducteurs (Ma et al., 2011).

II.4.3. Caractérisation de la taille et de la surface des particules

Différentes techniques peuvent être utilisées pour estimer la taille des NP. Ceux-ci incluent SEM, TEM, XRD, AFM et diffusion dynamique de la lumière (DLS). SEM, TEM, XRD et AFM peuvent donner une meilleure idée de la taille des particules (Kestens et al., 2016), mais l'analyseur de taille de potentiel zêta/DLS peut être utilisé pour trouver la taille des NP à un niveau extrêmement bas. Dans une étude, Sikora et al. utilisé la technique DLS pour étudier la variation de taille des NP de silice avec l'absorption des protéines du sérum. Les résultats ont montré que la taille augmentait avec l'acquisition de la couche protéique. Cependant, en cas d'agglomération et d'hydrophilie, la DLS pourrait s'avérer incapable de mesurer avec précision, dans ce cas, nous devrions nous fier à la technique à haute résolution de la sédimentation centrifuge différentielle (DCS) (Sikora et al., 2016). Outre la DSC, l'analyse de suivi des nanoparticules (NTA) est une technique relativement récente et spéciale, qui peut être utile dans le cas de systèmes biologiques tels que les protéines et l'ADN. Dans la méthode NTA, nous pouvons visualiser et analyser les NP dans les milieux liquides qui relie le taux de mouvement brownien à la taille des particules. Cette technique permet de retrouver le profil de distribution en taille des NPs de diamètre allant de 10 à 1000 nm en milieu liquide (Filipe et al., 2010). Cette technique a produit de bons résultats par rapport au DLS et s'est révélée très précise pour le dimensionnement des échantillons monodispersés et polydispersés, avec une résolution de pic nettement meilleure. Gross et al. a détecté la taille des particules et la concentration de NP de différentes tailles dans des suspensions d'échantillons de polymères et de protéines et a fourni un aperçu de l'effet des paramètres expérimentaux et d'évaluation des données (Gross et al., 2016).

La grande surface des nanomatériaux offre une grande place pour diverses applications et le BET est la meilleure technique pour déterminer la surface des matériaux NPs. Cette technique est basée sur le principe d'adsorption et de désorption et le théorème de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Normalement, de l'azote gazeux est utilisé à cette fin. BET produit spécifiquement quatre types d'isothermes, qui sont étiquetés comme Type-I, Type-II, Type-III et Type-IV (Fagerlund, 1973). Le 7Cu3Ce/ZSM-5 frais a montré les caractéristiques typiques de l'isotherme de type I obtenu à partir de l'adsorption/désorption d'azote. Il a été découvert que le volume d'adsorption de N₂ augmente progressivement avec la pression relative jusqu'à une certaine limite signifiant la disponibilité des pores. La surface spécifique BET pour ce matériau était de 133 à 144 m²/g, tandis que le volume poreux total était de 0,112 à 0,185 cm³/g. Mais après le processus de sulfuration, la surface BET a été réduite à 110 m²/mg et le volume des pores à 0,096 cm³/g, respectivement (Liu et al., 2016). [60]

II.4.4. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques sont d'une grande importance dans les applications photocatalytiques et, par conséquent, les photochimistes ont acquis une bonne connaissance de cette technique pour révéler le mécanisme de leurs processus photochimiques. Ces caractérisations sont basées sur la célèbre loi de Beer-Lambert et les principes de base de la lumière (Swinehart, 1962). Ces techniques donnent des informations sur les propriétés d'absorption, de réflectance, de luminescence et de phosphorescence des NP. Il est bien connu que les NP, en particulier les NP métalliques et semi-conducteurs, possèdent des couleurs différentes et sont donc mieux harmonisées pour les applications liées à la photo. Ainsi, il est toujours intéressant de connaître la valeur d'absorption et de réflexion de ces matériaux pour comprendre le mécanisme de base pour chaque application. L'ultraviolet-visible (UV-Vis), la photoluminescence (PL) et l'ellipsomètre nul sont les instruments optiques bien connus, qui peuvent être utilisés pour étudier les propriétés optiques des matériaux NPs.

Le spectromètre à réflectance diffuse UV/vis (DRS) est un appareil entièrement équipé qui peut être utilisé pour mesurer l'absorption optique, la transmission et la réflectance. Les deux premiers sont complémentaires l'un de l'autre tandis que le dernier (DRS) est une technique spéciale utilisée principalement pour les échantillons vendus. La méthode est exceptionnellement acceptable pour la détermination des bandes interdites des NP et d'autres nanomatériaux. La bandgap des matériaux est très importante pour conclure sur la photoactivité et la conductance du matériau. Le nanopoint de carbone-nitride de carbone (C₃N₄) s'est avéré être un photocatalyseur de séparation de l'eau sans métal. La photocapacité de ce matériau est directement corrélée à la valeur de la bandgap de 2,74 à 2,77 eV, qui a été calculée à l'aide de la spectroscopie UV-Vis (Liu et al., 2015a, Liu et al., 2015b). De même, cette technique permet également de voir le décalage d'absorption en cas de dopage, de formation de composites ou d'hétérostructure des matériaux NPs. Peng et al. synthétiser des nanocomposites MMT, LaFeO₃ et LaFeO₃/MMT et étudier la variation de leur absorption des rayonnements électromagnétiques par SRD UV-vis pour reconnaître leurs caractéristiques optiques. Le fort décalage vers le rouge observé dans le cas du nanocomposite par rapport au MMT vierge et aux NP LaFeO₃. LaFeO₃ et LaFeO₃/MMT ont affiché une bande d'absorption assez large de 400 à 620 nm, montrant une diminution de leur bandgap. Cette propriété rend ces catalyseurs considérables pour la photocatalyse par la lumière solaire (Peng et al., 2016).

En plus des UV, PL considère également une technique précieuse pour étudier les propriétés optiques des NP photoactives et d'autres nanomatériaux. Cette technique offre des informations supplémentaires sur la capacité d'absorption ou d'émission des matériaux et leur effet sur le temps d'excitation global des photoexcitons. Ainsi, il fournit des informations importantes sur la recombinaison de charge et la demi-vie des matériaux excités dans leur bande de conductance, qui sont utiles pour toutes les applications liées à la photo et à l'imagerie. Le spectre PL peut être enregistré comme émission ou absorbance selon la nature de l'étude. La figure 11 montre un spectre PL typique de NP ZnO vierges et modifiés. Il ressort de cette figure que les NP de ZnO vierges présentent une intensité de PL élevée par rapport aux NP de ZnO modifiés par CdS. Le composite CdS/Au/ZnO incrusté d'or présente la plus faible intensité. Cette extinction du ZnO pur en CdS/Au/ZnO peut être attribuée à la diminution du taux de recombinaison de charge et à la durée de vie plus longue des photoexcitons dans ce dernier cas (Yu et al., 2013). De plus, cette technique est utilisée avec succès pour déterminer l'épaisseur de la couche (Lin et al., 2015), la quantité de dopage du matériau (Gupta et al., 2013, Pal et al., 2012) et la détermination des défauts/lacunes d'oxygène (Torchynska et al., 2016) des IP.

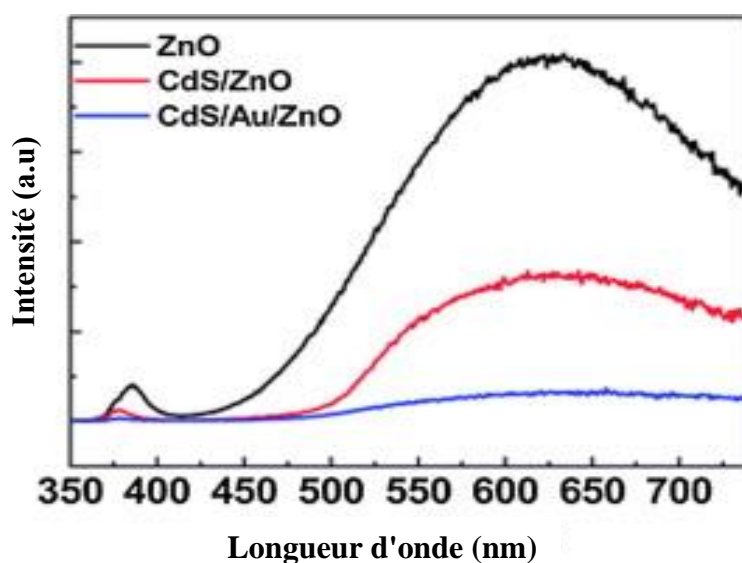


Figure II.11. Spectres de photoluminescence (PL) de ZnO, CdS/ZnO et CdS/Au/ZnO vierges mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm à température normale (Yu et al., 2013). [61]

De même, Wan et al. déterminé les valeurs de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction pour les NP d'or creux (HG-NP) par ellipsométrie spectroscopique. Ils ont préparé une série de HG-NPs, avec différentes morphologies et propriétés plasmoniques et les constantes optiques ont été calculées. Les valeurs ont été comparées aux valeurs de constante optique des NP en or massif, ce qui a donné une bonne indication de l'utilisation de ces

matériaux dans des applications de détection chimique en raison de leur nature sensible, comme le révèlent les valeurs ellipsométriques (Wan et al., 2009).

II.5. Propriétés physicochimiques des NP

Comme indiqué précédemment, diverses propriétés physicochimiques telles qu'une grande surface, mécaniquement résistantes, optiquement actives et chimiquement réactives font des NP des candidats uniques et appropriés pour diverses applications. Certaines de leurs propriétés importantes sont discutées dans la section suivante.

II.5.1. Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés optiques et électroniques des NP sont davantage interdépendantes. Par exemple, les NP de métaux nobles ont des propriétés optiques dépendant de la taille et présentent une forte bande d'extinction UV-visible qui n'est pas présente dans le spectre du métal en vrac. Cette bande d'excitation se produit lorsque la fréquence des photons incidents est constante avec l'excitation collective des électrons de conduction et est connue sous le nom de résonance plasma de surface localisée (LSPR). L'excitation du LSPR entraîne l'absorption de la sélection de longueur d'onde avec une résonance de coefficient d'excitation molaire extrêmement élevée, une diffusion de la lumière du rayon avec une efficacité équivalente à celle de dix fluorophores et des champs électromagnétiques locaux améliorés près de la surface des NP qui améliorent les spectroscopies. Il est bien établi que la longueur d'onde maximale du spectre LSPR dépend de la taille, de la forme et de l'espacement interparticulaire des NP ainsi que de ses propres propriétés diélectriques et de celles de son environnement local, y compris le substrat, les solvants et les adsorbats (Eustis et El- Sayed, 2006). Les NP colloïdales d'or sont responsables des couleurs rouillées observées dans les portes/fenêtres en verre tachées, tandis que les NP d'Ag sont généralement jaunes. En fait, les électrons libres à la surface de ces NP (électrons d dans l'Ag et l'or) sont librement transportables à travers le nanomatériau. Le libre parcours moyen pour l'Ag et l'or est d'environ 50 nm, ce qui est supérieur à la taille des NP de ces matériaux. Ainsi, aucune diffusion n'est attendue de la masse, lors de l'interaction de la lumière, au lieu de cela, ils se mettent dans des conditions de résonance permanentes, qui sont responsables du LSPR dans ces NP (Fig. 12) (Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b).

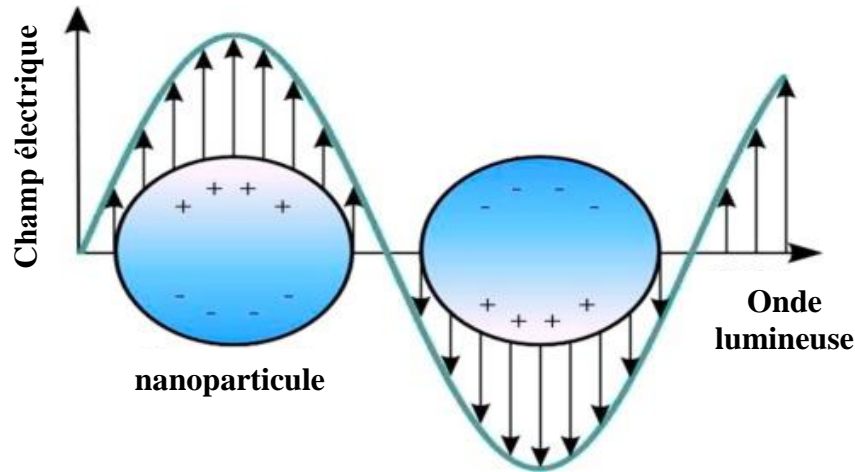


Figure II. 12. Illustration graphique illustrant le plasmon de surface localisé (LSPR) sur la surface externe des nanoparticules (Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b). [62]

II.5.2. Propriétés magnétiques

Les NP magnétiques sont d'une grande curiosité pour les chercheurs d'un éventail éclectique de disciplines, qui comprennent la catalyse hétérogène et homogène, la biomédecine, les fluides magnétiques, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) de stockage de données et l'assainissement de l'environnement comme la décontamination de l'eau. La littérature a révélé que les NP fonctionnent mieux lorsque la taille est <valeur critique, c'est-à-dire 10 à 20 nm (Reiss et Hütten, 2005). À une si petite échelle, les propriétés magnétiques des NP dominaient efficacement, ce qui rend ces particules inestimables et peut être utilisée dans différentes applications (Faivre et Bennet, 2016, Priyadarshana et al., 2015, Reiss et Hütten, 2005, Zhu et al., 1994). La distribution électronique inégale dans les NP conduit à une propriété magnétique. Ces propriétés dépendent également du protocole de synthèse et diverses méthodes de synthèse telles que la solvothermie (Qi et al., 2016), la co-précipitation, la micro-émulsion, la décomposition thermique et la synthèse par pulvérisation à la flamme peuvent être utilisées pour leur préparation (Wu et al. ., 2008).

II.5.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques distinctes des NP permettent aux chercheurs de rechercher de nouvelles applications dans de nombreux domaines importants tels que la tribologie, l'ingénierie des surfaces, la nanofabrication et la nanofabrication. Différents paramètres mécaniques tels que le module d'élasticité, la dureté, la contrainte et la déformation, l'adhérence

et le frottement peuvent être étudiés pour connaître la nature mécanique exacte des NP. Outre ces paramètres, le revêtement de surface, la coagulation et la lubrification contribuent également aux propriétés mécaniques des NP (Guo et al., 2014) (voir schéma 4). Les NP présentent des propriétés mécaniques différentes de celles des microparticules et de leurs matériaux en vrac. De plus, dans un contact lubrifié ou graissé, le contraste de rigidité entre les NP et la surface externe en contact contrôle si les NP sont en retrait dans la surface plane ou déformés lorsque la pression au contact est significativement élevée. Cette information importante pourrait divulguer comment les NP se comportent dans la situation de contact. Des contrôles décents sur les caractéristiques mécaniques des NP et leurs interactions avec tout type de surface sont essentiels pour éclairer la qualité de la surface et augmenter l'enlèvement de matière. Des résultats fructueux dans ces domaines nécessitent généralement une connaissance approfondie des bases des propriétés mécaniques des NP, telles que le module d'élasticité et la dureté, la loi de mouvement, le frottement et l'adhérence interfaciale et leurs caractéristiques dépendantes de la taille (Guo et al., 2014).

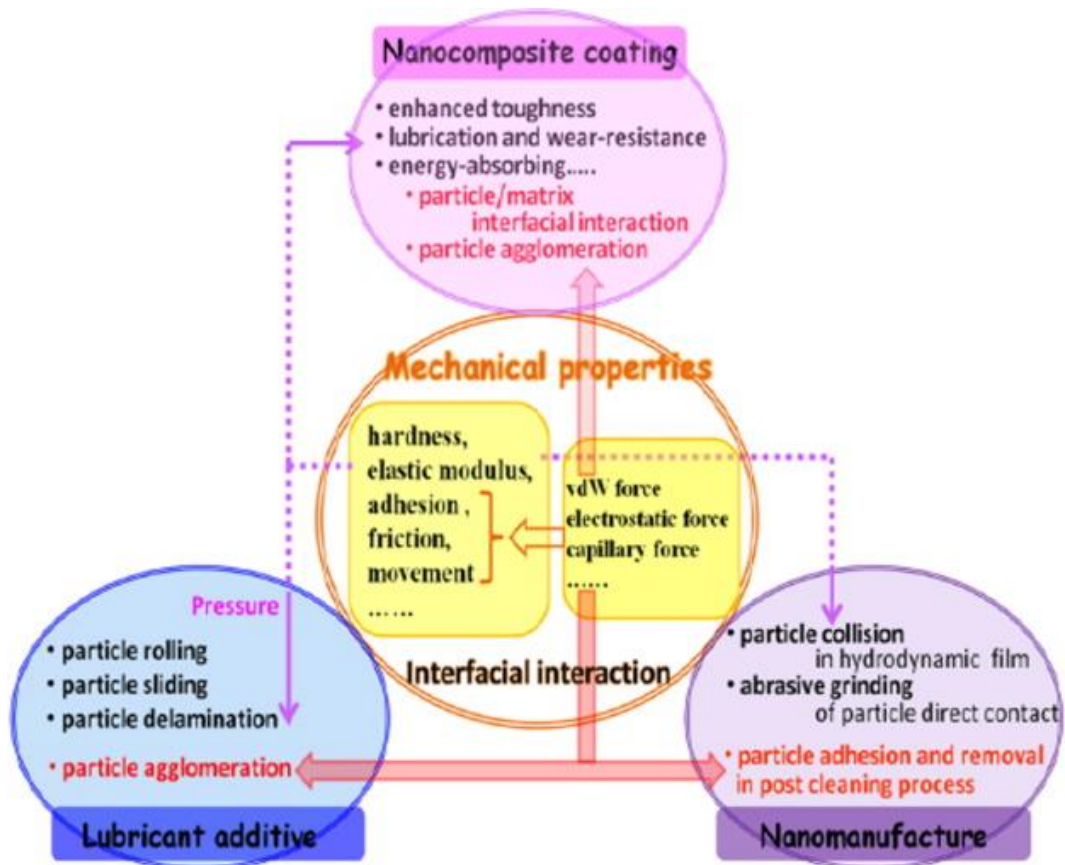


Schéma II. 4. Vue schématique des propriétés mécaniques et de leurs applications (Guo et al., 2014). [63]

II.5.4. Propriétés thermiques

Il est bien connu que les NP métalliques ont des conductivités thermiques supérieures à celles des fluides sous forme solide. Par exemple, la conductivité thermique du cuivre à température ambiante est environ 700 fois supérieure à celle de l'eau et environ 3000 fois supérieure à celle de l'huile moteur. Même les oxydes tels que l'alumine (Al_2O_3) ont une conductivité thermique supérieure à celle de l'eau. Par conséquent, les fluides contenant des particules solides en suspension devraient afficher des conductivités thermiques significativement améliorées par rapport à celles des fluides caloporteurs conventionnels. Les nanofluides sont produits en dispersant les particules solides à l'échelle nanométrique dans un liquide tel que l'eau, l'éthylène glycol ou les huiles. On s'attend à ce que les nanofluides présentent des propriétés supérieures par rapport à celles des fluides caloporteurs conventionnels et des fluides contenant des particules de taille microscopique. Etant donné que le transfert de chaleur a lieu à la surface des particules, il est souhaitable d'utiliser des particules ayant une grande surface totale. La grande surface totale augmente également la stabilité de la suspension (Lee et al., 1999). Récemment, il a été démontré que les nanofluides constitués de NP CuO ou Al_2O_3 dans l'eau ou l'éthylène présentent une conductivité thermique avancée (Cao, 2002).

II.6. Applications des NP

Compte tenu des propriétés uniques abordées à la section 5, les NP peuvent être utilisées dans diverses applications. Certains d'entre eux sont donnés ci-dessous.

II.6.1. Applications dans les médicaments

Les particules inorganiques nanométriques de nature simple ou complexe présentent des propriétés physiques et chimiques uniques et représentent un matériau de plus en plus important dans le développement de nouveaux nanodispositifs pouvant être utilisés dans de nombreuses applications physiques, biologiques, biomédicales et pharmaceutiques (Loureiro et al. , 2016, Martis et al., 2012, Nikalje, 2015).

Les NP suscitent un intérêt croissant dans toutes les branches de la médecine pour leur capacité à administrer des médicaments dans la plage de dosage optimale, ce qui se traduit souvent par une efficacité thérapeutique accrue des médicaments, des effets secondaires atténués et une meilleure observance des patients (Alexis et al., 2008). Les particules d'oxyde de fer telles que la magnétite (Fe_3O_4) ou sa forme oxydée la maghémite (Fe_2O_3) sont les plus couramment utilisées pour les applications biomédicales (Ali et al., 2016). La sélection des NP pour obtenir un contraste efficace pour les applications d'imagerie biologique et cellulaire ainsi que pour les applications thérapeutiques photothermiques est basée sur les propriétés optiques

des NP. La théorie de Mie et la méthode d'approximation dipolaire discrète peuvent être utilisées pour calculer les efficacités d'absorption et de diffusion et la longueur d'onde de résonance optique pour les classes de NP couramment utilisées, à savoir les NP Au, les NP silice-Au et les nanotiges Au (Jain et al., 2006). Le développement de NPs hydrophiles comme vecteurs de médicaments a représenté ces dernières années un défi important. Parmi les différentes approches, les NP d'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'acide polylactique (PLA) se sont révélées être des systèmes très prometteurs pour l'administration intraveineuse de médicaments (Calvo et al., 1997). Les NP d'oxyde de fer superparamagnétique avec une chimie de surface appropriée peuvent être utilisées pour de nombreuses applications *in vivo* telles que l'amélioration du contraste IRM, la réparation tissulaire et l'immunodosage, la détoxification de l'hyperthermie des fluides biologiques, l'administration de médicaments et la séparation cellulaire. Toutes ces applications biomédicales nécessitent que les NP aient une valeur d'aimantation élevée, une taille inférieure à 100 nm et une distribution granulométrique étroite (Laurent et al., 2010). La détection d'analytes dans des coupes de tissus peut être réalisée par des interactions antigène-anticorps à l'aide d'anticorps marqués avec des colorants fluorescents, des enzymes, des composés radioactifs ou de l'Au colloïdal (Khlebtsov et Dykman, 2010b).

Au cours des dernières décennies, ceux-ci ont suscité un intérêt considérable dans le développement de NP biodégradables en tant que dispositifs efficaces d'administration de médicaments (Zhang et Saltzman, 2013). Divers polymères ont été utilisés dans la recherche sur l'administration de médicaments, car ils peuvent administrer efficacement les médicaments au site cible, augmentant ainsi le bénéfice thérapeutique, tout en minimisant les effets secondaires. La libération contrôlée de médicaments pharmacologiquement actifs vers le site d'action précis au degré et au schéma posologique thérapeutiquement optimaux a été un objectif majeur dans la conception de tels dispositifs.

Les liposomes ont été utilisés comme support de médicament potentiel au lieu des formes posologiques conventionnelles en raison de leurs avantages uniques qui incluent la capacité de protéger les médicaments de la dégradation, de cibler le site d'action et de réduire la nocivité et d'autres effets secondaires. Cependant, les travaux de développement sur les médicaments à base de liposomes ont été limités en raison de problèmes de santé inhérents tels que l'efficacité de l'encapsulation, les fuites d'eau rapides dans la marchandise des composants sanguins et le stockage et la stabilité très médiocres. D'autre part, les NP polymères promettent certains avantages critiques par rapport à ces matériaux, c'est-à-dire les liposomes. Par exemple, les NP aident à augmenter la stabilité des médicaments ou des problèmes et possèdent des propriétés pratiques de libération contrôlée des médicaments.

La plupart des NP semi-conducteurs et métalliques ont un immense potentiel pour le diagnostic et le traitement du cancer en raison de leur diffusion et de leur absorption de la lumière améliorées par résonance plasmonique de surface (SPR). Les NP Au convertissent efficacement la forte lumière absorbée en chaleur localisée qui peut être exploitée pour la photothérapie laser sélective du cancer (Prashant et al, 2007). À côté de cela, l'effet antinéoplasique des NP est également utilisé efficacement pour inhiber la croissance tumorale. Les NP [Gd@C₈₂(OH)₂₂]_n multihydroxylées ont montré une activité antinéoplasique avec une bonne efficacité et une toxicité moindre (Chen et al, 2005). Les NP Ag sont de plus en plus utilisées dans les pansements, les cathéters et divers produits ménagers en raison de leur activité antimicrobienne (AshaRani et al, 2009). Les agents antimicrobiens sont extrêmement vitaux dans le textile, la médecine, la désinfection de l'eau et les emballages alimentaires. Par conséquent, les caractéristiques antimicrobiennes des NP inorganiques ajoutent plus de puissance à cet aspect important, par rapport aux composés organiques, qui sont relativement toxiques pour les systèmes biologiques (Hajipour et al, 2012). Ces NPs sont fonctionnalisées avec divers groupes pour vaincre sélectivement les espèces microbiennes. Les NP à base de TiO₂, ZnO, BiVO₄, Cu et Ni ont été utilisées à cette fin en raison de leurs efficacités antibactériennes appropriées (Akhavan et al, 2011, Pant et al. 2013, Qu et al., 2016, Yin et al., 2016).

II.6.2. Applications dans la fabrication

Les matériaux nanocristallins fournissent des substances très intéressantes pour la science des matériaux puisque leurs propriétés s'écartent du matériau en vrac respectif d'une manière dépendante de la taille. Les NP de fabrication présentent des caractéristiques physico-chimiques qui induisent des propriétés électriques, mécaniques, optiques et d'imagerie uniques extrêmement recherchées dans certaines applications des secteurs médical, commercial et écologique (Dong et al., 2014, Ma, 2003, Todescato et al. , 2016). Les NP se concentrent sur la caractérisation, la conception et l'ingénierie de structures biologiques et non biologiques < à 100 nm, qui présentent des propriétés fonctionnelles uniques et nouvelles. Les avantages potentiels de la nanotechnologie ont été documentés par de nombreux fabricants à haut et bas niveau et des produits commercialisables sont déjà produits en masse tels que la microélectronique, l'aérospatiale et les industries pharmaceutiques (Weiss et al, 2006). Parmi les produits de consommation nanotechnologiques à ce jour, les produits de santé et de remise en forme de la catégorie la plus importante, suivis de la catégorie électronique et informatique ainsi que de la catégorie maison et jardin. La nanotechnologie a été présentée comme la prochaine révolution dans de nombreuses industries, notamment la transformation et

l'emballage des aliments. Le système de transfert d'énergie résonnant (RET) composé de molécules de colorants organiques et de NP de métaux nobles a récemment suscité un intérêt considérable en biophotonique ainsi qu'en science des matériaux (Lei et al, 2015). La présence de NP dans les produits disponibles dans le commerce est de plus en plus courante.

Les NP métalliques tels que les métaux nobles, dont Au et Ag, ont de nombreuses couleurs dans la région visible basées sur la résonance plasmon, qui est due aux oscillations collectives des électrons à la surface des NP (Khlebtsov et Dykman, 2010a, Khlebtsov et Dykman, 2010b, Unser et al, 2015). La longueur d'onde de résonance forte dépend de la taille et de la forme des NP, de la distance interparticulaire et de la propriété diélectrique du milieu environnant. Les caractéristiques uniques d'absorbance des plasmons de ces NP de métaux nobles ont été exploitées pour une grande variété d'applications, y compris les capteurs chimiques et les biocapteurs (Unser et al, 2015).

II.6.3. Applications dans l'environnement

La place croissante des NPs d'ingénierie dans les applications industrielles et domestiques conduit à la libération de ces matériaux dans l'environnement. L'évaluation du risque de ces NP dans l'environnement nécessite de comprendre leur mobilité, leur réactivité, leur écotoxicité et leur persistance (Ripp et Henry, 2011, Zhuang et Gentry, 2011). Les applications de matériaux d'ingénierie peuvent augmenter la concentration de NP dans les eaux souterraines et le sol, qui présentent les voies d'exposition les plus importantes pour évaluer les risques environnementaux (Golobič et al, 2012, Masciangioli et Zhang, 2003). En raison du rapport surface/masse élevé, les NP naturelles jouent un rôle important dans la répartition solide/eau des contaminants. Elles peuvent être absorbées à la surface des NP, coprécipitées lors de la formation de NP naturelles ou piégées par agrégation de NP sur lesquelles des contaminants ont été adsorbés .leur superficie. L'interaction des contaminants avec les NP dépend des caractéristiques des NP, telles que la taille, la composition, la morphologie, la porosité, l'agrégation/désagrégation et la structure des agrégats. Les luminophores ne sont pas sûrs dans l'environnement et sont protégés de l'oxygène environnemental lorsqu'ils sont dopés à l'intérieur du réseau de silice (Swadeshmukul et al, 2001).

La plupart des applications environnementales des nanotechnologies se répartissent en trois catégories :

1. Produits durables respectueux de l'environnement (par exemple, chimie verte ou prévention de la pollution).
2. Assainissement des matériaux contaminés par des substances dangereuses et
3. Capteurs pour les étapes environnementales (Tratnyek et Johnson, 2006).

L'élimination des métaux lourds tels que le mercure, le plomb, le thallium, le cadmium et l'arsenic de l'eau naturelle a attiré une attention considérable en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. Les NP d'oxyde de fer superparamagnétique sont un matériau absorbant efficace pour ce matériau mou toxique. Ainsi, aucune mesure des NP manufacturées dans l'environnement n'a été disponible en raison de l'absence de méthodes analytiques capables de quantifier la concentration de traces de NP (Mueller et Nowack, 2008). La photodégradation par les NP est également une pratique très courante et de nombreux nanomatériaux sont utilisés à cette fin. Rogozea et al. utilisèrent des NPs NiO/ZnO silice modifiée en tandem à des fins de photodégradation. La surface élevée des NP en raison de leur très petite taille (<10 nm) a facilité la réaction de photodégradation efficace (Rogozea et al, 2017). Le même groupe a rapporté la synthèse de diverses NP et rapporté leurs applications optiques, de fluorescence et de dégradation (Olteanu et al, 2016a, Olteanu et al, 2016b, Rogozea et al, 2016).

II.6.4. Applications en électronique

Il y a eu un intérêt croissant pour le développement de l'électronique imprimée au cours des dernières années parce que l'électronique imprimée offre un attrait pour les techniques traditionnelles au silicium et le potentiel d'une électronique à faible coût et à grande surface pour les écrans flexibles, les capteurs. On s'attend à ce que l'électronique imprimée avec diverses encres fonctionnelles contenant des NP telles que les NP métalliques, les molécules électroniques organiques, les CNT et les NP céramiques se répande rapidement en tant que processus de production de masse pour de nouveaux types d'équipements électroniques (Kosmala et al, 2011).

Les propriétés structurelles, optiques et électriques uniques des semi-conducteurs et des métaux unidimensionnels en font le bloc structurel clé d'une nouvelle génération de matériaux électroniques, de capteurs et photoniques (Holzinger et al, 2014, Millstone et al, 2010, Shaalan et al, 2016).

Le bon exemple de la synergie entre découverte scientifique et développement technologique est l'industrie électronique, où les découvertes de nouveaux matériaux semi-

conducteurs ont entraîné la révolution des tubes sous vide aux diodes et transistors, et finalement aux puces miniatures (Cushing et al, 2004).

Les caractéristiques importantes des NP sont la manipulation facile et l'assemblage réversible qui permettent la possibilité d'incorporation de NP dans des dispositifs électriques, électroniques ou optiques tels que les approches « ascendantes » ou « d'auto-assemblage » sont la référence de la nanotechnologie (O'Brien et al, 2001).

II.6.5. Applications en récupération d'énergie

Des études récentes nous ont avertis des limites et de la rareté des énergies fossiles dans les années à venir en raison de leur nature non renouvelable. Par conséquent, les scientifiques modifient leurs stratégies de recherche pour générer des énergies renouvelables à partir de ressources facilement disponibles à un coût bon marché. Ils ont découvert que les NP sont les meilleurs candidats à cette fin en raison de leur grande surface, de leur comportement optique et de leur nature catalytique. En particulier dans les applications photocatalytiques, les NP sont largement utilisées pour générer de l'énergie à partir de la séparation photoélectrochimique (PEC) et électrochimique de l'eau (Avasare et al, 2015, Mueller et Nowack, 2008, Ning et al., 2016). Outre la séparation de l'eau, la réduction électrochimique du CO₂ en précurseurs de carburants, les cellules solaires et les générateurs piézoélectriques offraient également des options avancées pour générer de l'énergie (Fang et al., 2013, Gawande et al., 2016, Lei et al., 2015, Li et al., 2016, Nagarajan et al., 2014, Sagadevan, 2015, Young et al., 2012, Zhou et al., 2016). Les NP sont également utilisées dans les applications de stockage d'énergie pour réserver l'énergie sous différentes formes à l'échelle nanométrique (Greeley et Markovic, 2012, Liu et al, 2015a, Liu et al, 2015b, Sagadevan, 2015, Wang et Su, 2014). Récemment, des nanogénérateurs ont été créés, capables de convertir l'énergie mécanique en électricité à l'aide de piézoélectriques, une approche non conventionnelle pour générer de l'énergie (Wang et al, 2015). La figure 13 montre certains dispositifs de génération d'énergie et utilise des NP.

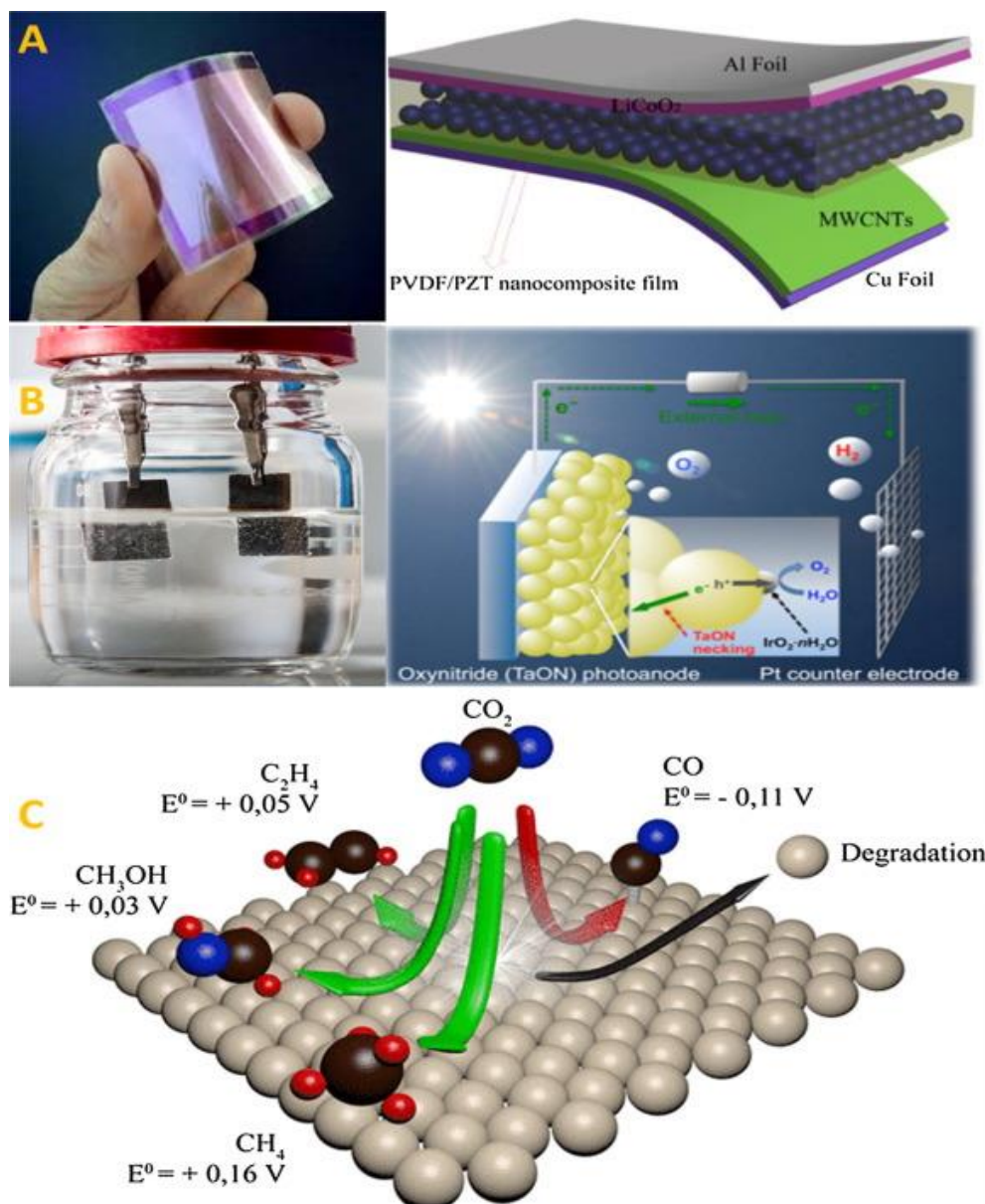


Figure II.13. Approches de génération d'énergie à partir (A) d'actionneurs piézoélectriques (B) de fractionnement de l'eau (C) de réduction de CO_2 . [64]

II.6.6. Applications dans les industries mécaniques

Comme le révèlent leurs propriétés mécaniques grâce à d'excellentes propriétés de module de jeune, de contrainte et de déformation, les NP peuvent offrir de nombreuses applications dans les industries mécaniques, en particulier dans les applications de revêtement, de lubrifiants et d'adhésifs. En outre, cette propriété peut être utile pour obtenir des nanodispositifs mécaniquement plus résistants à diverses fins. Les propriétés tribologiques peuvent être contrôlées à l'échelle nanométrique en incorporant des NP dans la matrice métallique et polymère pour augmenter leurs résistances mécaniques. C'est parce que le mode de roulement des NP dans la zone de contact lubrifiée pourrait fournir un frottement et une

usure très faibles. De plus, les NP offrent de bonnes propriétés de glissement et de délaminage, ce qui pourrait également avoir un effet sur le faible frottement et l'usure, et donc augmenter l'effet de lubrification (Guo et al, 2014). Le revêtement peut conduire à diverses caractéristiques mécaniques solides, car il améliore la ténacité et la résistance à l'usure. L'alumine, le titane et les NP à base de carbone ont démontré avec succès qu'ils obtenaient les propriétés mécaniques souhaitables dans les revêtements (Kot et al, 2016, Mallakpour et Sirous, 2015, Shao et al, 2012).

II.7. Toxicité du NP

Outre de nombreuses applications industrielles et médicales, il existe certaines toxicités associées aux NP et autres nanomatériaux (Bahadar et al, 2016, Ibrahim, 2013, Khlebtsov et Dykman, 2011, Khlebtsov et Dykman, 2010b) et des connaissances de base sont nécessaires pour ces effets toxiques pour les affronter correctement. Les NP pénètrent subrepticement dans l'environnement par l'eau, le sol et l'air au cours de diverses activités humaines. Cependant, l'application de NP pour le traitement environnemental injecte ou déverse délibérément des NP manufacturés dans le sol ou les systèmes aquatiques. Cela a suscité une inquiétude croissante de la part de toutes les parties prenantes. Les avantages des NP magnétiques, tels que leur petite taille, leur grande réactivité et leur grande capacité, pourraient devenir des facteurs létaux potentiels en induisant des effets toxiques et nocifs cellulaires indésirables, inhabituels chez les homologues de taille micronique. Des études ont également illustré que les NP peuvent pénétrer dans les organismes lors de l'ingestion ou de l'inhalation et peuvent se déplacer dans le corps vers divers organes et tissus où les NP ont la possibilité d'exercer la réactivité étant des effets toxicologiques. Bien que certaines études aient également abordé les effets toxicologiques des NP sur les cellules animales et les cellules végétales, les études toxicologiques avec les NP magnétiques sur les plantes à ce jour sont encore limitées. Les utilisations des NPs d'Ag dans de nombreux produits de consommation entraînent leur rejet dans le milieu aquatique et deviennent une source d'Ag dissous et exercent ainsi des effets toxiques sur les organismes aquatiques dont les bactéries, les algues, les poissons et les daphnies (Navarro et al, 2008). Le système respiratoire représente une cible unique pour la toxicité potentielle des NP du fait qu'en plus d'être la porte d'entrée des particules inhalées, il reçoit également l'intégralité du débit cardiaque (Ferreira et al, 2013). Les NP sont largement utilisées dans les applications biologiques, mais malgré les progrès rapides et l'acceptation précoce de la nanobiotechnologie, le potentiel d'effets néfastes sur la santé dus à une exposition prolongée à divers niveaux de concentration chez l'homme dans l'environnement n'a pas encore été établi. Cependant, l'impact environnemental des NP devrait augmenter à l'avenir. L'une des toxicités des NP est la capacité à s'organiser autour de la concentration en protéines qui dépend de la taille, de la courbure, de

la forme et de la charge des caractéristiques de surface des particules, des groupes fonctionnalisés et de l'énergie libre. En raison de cette liaison, certaines particules génèrent des résultats biologiques indésirables par le dépliement des protéines, la fibrillation, la réticulation des thiols et la perte d'activité enzymatique. Un autre paradigme est la libération d'ions toxiques lorsque les propriétés thermodynamiques des matériaux favorisent la dissolution des particules dans un milieu en suspension ou un environnement biologique (Xia et al, 2008).

Les NP ont tendance à s'agréger dans l'eau dure et l'eau de mer et sont fortement influencées par le type spécifique de matière organique ou d'autres particules naturelles (colloïdes) présentes dans l'eau douce. L'état de dispersion va modifier l'écotoxicité, mais de nombreux facteurs abiotiques qui l'influencent, comme le pH, la salinité, la présence de matières organiques restent à investiguer systématiquement dans le cadre d'études écotoxicologiques (Handy et al, 2008).

Partie pratique
étude précédente

***Chapitr II: Élimination des
hydrocarbures et des métaux lourds de
l'eau de pétrole par des méthodes
modernes de nanotechnologie verte***

1- Introduction:

Les métaux lourds considérés, tels que As(III), Bi(II), Cd(II), Cr(VI), Mn(II), Mo(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Se(-II), Zn(II), et les composés chimiques contaminants (hydrocarbures aromatiques monocycliques tels que les dérivés phénoliques ou polycycliques) dans les eaux usées (industries pétrochimiques : usines de production de pétrole et de gaz) sont actuellement une préoccupation majeure en toxicologie environnementale en raison de leur effets toxiques sur la vie aquatique et terrestre. Afin de maintenir la biodiversité, les écosystèmes de l'hydrosphère et les personnes, il est crucial d'éliminer ces métaux lourds et composés chimiques polluants de l'environnement aquatique.

1-2-Principe:

Les différentes nanoparticules (α -Fe₂O₃, CuO et ZnO) ont été synthétisées par la méthode de synthèse verte à l'aide d'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* et caractérisées par des spectrophotomètres UV-Vis, la spectroscopie FTIR, la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), techniques de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) afin d'étudier la morphologie, la composition et la structure cristalline des NP, celles-ci ont ensuite été utilisées comme adsorbant pour l'élimination de As(III), Bi(II), Cd(II), Cr (VI), Mn(II), Mo(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Se(-II) et Zn(II) des eaux usées, et les efficacités d'élimination ont été obtenues 100 % dans des conditions optimales.

Abréviations

NP	Nanoparticules
ZnO	Oxyde de zinc
CuO	Cuivrique Oxyde
α - Fe ₂ O ₃	Hématite
HDL	Huileux dans l'eau
TSS	Total des solides en suspension

La quantité massive des rejets d'eau produite lors de l'extraction du pétrole brut est connue sous le nom d'eau produite.

Il se compose d'eau d'injection de puits de pétrole mélangée à de l'eau de formation déjà présente dans le puits. L'eau produite dissout les solides et les solides en suspension et contient une forte concentration d'huile. Cette recherche s'intéresse au traitement de l'eau issue de la compagnie pétrolière dans le Sud Algérien.

Dans l'industrie pétrolière, la demande croissante de pétrole brut entraîne des rejets très importants causant des dommages irréversibles et irréparables à la nature et à l'environnement.

Parmi ces rejets, on peut citer les eaux de gisement accompagnées de pétrole brut qui sont obtenues au niveau du séparateur à la sortie des puits pétroliers, caractérisées essentiellement par des teneurs élevées en hydrocarbures ainsi que par des teneurs élevées en matières en suspension et en métaux lourds [1,2].

Les métaux sont résistants à la dégradation environnementale, difficiles à métaboliser et ont le potentiel de s'accumuler dans les chaînes alimentaires des humains ou des écosystèmes par ingestion [3].

Pour lutter efficacement contre ces problèmes de pollution aux conséquences variées, plusieurs solutions ont été proposées par les chercheurs dans ce domaine mais nécessitent des moyens colossaux que les compagnies pétrolières doivent prendre en charge. Parmi les solutions, il s'agit de caractériser, traiter et valoriser cette eau de gisement en éliminant les métaux lourds et en évitant la formation de marécages, source de pollution des nappes phréatiques [4].

Actuellement, il existe des moyens de traiter l'eau des industries des hydrocarbures avec des matières premières coûteuses, avec un coût énorme de production d'eau traitée pour une éventuelle réutilisation [5]. A titre indicatif, ces procédés présentent certaines limites telles que l'impossibilité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires nécessitant un traitement complémentaire. L'objectif de ce projet est de fabriquer, localement, des composés de taille nanométrique à moindre coût, et ayant des performances élevées pour éliminer les déchets de différentes natures et tailles.

Aujourd'hui, les chercheurs et les scientifiques s'intéressent de plus en plus aux nanoparticules inorganiques, en particulier les oxydes, car elles sont considérées comme un pilier scientifique grâce à leur représentation des réalisations scientifiques et technologiques modernes [6,7]. Les nanoparticules d'oxyde métallique ont été largement utilisées dans une variété d'applications, telles que l'argent, le fer, le cuivre, l'or et les nanoparticules d'oxyde telles que l'oxyde de fer (hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8], magnétite Fe_3O_4 [9]), zinc oxyde [10,11] et l'oxyde de cuivre (oxyde cuivreux Cu_2O [12] et oxyde cuivrique CuO [13]), il a été largement utilisé dans de nombreuses applications différentes en génie des matériaux, en biochimie et en médecine [14,15]. Ces nanoparticules, les nanoparticules d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), d'oxyde de zinc et d'oxyde cuivrique (CuO) ont suscité l'intérêt des chercheurs car de leurs capacités structurales, optiques et catalytiques inhabituelles, de leur grande surface et de leur résistance à la corrosion, ce qui en fait un choix prometteur pour la catalyse et les applications biologiques [16]. Les nanoparticules ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO et ZnO) étaient considérées comme efficaces et peuvent servir

de médicament. En outre, les nanoparticules (α -Fe₂O₃, CuO et ZnO) ont une variété d'applications médicales, telles que des activités antibactériennes, antifongiques, anticancéreuses et antidiabétiques.

La technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif a été utilisée pour démontrer la capacité d'adsorption et d'élimination des métaux lourds présents dans l'eau du réservoir par les différents adsorbants : ZnO, α -Fe₂O₃ et CuO NPs. De plus, l'eau des champs est une mine d'or pouvant contenir jusqu'à 60 % de pétrole brut inexploité et pouvant être utilisée dans divers champs industriels. [17,18]

La dégradation photocatalytique de l'eau huileuse (HDL) saturée d'hydrocarbures et du total des solides en suspension (TSS) des eaux associées à la production de pétrole brut a été étudiée à l'aide de plusieurs nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, préparées par synthèse verte. En plus d'éliminer les métaux lourds. La diffraction des rayons X (XRD), le microscope électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été utilisés pour la caractérisation des nanoparticules. Ces nanoparticules se sont révélées très efficaces et la photominéralisation totale de ces matières organiques en dioxyde de carbone et en eau se produit dans une solution équilibrée à l'air en 1 h.

2- Produits chimiques:

2-1- réactifs expérimentaux et matières végétales :

Les feuilles de *Portulaca oleracea* L ont été collectées à El Oued, dans le Sud-Est de l'Algérie, la recherche expérimentale menée dans cette étude est conforme aux directives et à la législation institutionnelles, nationales et internationales pertinentes pour la recherche sur le matériel végétal. L'acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, 98 %), le chlorure ferrique (FeCl₃·6H₂O, 98 %), le sulfate de cuivre (CuSO₄·5H₂O, 98 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich, Allemagne. De l'eau distillée a été utilisée dans toutes les expériences.

2-2- Préparation de l'extrait de plante et analyse:

Dans un premier temps, 250 g de feuilles fraîches est récoltées de *Portulaca oleracea* provenant de fermes locales de la région d'ElOued (Sud-Est de l'Algérie) ont été lavées à l'eau du robinet pour se débarrasser de la saleté et des dépôts organiques sur les feuilles puis rincées à plusieurs reprises à l'eau déminéralisée, puis broyées et filtré. Les composants des feuilles fraîches sont extraits en mélangeant 250 g de feuilles avec 900 ml d'eau distillée dans un béccher en verre de 1000 ml. Le mélange a été agité pendant 15 min à température ambiante. Filtrezle dix en utilisant la méthode de décantation et gardez l'extrait au frais en le stockant à 4 °C pour une utilisation ultérieure [19,21].

2-3- Synthèse verte de nanoparticules α -Fe₂O₃, ZnO et CuO:

Des protocoles modifiés d'études précédentes ont été utilisés pour la synthèse de NPs α -Fe₂O₃, ZnO et CuO par une méthode verte utilisant un extrait de plante [22,23]. Pour la synthèse des NPs α -Fe₂O₃, ZnO et CuO. Différentes solutions de sels minéraux (chlorure ferrique (FeCl₃·6H₂O), acétate de zinc (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) et sulfate de cuivre (CuSO₄·5H₂O)) ont été préparées avec de l'eau distillée. Environ 10 ml de chaque concentration ont été mélangés avec 1 ml d'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* avec un anneau d'agitation continu. Sous agitation contrôlée et continue (600 tr/min) à 70 °C pendant 2 h, la couleur de la solution change. Le précipité a ensuite été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 100 °C dans une étuve pendant 48 h. Enfin, les NP α -Fe₂O₃, ZnO et CuO ont été broyés en une poudre fine [24,25].

Le produit solide final a été recueilli par centrifugation et bien lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée.

Le produit a été séché pendant une nuit à 100°C puis est chauffé dans le four à 500°C pendant 3 h. Les poudres résultantes ont été stockées dans des conteneurs pour différentes caractérisations [26,28].

2-4- Caractérisation des nanoparticules α -Fe₂O₃, ZnO et CuO:

Une méthode de caractérisation polyvalente appelée spectroscopie UV-Vis est utilisée pour vérifier les caractéristiques optiques, notamment la transparence et la bandgap. Le spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis modèle 1800, est l'instrument fonctionnant dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 900 nm. L'eau distillée a été utilisée comme solvant de référence tout au long de l'analyse des échantillons dans une cellule en quartz. L'existence de groupes fonctionnels dans l'extrait chimique des feuilles a d'abord été vérifiée par spectroscopie à transformée de Fourier, puis la composition des liaisons NPs α -Fe₂O₃, ZnO et CuO a été étudiée après calcination à 500 °C. L'instrument ATR a été utilisé dans la gamme 4000–400 cm⁻¹.

En utilisant un diffractomètre à rayons X (Rigaku Minifex 600) avec un Cu-K (= 1,5406) dans la plage 2 θ de 10 à 90 °, alors que les rayons X étaient produits avec 30 kilovolts et à 20 mA, la structure et la taille des grains de α -Fe₂O₃, ZnO et CuO ont été étudiés. Balayage la microscopie électronique (MEB) avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a été utilisée pour analyser la morphologie et la forme des nanoparticules (EDAX).

L'équipement utilisé pour la purification de l'eau des hydrocarbures et des métaux lourds est ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Cet instrument est un

équipement très sensible utilisé pour la détermination la proportion de métaux. Il permet l'identification simultanée de différents ions dans la même solution.

ICP-MS HTDS, modèle NexION 2000, est un équipement qui se compose essentiellement d'une chambre de nébulisation refroidie à l'eau, d'un régulateur de débit massique de gaz (gaz nébuliseur, gaz plasma et gaz auxiliaires), d'un nébuliseur avec pompe péristaltique à vitesse variable, d'un système de vannes et d'une boucle d'injection de 0,5 mL, extracteur pour évacuer les impuretés, préleveur automatique équipé d'un système d'injection, logiciel d'exploitation syngex, tubes coniques 20 ml en polypropylène avec bouchons en polypropylène, bouteilles d'alimentation en gaz Argon et hélium purs à 99,9999% chacune, eau ultra-pure, solution mère étalon multi-éléments, chaque élément a une concentration de 1000 mg/litre, solutions étalons mono-élémentaires, solutions de l'élément de référence (étalon interne) ou solution d'optimisation pour le mode standard et pour le mode KED (Discrimination énergétique cinétique).

2-5- Adsorbants Particules d'oxyde fer (α -Fe₂O₃), d'oxyde cuivre (CuO) et d'oxyde zinc (ZnO) synthétisé par la méthode verte:

Compteur d'huile dans l'eau TD-500D utilisé par l'analyseur (Révision: C, P/N 100 668) des États-Unis d'Amérique Fluorescence UV pour déterminer la teneur en huile des eaux huileuses contenant du pétrole brut ou des condensats de gaz.

Un analyseur d'huile dans l'eau (TD-500, Turner Designs Hydrocarbon Instruments, USA) a été utilisé pour déterminer la quantité d'huile ou d'OIW dans l'eau générée ou séparée.

$$\text{Efficacité d'élimination de l'huile (\%)} = \frac{(ci - ct)}{ci} \times 100$$

2-6- UV-Visible Spectrophotomètre : Les matières en suspension (MES) représentent l'ensemble des résidus insolubles visibles à l'œil nu et en suspension dans l'eau. Ces matériaux peuvent être analysés par un spectrophotomètre UV-Visible (marque mat-lib DR6000) - Un échantillon de test de 10 ml d'eau de pétrole.

Eaux huileuses rejetées par les unités de séparation du pétrole brut extrait des champs pétroliers de la zone de HASSI MESSAOUD située au sud de l'Algérie (31.201183,5.740473).

2-7- Étude de la Absorption des ions métalliques sur les α -Fe₂O₃, CuO et ZnO NPs : Des études de sorption ont été réalisées pour onze métaux différents As, Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn. Tous les ions métalliques ont été pris sous leur forme nitrate afin que l'effet du Contre-ion soit le même [29].

Pour étudier la capacité de charge de ces ions métalliques sur les NPs α -Fe₂O₃ CuO et ZnO, 20 mg de NPs ont été prélevés et 10 mL d'eau huileuse. Une solution de différentes concentrations

d'ions métalliques a été ajoutée. La solution a été centrifugée pendant 30 min, suivie d'une séparation à l'aide d'un aimant et le surnageant a été analysé pour la concentration en ions métalliques à l'aide de l'ICPMS. Un schéma de principe de l'étude est présenté sur la Fig. 8. Les résultats sont obtenus directement à l'aide du logiciel intégré au dispositif ICP (Syngetix operating software.), ils sont calculés en mg/L à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des étalons et sont corrigés par des normes internes. Si nécessaire, les données doivent être réintégrées suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution.

2-8- Analyse d'un échantillon d'huile dans l'eau (HDL) : Un échantillon standard est utilisé pour calibrer le TD-500 m avant d'analyser un échantillon. Dans un premier temps, des échantillons standar de teneur en huile connue sont préparés. On met 100 mL d'eau dans une bouteille pour analyser et ajuster le pH à une valeur < 2 avec HCl (4 ou 5 gouttes). Après avoir ajouté 10 ml de solvant (hexane) et secoué vigoureusement pendant 2 min, les hydrocarbures dans l'eau ont été extraits. Laisser reposer environ 10 min et remplir à l'aide d'une seringue les 3/4 d'un bol avec l'alvéole de test extraite de l'ampoule et l'essuyer.

Placer le bol dans l'appareil et lire la valeur de réponse. L'analyseur répond dans les 5 s. Notez la concentration d'hydrocarbures en ppm [30,31].

I- Résultats et discussion

1- Structure cristalline et composition:

Portulaca oleracea appelée pourpier potager, elle est connue sous le nom arabe "Redjila". Le genre Portulaca comprend environ 40 espèces de tropicales et des espèces de climat chaud Portulaca oleracea L.

Les feuilles de Portulaca oleracea contiennent : de l'acide alpha-linoléique, de l'alpha-tocophérol et de l'acide ascorbique en quantité très importante par rapport aux feuilles d'épinard [34].

La figure III. 1 présente des modèles XRD typiques de nanoparticules synthétisées et recuites à 500 ° C α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, l'échantillon de α -Fe₂O₃ montre des pics très fins, indiquant la nature fine et la petite taille de cristallite des particules. Montrez à la Fig. 1 le spectre indique la présence d'hématite α -Fe₂O₃. Comme illustré par la pic 2 θ aux valeurs de 24,13°, 33,15°, 35,45°, 40,70°, 49,47°, 54,04°, 62,90° et 63,98° qui correspondent aux plans cristallins de (012), (104), (110) , (113), (024), (116) , (214) et (300) de la phase Hématite α -Fe₂O₃ [35]. 3c), respectivement.

Ces pics s'accordent bien avec la (Fiche JCPDS N°. 01-079-0007).

La figure III. 1 montre le schéma XRD des NPs d'oxyde cuivrique (CuO) préparés à l'aide d'extrait de *Portulaca oleracea* L. La présence de cristaux d'oxyde de cuivre est confirmée par ce diffractogramme (CuO).

Total des solides en suspension (TSS). Un volume de 10 mL d'eau de pétrole est versé dans une cuve transparente pour laisser passer le faisceau lumineux à travers l'échantillon. La cuvette est ensuite placée dans le spectrophotomètre UV-VISIBLE.

L'analyse est lancée. Après 10 min la lecture se fait sur l'écran de l'appareil [32,33].

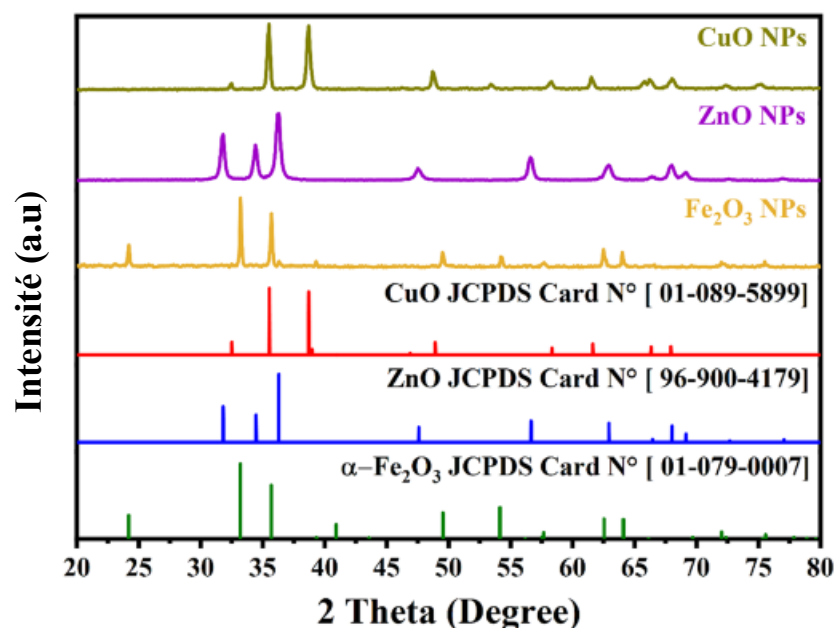


Figure III.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO.

2θ les valeurs de 32,5°, 35,5°, 38,8°, 48,8°, 58,3°, 61,7°, 66,3° et 68,4° correspondent aux plans cristallins de (110), (002), (111), (202), (202), (113), (311) et (220), qui soutiennent la création de la structure cristalline monoclinique pour CuO Card N°. (JCPDS-01-089-5899)[36].

Comme on peut le voir sur les modèles XRD de la Fig. III.1, l'échantillon a affiché une position de pic similaire avec des valeurs 2θ de 31,8°, 34,46°, 36,29°, 47,59°, 56,65°, 62,93°, 66,45°, 68,02°, 69,14°, 72,68°, 77,05° qui ont été crédités aux plans cristallins de (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112), (201), (004) et (011) où NPs de ZnO ayant une structure cristalline hexagonale (groupe d'espace P 63m c (186) et des paramètres de réseau de $a = 3,24940 \text{ \AA}$ $c = 5,20380 \text{ \AA}$) JCDPS Card N°. (96- 900-4179)[37]. Les diamètres des cristallites dans les différents échantillons variaient de 20,12 nm à 25,04 nm (tableau 1).

Samples	Crystallite size (nm)	Lattice	Lattice parametres	Space group	References
α -Fe ₂ O ₃	20.12	Rhombohedral	a= 5.0285 Å c= 13.7360 Å	R-3c (167)	35
CuO	22.25	Monoclinic	a= 4.6890 Å b= 3.4200 Å c= 5.1300 Å	Cc(9)	36
ZnO	25.04	hexagonal	a= 3.24940 Å c= 5.20380 Å	P 63 m c (186)	37

Tableau III. 1. Taille des cristallites des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO obtenues par différentes valeurs de pH.

2- Analyse par spectroscopie FTIR:

Pour déterminer les composés phytochimiques potentiels responsables de la synthèse verte des nanoparticules, une analyse FT-IR a été utilisée sur la poudre synthétisée de nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO ainsi que sur l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L.

Dans cette étude, des bandes dans les spectres IR qui indiquent les groupes fonctionnels de biomolécules impliquées dans la création et la stabilité des nanoparticules ont été détectées.

La figure 2 présente le spectre FT-IR d'un extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L, ainsi que les spectres synthétisés de nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO. Les spectres FT-IR de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L sont illustrés à la Fig. 2 (a). Ce spectre a montré des pics à 3300, 2363, 1639 et 636 cm⁻¹. La vibration d'étirement du groupe O–H est ce qui fait vibrer la large bande à 3300 cm⁻¹ [38]. La bande Te à 2336 cm⁻¹ sont les pics d'étirement C–C typiques. Les pics à 1639 cm⁻¹ sont associés aux vibrations d'étirement des cycles aromatiques C=C, CC et CO [39]. Une autre bande à 636 cm⁻¹ peut être attribuée à l'étirement C–O–H des alcools primaires et C–H hors de la bande aromatique plane [40].

En comparant le spectre des nanoparticules de α -Fe₂O₃, CuO et ZnO entre elles, la Fig III. 2(b) montre un aperçu à 510, 460 et 440 cm⁻¹, qui, correspondant à Fe–O, Cu– Bande d'étirement O et Zn–O des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, respectivement.

Aussi une disparition des bandes d'absorbance 3300, 2363, 1639 et 636 cm⁻¹ associées aux composés phénoliques après la synthèse des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, nous amène à dire que l'extrait de feuilles de *Portulaca oleracea* L contient des composés phytochimiques tels que les alcools, les aldéhydes, les alcanes et les groupes époxy ou les groupes éther qui peuvent être responsables du processus de nucléation pour réduire le précurseur de M⁺ à M⁰.

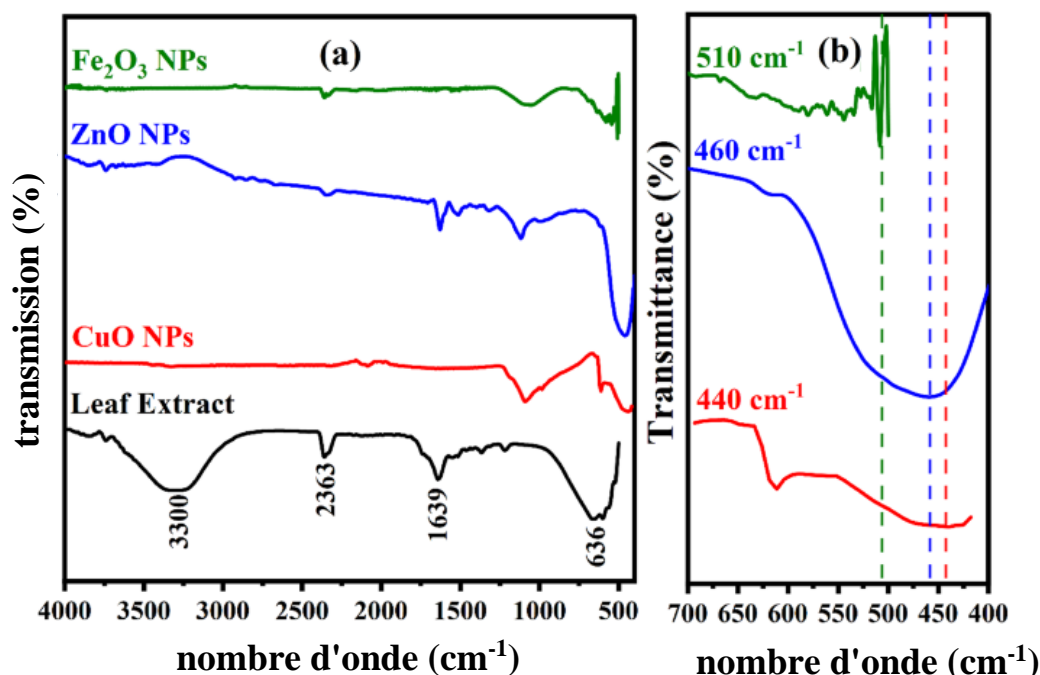


Figure III.2. (a) Spectres FTIR de l'extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L., α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO NPs; (b). Plage de vue agrandie (400 à 700 cm^{-1}) des NP α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO synthétisés.

3- Morphologie des nanoparticules :

La formation de NPs α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO et leurs dimensions morphologiques ont été étudiées à l'aide du MEB. Les images SEM des NPs α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO produites sont présentées à la Fig.III. 3 (a, c, e). Presque tous sont de forme sphérique ou ovale avec quelques particules solitaires largement dispersées. Les histogrammes de distribution de la taille des particules données à la Fig. III.3 (b, d, f) indiquent que la distribution moyenne de la taille des NPs α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO biosynthétisées est largement d'environ 80 nm. On peut dire que les particules rassemblées sont des cristaux en comparant leur taille à celle des cristaux.

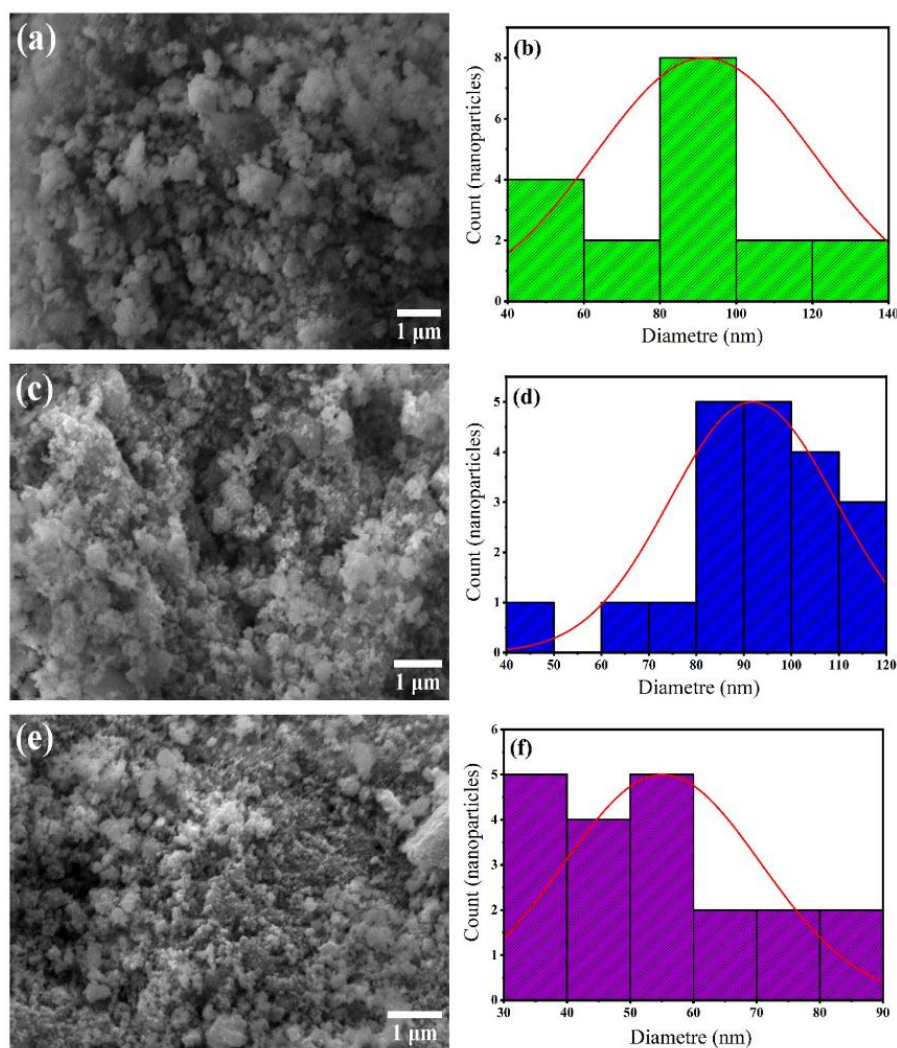


Figure III. 3. Images SEM et distributions granulométriques des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO synthétisées vertes : (a, b) α - Fe₂O₃, (c, d) CuO et (e, f) pH = ZnO).

L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) des nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO est présentée à la Fig. 4. Les spectres EDAX des nanoparticules α -Fe₂O₃ sont illustrés à la Fig. 4 (a), et les pics correspondent à Fe et O. La pâte et la grille utilisées pour l'analyse EDAX sont d'où proviennent les composants Cl de la figure. Fig 4 (b, c) L'analyse Te EDAX n'a montré que des pics évidents pour les éléments Fr, Zn et O , aucun autre pic n'a pu être trouvé, indiquant que la poudre a été synthétisée sans aucune impureté pour l'échantillon de NPs α - Fe₂O₃ et CuO, ZnO.

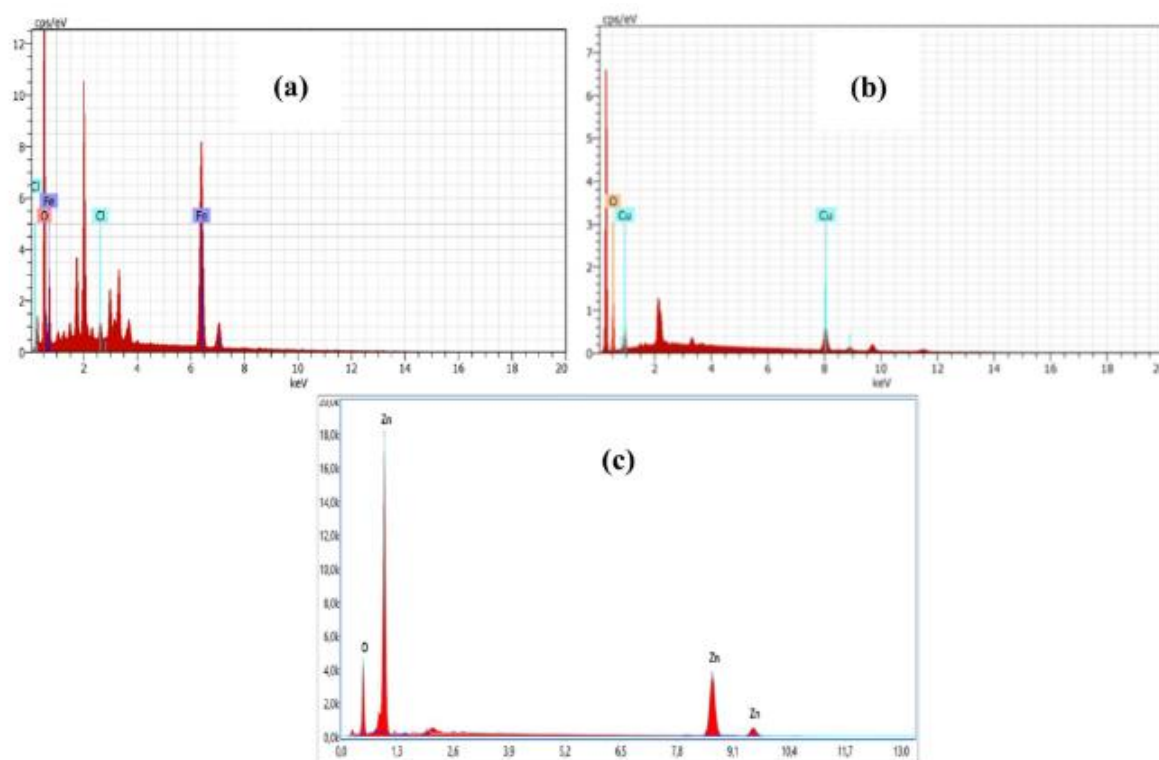


Figure III.4. EDS de (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) CuO, (c) et nanoparticules de ZnO.

Le **tableau 2** affiche les pourcentages en poids, atomiques et en % d'erreur des nanoparticules de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO et ZnO. Cela démontre que les rapports Fe:O, Cu:O et Zn:O dans les nanoparticules synthétiques ne sont pas stoechiométrique ou 1:1. CuO, ZnO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs.

	Elément	Lester%	Atomique%	Erreur%
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe K	28.39	60.13	0.79
	O K	18.12	38.38	2.31
	Cl K	0.7	1.19	0.06
CuO	Cu K	72.39	39.76	0.27
	O K	27.61	60.24	0.53
ZnO	O K	18.56	48.21	8.37
	Zn K	81.44	51.79	2.26

Tableau III.2. Analyse quantitative des NPs $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO et ZnO à l'aide d'EDX.

4- Band gap et caractéristiques optiques:

Les spectres UV – Vis des nanoparticules $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO et ZnO synthétisées à l'aide d'un extrait de feuille de *Portulaca oleracea* L sont présentés à la Fig. 5 (a). Comme on peut le voir sur cette figure, un pic d'absorption maximale est présenté pour chaque nanoparticule. Le pic

d'absorption à 291, 365, 260 nm donne un indice que les nanoparticules α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, respectivement. Le bord d'absorption, qui est fourni par la relation de Tauc [41, 42] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g^{opt})^n$$

Où h est la constante de Planck, A est une constante, hv est l'énergie de la lumière, n est un facteur égal à 1/2 ou 2 pour la transition directe et indirecte, et a est le coefficient d'absorption. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons permet de déterminer l'énergie de la bandgap optique pour E_{g1}^{opt} directes et E_{g2}^{opt} indirectes les transitions (hv). La valeur de E_g^{opt} est calculée en extrapolant à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ pour la transition directe et $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ pour la transition indirecte dans les NPs de α -Fe₂O₃, CuO et ZnO. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de hv[23] est illustré à la Fig. 5 (b-c). L'écart d'énergie a été calculé à partir du point où l'axe d'énergie et le bord de la partie linéaire d'absorption se sont rencontrés. L'énergie du photon est égale à E_g^{opt} lorsque $(\alpha h\nu)^n$ est nul. Le tableau 3 montre les bandes interdites optiques des échantillons.

L'énergie de bande tail, parfois appelée énergie d'Urbach E_u , peut être observée dans les spectres UV-vis. Il a été constaté que les valeurs d'énergie d'Urbach E_u diminuent avec la taille des cristaux dans le cas des formes de NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO, entraînant une diminution de la cristallinité et un désordre structural. En utilisant les valeurs réciproques des pentes de la composante linéaire de $\ln(a)$ en fonction de l'énergie du photon hv, l'énergie d'Urbach E_u est calculée (Fig. 5d). Selon Urbach (1953) [43], le coefficient d'absorption et l'énergie des photons ont une relation exponentielle proche du bord de la bande. Le tableau 3 affiche les valeurs d'énergie d'Urbach calculées pour les échantillons.

$$\ln a = \frac{hv}{E_u} + \text{constant} \quad (\ln a_0)$$

L'inverse de la pente de la section linéaire ft de l'énergie des photons de la courbe a été utilisé pour déterminer l'énergie d'Urbach E_u . Ce dernier est basé sur la différence d'énergie entre les extrémités des bandes de valence et de conduction; plus l'énergie est faible, moins de turbulences. Cependant, le désordre peut évoluer en fonction de la présence d'oxydes modificateurs.

Samples NPs	Direct optical bandgap(eV)	Indirect optical bandgap(eV)	Urbach energy (eV)
α -Fe ₂ O ₃	2.36	2.16	0.890
CuO	2.49	1.79	0.689
ZnO	3.02	2.45	0.312

Tableau III.3. Bandgap optiques directes et indirectes et énergies d'Urbach des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO synthétisées.

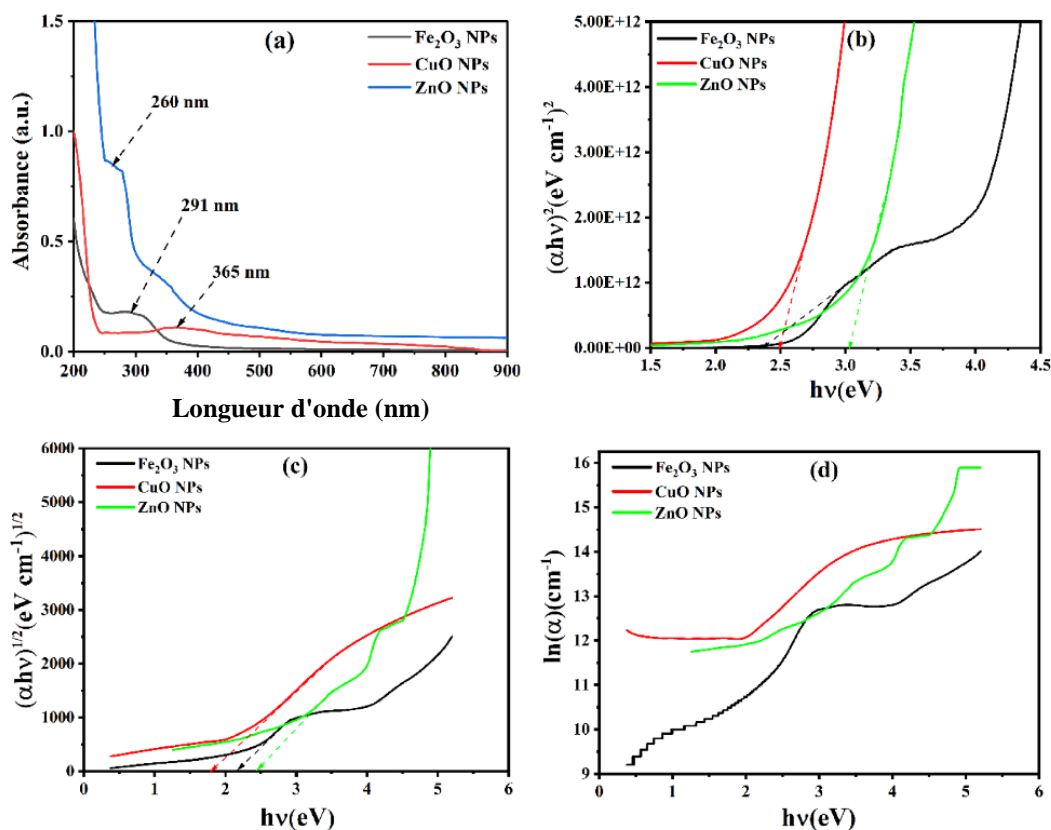


Figure III.5. Propriétés optiques des NPs α -Fe₂O₃, CuO et ZnO : spectres UV-vis (a) ; énergie de bandgap optique (b) ; transitions indirectes d'énergie de bandgap (c) reposant sur la méthode de Tauc ; (d) L'énergie d'Urbach.

5- Élimination des métaux lourds:

Le taux d'extraction de As(III), Be(II), Cd(II), Cr(VI), Mn(II), Mo(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Se (-II) et Zn(II) par α -Fe₂O₃, CuO et ZnO NPs ont été étudiés en équilibrant les nanoparticules de 20 g avec une série de solutions ioniques pour différents intervalles de temps. La figure 6 montre la quantité d'As, Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn (tableau 4) adsorbée à un temps de contact t (min). Les résultats ont indiqué que ~ 80 %

Chapitre II : Élimination des hydrocarbures et des métaux lourds de l'eau de pétrole par des méthodes modernes de nanotechnologie verte

huile avant filtrage	As75 (ug/L)	Bc9 (ug/L)	Cd 111 (ug/L)	Cr52 (ug/L)	Mn55 (ug/L)	Mo98 (ug/L)	Ni60 (ug/L)	Pb208 (ug/L)	Sb121 (ug/L)	Se82 (ug/L)	Zn66 (ug/L)
α -Fe ₂ O ₃	1.370	0.000	0.406	0.000	71.728	0.000	0.647	2.998	0.000	0.000	98.867
CuO	1.212	0.000	0.355	0.000	62.802	0.000	0.428	2.399	0.000	0.000	87.992
ZnO	1.310	0.001	0.392	0.000	69.370	0.000	0.669	0.935	0.000	0.000	327.605
Qtit metals	As75 (mg/L)	Bc9 (mg/L)	Cd 111 (mg/L)	Cr52 (mg/L)	Mn55 (mg/L)	Mo98 (mg/L)	Ni60 (mg/L)	Pb208 (mg/L)	Sb121 (mg/L)	Se82 (mg/L)	Zn66 (mg/L)
Huile après filtrage	2.473	0.062	0.546	0.349	92.547	0.206	1.009	3.601	1.706	0.160	113.481

Tableau III.4. Résultats d'analyse par ICP-MS des eaux huileuses du réservoir (HDL) avant traitement et après.

De l'adsorption des métaux lourds à lieu en 5 et 10 min respectivement, et le temps nécessaire aux deux ions pour atteindre un pourcentage de minéralisation de 99,99 % est inférieur à 30 min, comme illustré à la Fig.6.

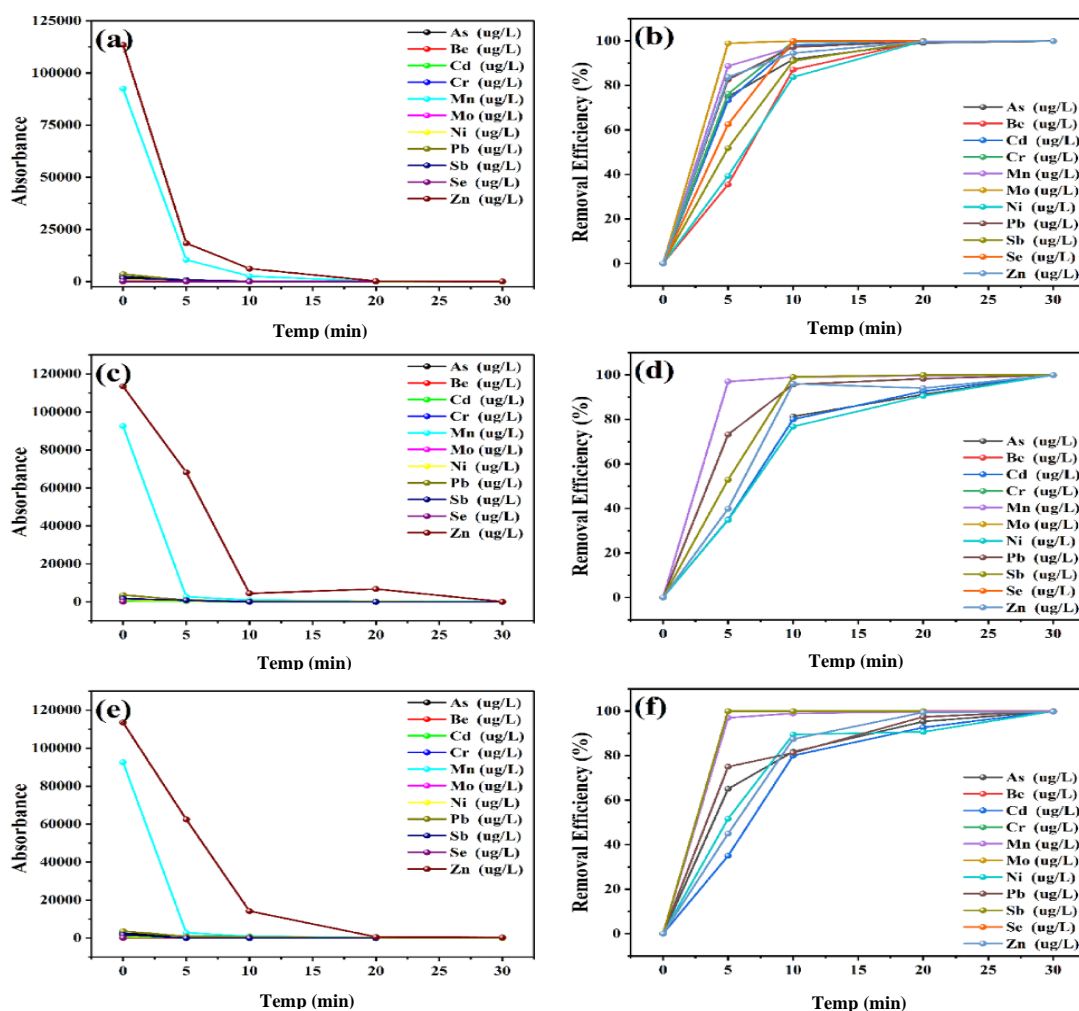


Figure III.6. Effet temps et taux d'efficacité de (a, b) α -Fe₂O₃, (c, d) CuO et (e, f) ZnO pour l'élimination des métaux lourds de la phase aqueuse.

Le comportement d'adsorption décrit ci-dessus peut être expliqué sur la base de la charge de surface et de la sorption compétitive des protons. L'augmentation de la déprotonation induit l'augmentation des sites chargés négativement, ce qui améliore l'interaction électrostatique attractive et l'échange d'ions entre la surface du sorbant des NPs et les ions métalliques et conduit par conséquent à l'amélioration de la capacité d'adsorption. Comme le montre la Figure 7, la connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit, en outre, être la détermination des paramètres cinétiques doit, en outre, être effectuée pour la prédiction des courbes. Le transfert d'un adsorbat depuis le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Fig. 7, implique les étapes suivantes :

1ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée au site d'adsorption vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et convection).

2ème étape (la diffusion interne) : Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

3ème étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule d'adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit dans le libre.

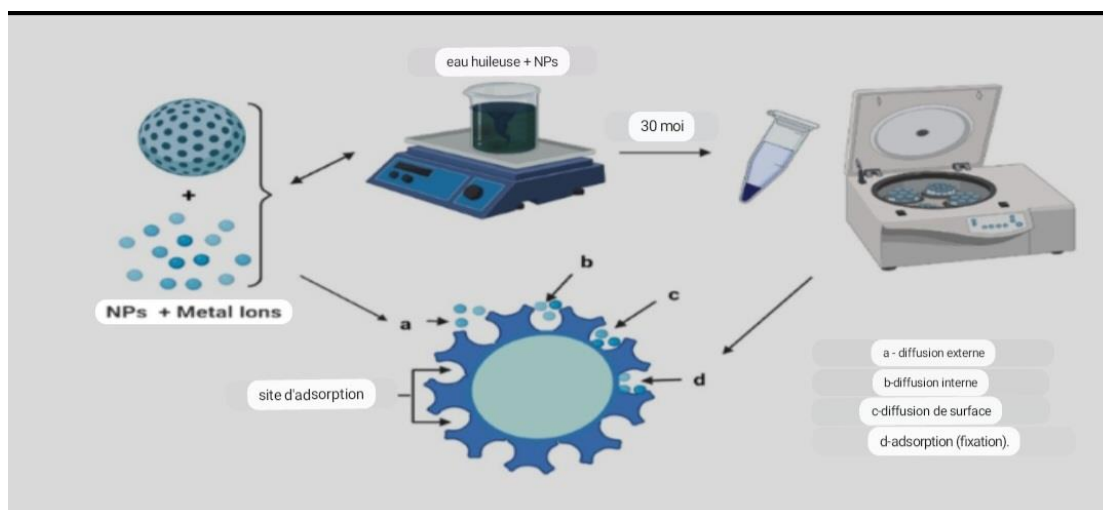


Figure III.7. Schéma de l'expérience et mécanisme de transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain.

Etat (après désorption) en phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), ou à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4ème étape d'adsorption (fixation).

Les résultats obtenus (tableau 4) montrent qu'une demi-heure d'agitation entraîne une diminution de la concentration de tous les métaux présents dans l'échantillon. En passant de 10 min d'agitation à 30 min, on a pu se débarrasser complètement de la plupart des éléments présents dans l'eau pétrolière à des pourcentages variant entre 90 et 100% (voir Fig. 6), grâce à l'efficacité des nanoparticules utilisées pour filtrer cette eau huileuse. Cela est dû à la haute qualité de la surface spécifique du matériau absorbant.

Dégradation photocatalytique des hydrocarbures dans l'eau huileuse (HDL) et élimination des solides totaux en suspension (TSS)

Le procédé photocatalytique est une technique alternative et de pointe de plus en plus utilisée pour traiter l'eau de production. Dans cette étude, le pétrole a été utilisé comme indicateur de l'eau produite.

Sur la figure III.8, nous avons découvert que 80 % de la dégradation des hydrocarbures pour le photocatalyseur NPs utilise une source de lumière solaire UV. Le résultat démontre également que la détérioration de l'HDL était plus prononcée lorsque les réactions pendant 30 min sous la lumière visible. Enlever le (TSS) dans l'eau huileuse de 70% comme le montre la Fig. III.8, en raison de la qualité des surfaces des trois nanoparticules étudiées.

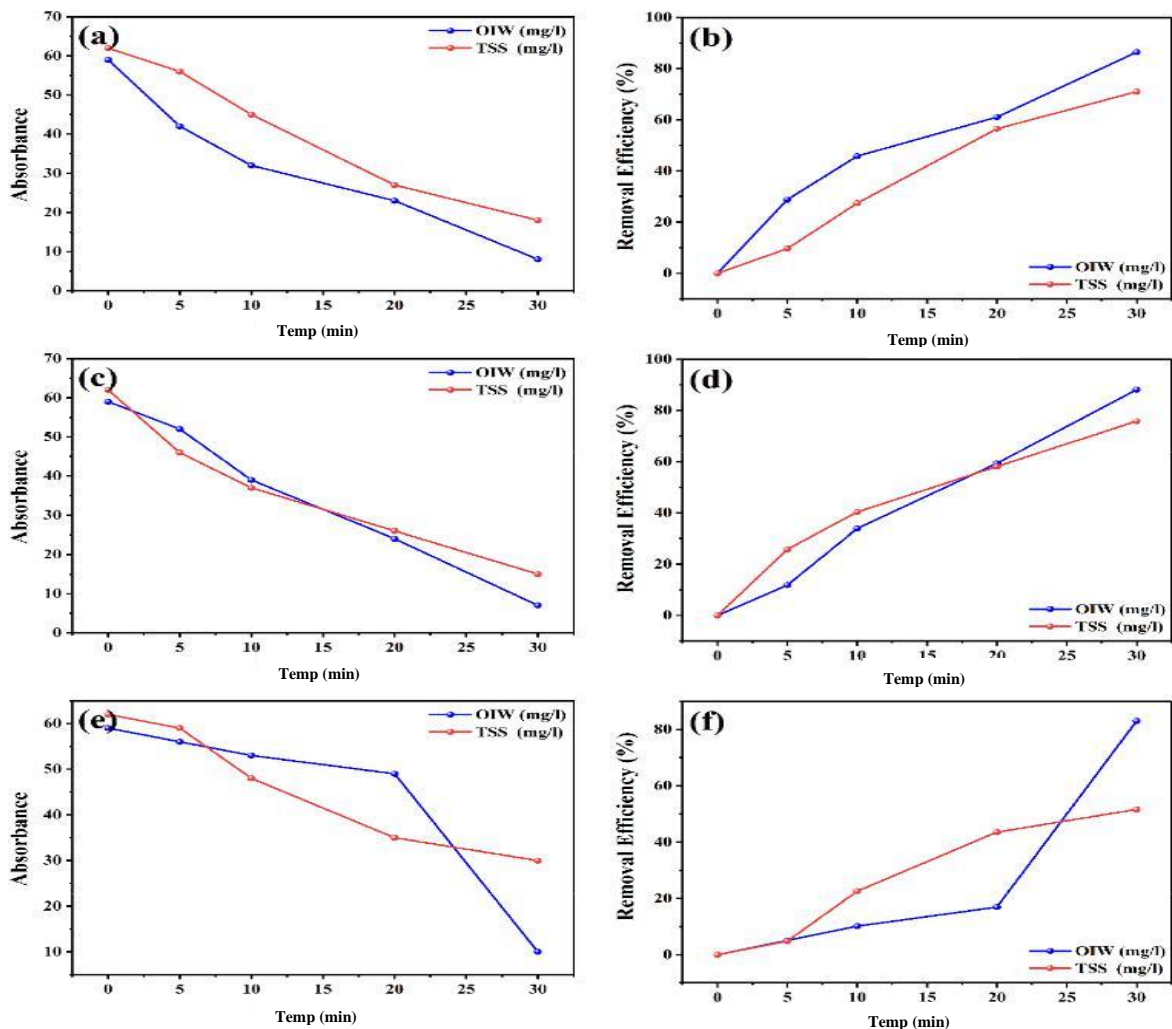
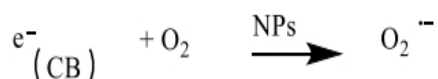
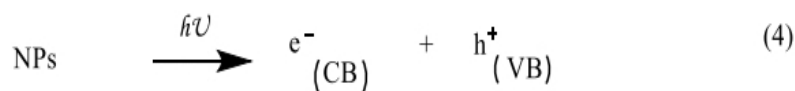
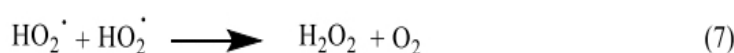
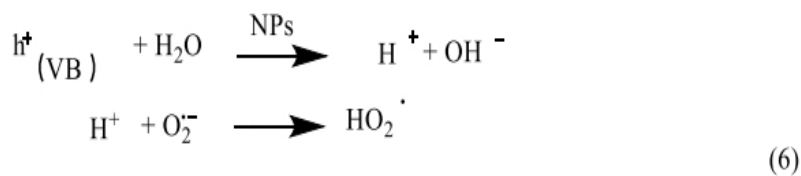


Figure III.8. Le taux de photo-dégradation des hydrocarbures dans les eaux huileuses (HDL) et l'élimination des solides totaux en suspension (TSS).

Dans le processus photocatalytique, les nanoparticules transforment les contaminants organiques en CO₂, H₂O et en espèces oxydantes réactives comme l'oxygène ou l'air [44]. Les nanoparticules sont utilisées dans un large éventail d'industries [45,52]. Lorsqu'un photon d'énergie (hν) égale ou supérieure à la bandgap des nanoparticules photocatalytiques semi-conductrices est absorbé, le mécanisme du processus photocatalytique est dit avoir commencé [53]. Ainsi, des trous positifs (h⁺) et des électrons (e⁻) sont créés à la surface de la nanophotocatalyse suite au transfert d'électrons par photoabsorption de la bande de valence vers la bande de conduction [54]. En conséquence, les interactions entre les trous positifs dans CB et l'eau produit des radicaux hydroxyles (OH) Fig. 9.



the hole's conversion of the hydroxyl group into a hydroxyl radical (5)



oxidation of the hydrocarbons (oily water) by OH.radicals' repeated attacks

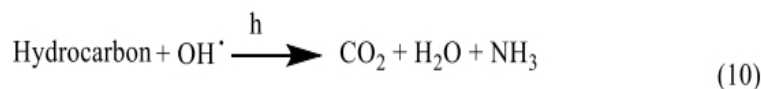


Figure III .9 illustre le processus de réaction prévu pour la décomposition photocatalytique

Sur la base des discussions précédentes, la figure 10 décrit une voie de réaction potentiellement utilisant les radicaux hydroxyles et superoxyde pour la création potentielle d'intermédiaires. On pense que l'étape d'oxydation primaire est déclenchée par des radicaux hydroxy, qui sont produits après que des trous photogénérés piégés à la surface des NPs α - Fe_2O_3 , CuO et ZnO oxydent les ions hydroxyle.

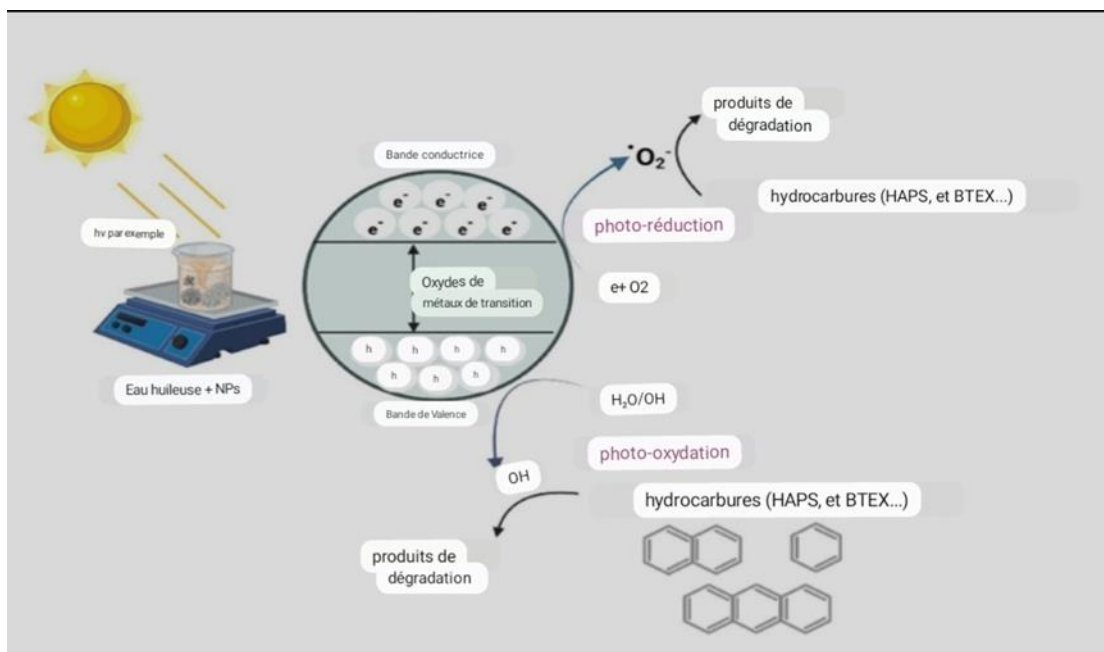


Figure III .10 . Mécanisme de minéralisation par photodégradation

Conclusion

Le problème de la pollution de l'eau augmente partout dans le monde, causant 1 400 décès par an. Malgré l'ampleur énorme de ce problème, la technologie et la science trouvent rapidement des solutions pour réduire ce problème. Le phénomène, parmi ces solutions et loin du traitement traditionnel des eaux polluées, a été utilisé à cet égard. La nanotechnologie moderne, qui raccourcit toutes les étapes du traitement traditionnel en éliminant les polluants

En fabriquant des matériaux et des nanoparticules qui éliminent ces derniers et rendent l'eau plus adaptée pour la consommation.

Références bibliographiques

References Chapitre I:

- [1]. Rafika, K., Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien Cas de la nouvelle STEP d'Ain Témouchent. 2016, Mémoire master, Université Abou bekrbelkaid, tlemcen.p.1.
- [2]. Ounoki S and S. Achour, Evaluation de la qualité physicochimique et bactériologique des eaux usées brutes et épurées de la ville d'Ouargla. Possibilité de leur valorisation en irrigation. 2014(20): p. 2.
- [3]. Fella, B. and K. Meriem, traitement des eaux huileuse de l'unité de déshuilage deHassiR'melparlaphtocatalysehétérogène.2017, Mémoire mastère, Université M'hamed bougara, Boumerdes p. 1,4,8,24,29,41,42 .
- [4]. Bretagne,D., La pollution de l'eau d'origine industrielle-panorama2007.
- [5]. sennen,c.,Fiche6- enseignant: La pollution des eaux.p.1.
- [6]. Sawadogo, B., Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaire sous climat sahélien: cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. 2018, Thèse de doctorat, Université Montpellier, Institut international d'ingénieriedel'eau et de l'environnement .p. 9.
- [7]. Ikram, B. et al, Optimisation des paramètres physico-chimique dans le processus dutraitement deseaux huileuses.2016,Mémoiremastèr,UniversitéAbderrahmaneMira, Bejaia. p. 19,21,22,73,74.
- [8]. Coca,J,G.et al ,Treatment of oily waste water, in Water Purification and Management. 2011, Springer. p.1-55.
- [9]. J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénieure, (2012).
- [10]. Coca,J,G.et al ,Treatment of oily waste water, in Water Purification and Management. 2011, Springer. p.1-55.
- [11]. Meriem,B.,Analyse de la performance du traitement de l'unité de déshuilage deHassi R'melet application du traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux huileuses. 2016, Mémoire mastèr, Université M'hamed Bougara, Boumerdès. p.6,7,11,12.
- [12]. Lotfi, K.M., Traitement des eaux usées industrielles de la raffinerie de SBAA Adrar.2017,Mémoire mastèr,Université Ahmed Draia,ADRAR. p. 8.
- [13]. Karima, et al . ,Traitement des effluents industriels liquides de la raffinerie d'Alger : étude comparative entre l'efficacité du foin et l'anhracite dans le traitement des eaux. 2017, Mémoiremastèr,UniversitéM'HamedBougara,Boumerdes.p. 14.
- [14]. Juliette, D., al . Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général. Journal of Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement,2005.16: p. 1.

- [15]. Abdurzzak,A., Industrial Waste water Characteristics.2014:p.3.
- [16]. Odeigah, P., et al, Genotoxicity of oil field wastewater inNigeria.1997. 126(2): p. 161-167.
- [17]. Souad, E., Traitement des eaux de rejets de l'unité ceramit "TENES". 2007, Mémoire mastèr,Université Hassiba ben bouali, Chlef. p. 13,14.
- [18]. NEFF J.M, (n.d.). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, source, fat and biological effet. Applied Science. Essex, England, 262.
- [19]. TISSOT B .P, et al D. H. (1984). Petroleum formation and occurrence. Springer, Berlin.
- [20]. SOLTANIM. (2004). Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique
- [21]. COLOMBANO, S., et al. (2008). Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostiques - Objectifs, enjeux & moyens. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie.
- [22]. GUJER, W., et al . (1991). Activated sludge modelling and simulation. Wat. Sci. Tech., 23 (4-6), 1011-1023.
- [23]. ALTAS,f. (2008). « Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. J. Hazard. Mater. »
- [24]. BERNÉ F. (1991). Traitement des eaux (EDITIONS TECHNIP). INSTITUT FRANCAIS DU PETROL.
- [25]. ACHAK M., et al. (2007). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation- floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium (2008th ed., Vol. 21). Journal of water Science.
- [26]. KHANNOUS .L, et al . Optimization of coagulation-flocculation process for pastas industry effluent using response surface methodology (Vol. 10). African Journal of Biotechnology
- [27]. MEKHALIF F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister, Université de SKIKDA, 29– 33.
- [28]. FOURNIER E. (2008). Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration. MC Gill university.

- [29]. DEGREMONT. (2005). Memento Technique de l'eau, Dégremont. Suez 10e Édition, Paris- France.
- [30]. ZHAO, L., et al . (2007). Petrochemical wastewater treatment with a pilot-scale bioaugmented biological treatment system. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*8
- [31]. ATTIOGBE, F.K., GLOVER-AMENGOR, M., NYADZIEHE, K.T. (2007). Correlating biochemical and chemical oxygen demand of effluent sa case study of selected industries in Kumasi, Ghana. *W. Afr. J. Appl. Ecol.* 11.
- [32]. KAVITHA, V .et al . (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo- Fenton processes for the degradation of phenol. (Vol. 55). *Chemosphere*.
- [33]. ABDELWAHAB,O.,et al.(2009). Electrochemicalremoval of phenol from oil refinery wastewater (Vol. 163). *J. Hazard. Mater*
- [34]. ESPINOSA B M. (2005). Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique. INSA de Toulouse,.
- [35]. SEYHI, B., et al. (2011). État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines (Vol. 24). *Revue des sciences de l'eau*.
- [36]. N.H. Abd Ellah, S.A. Abouelmagd.Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges.*Expert Opin. Drug Deliv.*, 1–14 (2016), 10.1080/17425247.2016.1213238.Google Scholar
- [37]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr1.jpg>
- [38]. S.A. Abouelmagd, F. Meng, B.-K. Kim, H. Hyun, Y. Yeo.Tannic acid-mediated surface functionalization of polymeric nanoparticles.*ACS Biomater. Sci. Eng.* (2016), p. 6b00497, 10.1021/acsbio.6b00497.Google Scholar
- [39]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr2.jpg>
- [40]. S. Ahmed, S. Annu, S.S. Yudha.Biosynthesis of gold nanoparticles: a green approach.*J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 161 (2016), pp. 141-153, 10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034.Google Scholar
- [41]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr3.jpg>
- [42]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr4.jpg>
- [43]. O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safa, E. Hasani.CuO/Cu(OH)₂ hierarchical nanostructures as bactericidal photocatalysts.*J. Mater. Chem.*, 21 (2011), p. 9634, 10.1039/c0jm04364h.Google Scholar
- [44]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr14.jpg>

- [45]. F. Alexis, E. Pridgen, L.K. Molnar, O.C. Farokhzad. Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Mol. Pharm.*, 5 (2008), pp. 505-515, 10.1021/mp800051m. Google Scholar
- [46]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr5.jpg>
- [47]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr15.jpg>
- [48]. A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. Ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 9 (2016), pp. 49-67, 10.2147/NSA.S99986. Google Scholar
- [49]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr6.jpg>
- [50]. S. Ali, I. Khan, S.A. Khan, M. Sohail, R. Ahmed, A. Rehman, M.S. Ur Ansari, M.A. Morsy. Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction. *J. Electroanal. Chem.*, 795 (2017), pp. 17-25, 10.1016/j.jelechem.2017.04.040. Google Scholar
- [51]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr16.jpg>
- [52]. A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, A. Al-Warthan. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.*, 5 (2012), pp. 1-23, 10.1016/j.arabjc.2010.08.022. Google Scholar
- [53]. P.V. AshaRani, G. Low Kah Mun, M.P. Hande, S. Valiyaveetil. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano*, 3 (2009), pp. 279-290, 10.1021/nn800596w. Google Scholar
- [54]. A. Astefanei, O. Núñez, M.T. Galceran. Characterisation and determination of fullerenes: a critical review. *Anal. Chim. Acta*, 882 (2015), pp. 1-21, 10.1016/j.aca.2015.03.025. Google Scholar
- [55]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr7.jpg>
- [21]. V. Avasare, Z. Zhang, D. Avasare, I. Khan, A. Qurashi. Room-temperature synthesis of TiO₂ nanospheres and their solar driven photoelectrochemical hydrogen production. *Int. J. Energy Res.*, 39 (2015), pp. 1714-1719, 10.1002/er.3372. Google Scholar
- [56]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr8.jpg>
- [57]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr9.jpg>
- [58]. H. Bahadar, F. Maqbool, K. Niaz, M. Abdollahi. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iran. Biomed. J.*, 20 (2016), pp. 1-11. Google Scholar
- [59]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr10.jpg>
- [60]. H. Barrak, T. Saied, P. Chevallier, G. Laroche, A. M'nif, A.H. Hamzaoui. Synthesis, characterization, and functionalization of ZnO nanoparticles by N-(trimethoxysilylpropyl)

ethylenediamine triacetic acid (TMSEDTA): investigation of the interactions between phloroglucinol and ZnO@TMSEDTA. Arab. J. Chem. (2016),

[61]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr11.jpg>

[62]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr12.jpg>

[63]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr17.jpg>

[64]. <https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1878535217300990-gr13.jpg>

References Chapter II:

- [1]. Hedar, Y. & Budiyo. Pollution impact and alternative treatment for produced water. E3S Web. Conf. 31, (2018).
- [2]. Cherepovitsyn, A., Rutenko, E. & Solovyova, V. Sustainable development of oil and gas resources: A system of environmental, socio-economic, and innovation indicators. J. Marine Sci. Eng. vol. 9 (2021).
- [3]. Islam, A., Ahmad, A. & Laskar, M. A. Characterization of a chelating resin functionalized via azo spacer and its analytical applicability for the determination of trace metal ions in real matrices. J. Appl. Polym. Sci. 123, 3448–3458 (2012).
- [4]. Singh, A. et al. Heavy metal contamination of water and their toxic effect on living organisms. Te Toxicity of Environ. Pollut. (eds. Dorta, D. J. & Oliveira, D. P. de) Ch. 2 (IntechOpen, 2022).: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105075>.
- [5]. Fakhru'l-Razi, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J. Hazard. Mater. 170, 530–551 (2009).
- [6]. Bouafa, A., Laouini, S. E., Khelef, A., Tedjani, M. L. & Guemari, F. Effect of ferric chloride concentration on the type of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles biosynthesized by aqueous leaves extract of Artemisia and assessment of their antioxidant activities. J. Clust. Sci. 32, 1033–1041 (2021).
- [7]. Daoudi, H. et al. Secondary metabolite from nigella Sativa seeds mediated synthesis of silver oxide nanoparticles for efficient antioxidant and antibacterial activity. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02393-y> (2022).
- [8]. Alshawwa, S. Z. et al. In Situ Biosynthesis of Reduced Alpha Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles by Stevia Rebaudiana L. Leaf Extract: Insights into Antioxidant, Antimicrobial, and Anticancer Properties. Antibiotics 11, 1252 (2022).
- [9]. Geneti, S. T. et al. Biogenic synthesis of magnetite nanoparticles using leaf extract of thymus schimperii and their application for monocomponent removal of chromium and mercury ions from aqueous solution. J. Nanomater. 2022, 1–15 (2022).
- [10]. Mthana, M. S., Mthiyane, D. M. N., Onwudiwe, D. C. & Singh, M. Biosynthesis of ZnO nanoparticles using capsicum Chinense fruit extract and their in vitro cytotoxicity and antioxidant assay. Appl. Sci. 12, 4451 (2022).

- [11]. Gherbi, B. et al. Effect of pH value on the bandgap energy and particles size for biosynthesis of ZnO nanoparticles: efficiency for photocatalytic adsorption of methyl orange. *Sustainability* vol. 14 (2022).
- [12]. Hui, H. et al. Biosynthesis, characterization, and application of Cu₂O nanoparticles originated from Cressa leaf extract as an efficient green catalyst in the synthesis of some chromenes. *J. Iran. Chem. Soc.* 19, 1261–1270 (2022).
- [13]. Alsamhary, K., Al-Enazi, N. M., Alhomaidi, E. & Alwakeel, S. Spirulina platensis mediated biosynthesis of CuO Nps and photocatalytic degradation of toxic azo dye Congo red and kinetic studies. *Environ. Res.* 207, 112172 (2022).
- [14]. Zidane, Y. et al. Green synthesis of multifunctional MgO@AgO/Ag₂O nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue and toluidine blue. *Front. Chem.* 10, (2022).
- [15]. Bouafia, A. et al. Plant-mediated synthesis of iron oxide nanoparticles and evaluation of the antimicrobial activity: A review. *Mini. Rev. Org. Chem.* 17, 1–11 (2020).
- [16]. Bouafia, A. & Laouini, S. E. Plant-mediated synthesis of iron oxide nanoparticles and evaluation of the antimicrobial activity: A review. *Mini. Rev. Org. Chem.* 17, 1–11 (2020).
- [17]. Wang, J. P., Ma, X. X., Fang, G. Z., Wang, S. & Yin, H. L. Determination of six heavy metals elements in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy Spectr. Anal.* 30, 2827–2829 (2010).
- [18]. Manousi, N., Isaakidou, E. & Zachariadis, G. A. An Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method for the Determination of Toxic and Nutrient Metals in Spices after Pressure-Assisted Digestion. *Appl. Sci. (Switzerland)* vol. 12 (2022).
- [19]. Terea, H., Selloum, D., Rebiai, A., Bouafa, A. & Ben Mya, O. Preparation and characterization of cellulose/ZnO nanoparticles extracted from peanut shells: Effects on antibacterial and antifungal activities. *Biomass Convers. Biorefinery* <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03959-7> (2023).
- [20]. Legmairi, S. et al. Biofabrication de nanocomposites Fe décorés de NiO et de NiO efficacité pour l'élimination du bleu de méthylène de solution aqueuse. *Biomasse Convers. Bioraffinerie* <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03912-8> (2023).
- [21]. Kir, I., Laouini, S. E., Meneceur, S., Bouafa, A. & Mohammed, H. A. M. Biosynthesis and characterization of novel nanocomposite ZnO/BaMg₂ efficiency for high-speed adsorption of AZO dye. *Biomass Convers. Biorefinery* <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03985-5> (2023).

- [22]. Bouafia, A. & Laouini, S. E. Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product. *Mater. Lett.* 265, 127364 (2020).
- [23]. Bouafia, A., Laouini, S. E., Tedjani, M. L., Ali, G. A. M. & Barhoum, A. Green biosynthesis and physicochemical characterization of Fe₃O₄ nanoparticles using *Punica granatum* L. fruit peel extract for optoelectronic applications (2021) <https://doi.org/10.1177/00405175211006671>.
- [24]. Kumar, M. R. A. et al. Evaluation of bi-functional applications of ZnO nanoparticles prepared by green and chemical methods. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103468 (2019).
- [25]. Andualem, W. W., Sabir, F. K., Mohammed, E. T., Belay, H. H. & Gonfa, B. A. Synthesis of copper oxide nanoparticles using plant leaf extract of *catha edulis* and its antibacterial activity. *J. Nanotechnol.* 2020, 2932434 (2020).
- [26]. Belaiche, Y. et al. Green synthesis and characterization of silver/silver oxide nanoparticles using aqueous leaves extract of *artemisia herba-alba* as reducing and capping agents. *Rev. Română Mater. Rom. J. Mater.* 2021, 342–352
- [27]. Ben Amor, M. L., Zeghdi, S., Laouini, S. E., Bouafa, A. & Meneceur, S. pH reaction effect on biosynthesis of CuO/Cu₂O nanoparticles by *Moringa oleifera* leaves extracts for antioxidant activities. *Inorg. Nano-Metal Chem.* 1–11 (2022) <https://doi.org/10.1080/24701556.2022.2077376>.
- [28]. Abdullah, J. A. A. et al. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by *phoenix dactylifera* leaf extract and evaluation of their antioxidant activity. *Sustain. Chem. Pharm.* 17, 100280 (2020).
- [29]. Al-Senani, G. M. & Al-Fawzan, F. F. Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *Egypt. J. Aquat. Res.* 44, 187–194 (2018).
- [30]. Solanki, J. N. & Murthy, Z. V. P. Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: A topical review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 12311–12323 (2011).
- [31]. Pemartin-Biernath, K. et al. Synthesis of mixed Cu/Ce oxide nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method. *Materials (Basel)*. 9, (2016).
- [32]. Fouda, A., Hassan, S. E. D., Saied, E. & Azab, M. S. An eco-friendly approach to textile and tannery wastewater treatment using maghemite nanoparticles (γ -Fe₂O₃-NPs) fabricated by *Penicillium expansum* strain (K-w). *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104693 (2021).

- [33]. Amerian, T., Farnood, R., Sarathy, S. & Santoro, D. Effects of total suspended solids, particle size, and effluent temperature on the kinetics of peracetic acid decomposition in municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* 80, 2299–2309 (2019).
- [34]. Simopoulos, A. P., Norman, H. A., Gillaspay, J. E. & Duke, J. A. Common purslane: A source of omega-3 fatty acids and antioxidants. *J. Am. Coll. Nutr.* 11, 374–382 (1992).
- [35]. Tsirelson, V. G., Antipin, M. Y., Strel'tsov, V. A., Ozerov, R. P. & Struchkov, Y. T. Distribution of electron density and the gradient of electrical field in hematite at 153 K from the precision X-ray diffraction data. in *Doklady Akademii Nauk* vol. 298 1137–1141 (Russian Academy of Sciences, 1988).
- [36]. Massarotti, V., Capsoni, D., Bini, M., Altomare, A. & Moliterni, A. G. G. X-ray powder diffraction ab initio structure solution of materials from solid state synthesis: The copper oxide case. *Zeitschrift für Krist.—Cryst. Mater.* 213, 259–265 (1998).
- [37]. Kihara, K. & Donnay, G. Anharmonic thermal vibrations in ZnO. *Can. Mineral.* 23, 647–654 (1985).
- [38]. Abdellatif, A. A. H., Alturki, H. N. H. & Tawfeek, H. M. Different cellulosic polymers for synthesizing silver nanoparticles with antioxidant and antibacterial activities. *Sci. Rep.* 11, 1–18 (2021).
- [39]. Patil, R. B. & Chougale, A. D. Analytical methods for the identification and characterization of silver nanoparticles: A brief review. *Mater. Today Proc.* 47, 5520–5532 (2021).
- [40]. Raj, A. et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles from leaf extracts of *Rosa indica* and its antibacterial activity against human pathogen bacteria. *Orient. J. Chem.* 34, 326–335 (2018).
- [41]. Lassoued, A., Lassoued, M. S., Dkhil, B., Ammar, S. & Gadri, A. Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostruct.* 97, 328–334 (2018).
- [42]. Soltan, W. Ben, Nasri, S., Lassoued, M. S. & Ammar, S. Structural, optical properties, impedance spectroscopy studies and electrical conductivity of SnO₂ nanoparticles prepared by polyol method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28, 6649–6656 (2017).
- [43]. Urbach, F. The Long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. *Phys. Rev.* 92, 1324–1324 (1953).
- [44]. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. & Juan, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Res.* 88, 428–448 (2016).

- [45]. Goodarzi, M. et al. Investigation of nanofuid mixed convection in a shallow cavity using a two-phase mixture model. *Int. J. Term. Sci.* 75, 204–220 (2014).
- [46]. Safaei, M. R., Ahmadi, G., Goodarzi, M. S., Kamyar, A. & Kazi, S. N. Boundary Layer Flow and Heat Transfer of FMWCNT/Water Nanofuids over a Flat Plate. *Fluids* vol. 1 (2016).
- [47]. Yan, L., Xu, Z. & Zhang, J. Influence of nanoparticle geometry on the thermal stability and flame retardancy of high-impact polystyrene nanocomposites. *J. Term. Anal. Calorim.* 130, 1987–1996 (2017).
- [48]. Heydari, A. et al. The effect of attack angle of triangular ribs on heat transfer of nanofuids in a microchannel. *J. Term. Anal. Calorim.* 131, 2893–2912 (2018).
- [49]. Nasiri, H. et al. A smoothed particle hydrodynamics approach for numerical simulation of nano-fluid flows. *J. Term. Anal. Calorim.* 135, 1733–1741 (2019).
- [50]. Arani, A. A. A. et al. Heat transfer improvement of water/single-wall carbon nanotubes (SWCNT) nanofuid in a novel design of a truncated double-layered microchannel heat sink. *Int. J. Heat Mass Transf.* 113, 780–795 (2017).
- [51]. Khodabandeh, E., Safaei, M. R., Akbari, S., Akbari, O. A. & Alrashed, A. A. A. Application of nanofuid to improve the thermal performance of horizontal spiral coil utilized in solar ponds: Geometric study. *Renew. Energy* 122, 1–16 (2018)
- [52]. Sheikholeslami, M. & Shehzad, S. A. CVFEM simulation for nanofuid migration in a porous medium using Darcy model. *Int. J. Heat Mass Transf.* 122, 1264–1271 (2018).
- [53]. Liu, B., Chen, B. & Zhang, B. Oily wastewater treatment by nano-tio₂-induced photocatalysis: seeking more efficient and feasible solutions. *IEEE Nanotechnol. Mag.* 11, 4–15 (2017).
- [54]. Umar, K., Ibrahim, M. N. M., Ahmad, A. & Rafatullah, M. Synthesis of Mn-doped TiO₂ by novel route and photocatalytic mineralization/intermediate studies of organic pollutants. *Res. Chem. Intermed.* 45, 2927–2945 (2019).