



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



Mémoire de Fin d'Études

Présenté à

L'Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued

Faculté de Technologie

**Département de Génie de Procédés et Pétrochimie pour l'obtention
du diplôme de**

MASTERA CADEMIQUE

En Génie de Raffinage

Thème

**Développement d'un nano-catalyseur pour traiter les
eaux pétrolières de la région HB et étude de sa capacité
à absorber les métaux lourds**

Présenté par

BOUTERA Boubaker et KERCHOU Bachir

Sous l'encadrement de

Dr. MENECEUR Souhaila MCA Université d'El Oued

Mr . Hamdi Ali Mohammed Université d'El Oued

Année Universitaire : 2023/2024

DÉDICACE

*A nos parents si chers et précieux,
qui ont toujours été là
pour nous avec leur soutien, sacrifice et
leur amour
et qui nous ont donné un magnifique
modèle de labeur et de persévérance.*

*A nos très
chers frères
et
sœurs, et tout
en famille
A nos amis(es)
A tous ceux qui nous sont chers*

Résumé

Les nanoparticules (NPs) sont largement répandues dans de nombreux domaines d'utilisation grâce à leurs propriétés physico-chimiques pour cette raison il est essentiel de connaître leur impact négatif sur la santé humaine et l'environnement.

Ce travail s'est concentré en particulier sur le traitement des eaux de pétrole en utilisant un nanomatériau innovant de type NiO@Ni préparé par la technique sol-gel. Ce traitement vise à éliminer les métaux lourds des eaux de pétrole, ce qui permet de s'attaquer à un problème environnemental grave et de contribuer à l'amélioration de la qualité de l'eau.

Ont démontré les résultats de cette recherche que le composé NiO@Ni présente une efficacité élevée dans l'élimination des métaux lourds des eaux de pétrole. Le composé a réussi à éliminer une grande proportion des métaux lourds, ce qui en fait un candidat prometteur pour le traitement des eaux de pétrole.

Mots clés : Nanoparticules (NPs) , Oxyde de nickel, Métaux lourds , sol-gel , Eau de pétrole .

Abstract

Nanoparticles (NPs) are widely used in many fields of application due to their unique physicochemical properties. However, it is crucial to understand their potential negative impacts on human health and the environment.

This research focused on the treatment of petroleum wastewater using an innovative NiO@Ni nanomaterial prepared by the sol-gel technique. This treatment aims to remove heavy metals from petroleum wastewater, addressing a serious environmental problem and contributing to water quality improvement.

The results demonstrated that the NiO@Ni composite exhibits high efficiency in removing heavy metals from petroleum wastewater. The composite successfully eliminated a significant proportion of heavy metals, making it a promising candidate for petroleum wastewater treatment.

Keywords: Nanoparticles (NPs), Nickel Oxide, Heavy Metals, Sol-Gel, Petroleum Wastewater.

ملخص:

تستخدم الجسيمات النانوية (NPs) على نطاق واسع في العديد من المجالات بفضل خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و لهذا السبب من الضروري معرفة تأثيرها السلبي على صحة الإنسان و البيئة
ركز هذا العمل بشكل خاص على معالجة مياه البترول باستخدام مركب نانوي مبتكر من نوع NiO@Ni تم تحضيره بتقنية السول-جل. تهدف هذه المعالجة إلى إزالة المعادن الثقيلة من مياه البترول، مما يعالج مشكلة بيئية خطيرة ويساهم في تحسين جودة المياه. أظهرت نتائج البحث أن مركب NiO@Ni يتمتع بفعالية عالية في إزالة المعادن الثقيلة من مياه البترول. تمكن المركب من إزالة نسبة كبيرة من المعادن الثقيلة، مما يجعله مرشحًا واعدًا لمعالجة مياه البترول.

الكلمات المفتاحية : الجسيمات النانوية , أوكسيد النيكل , المعادن الثقيلة , سول-جل , المياه البترولية .

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Chapitre I :	
Présentation de la région de Haoud – Berkaoui	
Introduction :	3
I.1. Présentation de la région de Haoud Berkaoui (HBK) :	3
I.1.1. Situation géographique :	3
I.1.2 Situation géologique :	4
I.2 Historique de la région :	5
I.3 Les principaux champs de HBK :	6
I.4 Etude du champ de Haoud Berkaoui :	8
I.4.1 Caractéristiques du réservoir :	8
I.4.2 Aspect structural :	8
I.5 Aperçu sur les trois réservoirs du champ :	9
I.5.1 Série inférieure :	9
I.5.2. Trias argilo- gréseux T1:	9
I.5.3. Trias argilo- gréseux T2:	9
I.6. Equipement de traitement :	11
I.7 Compositions minéralogiques moyennes du réservoir :	16
I.7.1 minéraux non argileux :	16
I.7.2 Minéraux argileux :	16
I.7.3 Liants et ciments :	16
I.8 Propriétés des fluides de gisement :	16
I.9 Les problèmes et les remèdes d'exploitation:	17
I.9.1 Les problèmes:	17
I.9.2 Les remèdes :	17

Chapitre II

Généralités sur les nanoparticules et NiO@Ni

.1. Nanoparticules	20
.1.1 Généralités	20
II .1.2 Définition :	20
II .1.3 Classes de nanoparticules :	21
II .1.4 Application des nanoparticules :	22
II .2 Les techniques de synthèse des nanomatériaux:	25
III .3 La technique Sol – Gel :	25
II .3.1 Introduction :	25
II .3.2 Principes physico-chimiques :	25
II .3.3 Les précurseurs :	26
II .3.4 Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :	27
II .3.4.1 L'hydrolyse :	27
III .3.4.2 La polycondensation :	28
II .3.5 La transition sol-gel :	28
II .3.6 Paramètres influençant la cinétique des réactions :	30
II .3.6.1 La température :	30
II .3.6.3 Le solvant :	30
II .3.6.4 Le PH du sol (choix du catalyseur) :	30
II .3.7 Traitement Thermique ; séchage ; recuit :	31
II .3.8. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel :	31
II .3.8.1 Spin-Coating ou centrifugation :	32
II .3.8.2 dépôt par dip -coating ou trempage tirage :	32
II .3.9 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :	33
II .3.10 .Applications	34
II .4 l'oxyde NiO :	34
II .4.1 Définition l'oxyde de nickel (NiO) :	34
II .4.2 Préparation de NiO:	34
II .4.3 Applications d'oxydes de nickel :	35
II .4.4.1 Définition :	36
II .4.4.2 Les Types :	36
II .4.4.3 Utilisation :	37

II .4.4.3 Les nanoparticules d'oxyde de nickel :.....	37
II .5 Applications des oxydes métalliques:	37

Chapitre III

Méthodes de synthèse de nanomatériaux et outils

Introduction:	42
III.1 Protocole expérimental :.....	42
III.1.1 matériaux et instruments utilisés :.....	42
III.1.2 Procédé de preparation	42
III.2 Techniques de caractérisation des nanoparticules :.....	45
III.2.1 Diffractométrie de rayon X :.....	45
III.2.2 Spectroscopie UV-Visible :	46
III.2.3 Spectroscopie infrarouge FT-IR:	47
III.3 Exploration de l'adsorption d'ions métalliques sur NiO@Ni NC :.....	48

Chapitre IV

Caractérisation et résultats

Introduction:	52
IV .1 Caractérisation du nanocomposite NiO@Ni :.....	52
IV .1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :	52
IV .1. 2 Spectroscopie UV-Visible :.....	53
IV .1.3Spectroscopie infrarouge FT-IR :.....	54
IV .2 Traitement des eaux pétrolières par le nanocomposite NiO/Ni :.....	55
IV .3 conclusion :.....	57

Liste des figures

CHAPITRE I : Presentation de la région de HAOUD – BERKAOUI	
Figure I.1 : <i>Situation géographique de Haoud Berkaoui</i>	3
Figure I.2: <i>Situation géologique de Haoud Berkaoui</i>	4
Figure I.3 : <i>De la région de Haoud Berkaoui Carte des principaux champs</i>	7
Figure I.4 : <i>Section stratigraphique du trias argileux-gréseux</i>	10
Figure I.5: <i>Ballons de flache</i>	11
Figure I.6 : <i>Bac tampon</i>	12
Figure I.7 : <i>La cuve CPI</i>	13
Figure I.8 : <i>Cuve de flottation</i>	14
Figure I.9 : <i>Cuve d'eau traitée</i>	14
CHAPITRE II : Généralités sur les nanoparticules et NiO@Ni	
Figure II.1 : les gels colloïdaux et les gels polymériques	26
Figure II.2: processus d'hydrolyse	27
Figure II.3 : processus de condensation	28
Figure II.4 : Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte	29
Figure II.5: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel	29
Figure II.6 : Schéma illustratif du dépôt par spin coating	32
Figure II.7 : Schéma illustratif du dépôt par dip coating	33
Figure II.8 : Positionnement de la taille des nanoparticules sur l'échelle du vivant et des matériaux	36
CHAPITRE III : Méthodes de synthèse de nanomatériaux et outils	
Figure III.1 : Processus de la agitation et chauffage	43
Figure III.2 : Le composé obtenu après centrifugation	44

Figure III.3 : Schéma de synthèse de nanomatériau	45
Figure III.4 : Diffractométrie a rayon X	46
Figure III.6 : la spectroscopie FT-IR	47
CHAPITREIV : Caractérisation et résultats	
Figure IV.1 : Les spectres de DRX des NPs de NiO@Ni	53
Figure IV.2 : Spectre d'absorption UV-Vis des nanoparticules synthétisées	54
Figure IV.3 : Spectre FT-IR du NiO/Ni NPs synthétisé	54
Figure IV.4 : Pourcentages de métaux lourds avant et après traitement par NiO@Ni	56
Figure IV.5 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain	57

Liste des tableaux

CHAPITRE I :Presentation dela region de HAOUD – BERKAOUI	
Tableau I.1 : Les caractéristiques pétro physiques de ces trois champs	8
CHAPITRE II : Généralités sur les nanoparticules et NiO@Ni	
Tableau II.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité	24
CHAPITREIV : Caractérisation et résultats	
Tableau IV.1 : :avant traitement par (NiO/Ni)	55
Tableau IV.2: après traitement par (NiO/Ni)	55
TableauIV.3: Taux d'absorption des métaux lourds après traitement par (NiO/Ni)	55

Liste des abréviations

Ni :nickel

NPS : nanoparticule

DRX : diffraction des rayons X

UV-VIS : ultra-violet visible

FTIR :Fourier-transform infrared spectroscopy

Dv : diamètre de volume

Dm : diamètre de masse .

HS : hydrogène de sulfate.

JCPDS : Joint Commette Powder Diffraction Standard.

nm: Nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9}m$).

λ : Longueur d'onde

Å:Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10}m$)

m: Mètre

Introduction Générale

Les eaux pétrolières, issues des opérations d'extraction et d'exploitation du pétrole et du gaz naturel, constituent l'un des types de polluants environnementaux les plus dangereux. Ces eaux contiennent des quantités importantes de métaux lourds, tels que le plomb, le mercure et le cadmium, qui sont extrêmement toxiques pour les organismes vivants et présentent de graves risques pour la santé humaine. [1]

Ce travail vise à synthétiser un nouveau nanocomposite NiO@Ni utilisant la technique du sol-gel pour le traitement des eaux pétrolières des métaux lourds. Ce nanocomposite se distingue par sa capacité à adsorber efficacement les métaux lourds sans nuire à l'environnement.

La synthèse de ce nanocomposite sera réalisée par la technique du sol-gel, une technique simple et efficace permettant de former des nanomatériaux aux propriétés spécifiques. Des matériaux respectueux de l'environnement seront utilisés dans le processus de synthèse afin de garantir l'absence d'impact négatif sur l'environnement. [3]

Le nanocomposite synthétisé sera caractérisé à l'aide de techniques avancées telles que:

- **La diffraction X (DRX):** pour déterminer la structure du nanocomposite.
- **La spectroscopie UV-Vis:** pour déterminer les propriétés d'absorption optique du nanocomposite.
- **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):** pour identifier les liaisons chimiques présentes dans le nanocomposite.

Le nanocomposite produit dans ce travail peut être utilisé pour le traitement des eaux pétrolières des métaux lourds avec une grande efficacité. Il contribue également à la préservation de l'environnement en:

- Réduisant la pollution des eaux pétrolières par les métaux lourds.
- Protégeant les organismes vivants des risques liés aux métaux lourds.
- Améliorant la qualité de vie humaine. [5]

Ce travail propose une approche nouvelle et efficace pour le traitement des eaux pétrolières des métaux lourds en utilisant un nanocomposite respectueux de l'environnement.

Chapitre I :
Présentation de la région de
Haoud – Berkaoui

Introduction :

La plate-forme saharienne est située au Sud de l'Algérie alpine et appartient au Craton Nord-Africain. Elle comprend un socle Précambrien sur lequel repose en discordance une puissante couverture sédimentaire, structurée au Paléozoïque en plusieurs bassins séparés par des zones hautes.

Le champ de Haoud- Berkaoui se situe au Nord du Sahara Algérien. C'est l'un des dix principales zones productrices d'hydrocarbures de ce dernier avec une superficie globale d'environ 6300 km² et des réserves de 347,5.10⁶ m³. Il fait partie d'un ensemble de structures formant la partie Nord de la province Triasique.[1]

I.1. Présentation de la région de Haoud Berkaoui (HBK) :

I.1.1. Situation géographique :

La région de Haoud Berkaoui représente une des 10 (dix) principales zones productrices d'hydrocarbures du Sahara algérien. Elle se situe à environ 800Km au sud-est de la capitale Alger, à 100km au nord-ouest de Hassi Massaoud et à 30km d'Ouargla. Elle s'étend du sud-est de Ghardaïa jusqu'au champ extrême Boukhzana près de la route de Touggourt. [2]

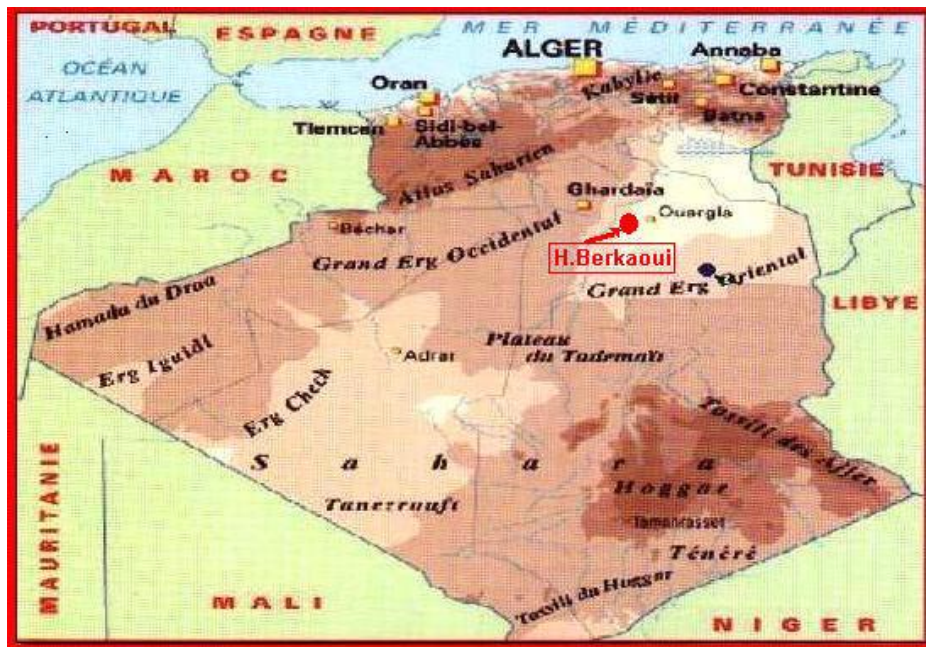


Figure I.1: Situation géographique de Haoud Berkaoui [2]

I.1.2 Situation géologique :

La région de Haoud Berkaoui fait partie du bassin de Oued-Mya, ce dernier se situe dans la partie nord du Sahara Algérien, il se localise exactement dans la province centrale.

Ce bassin a la configuration d'une dépression allongée d'orientation nord-est/sud-ouest acquise au cours du paléozoïque. Il est limitée, au nord par la zone haute de Djamâa – Touggourt constituée de terrains d'âge cambrien ; Au nord-ouest le môle de Talemzane (Hassi R'mel) ; À l'est, par la dorsale d'El-Agreb El-Gassi qui se prolonge jusqu'à Massaoud au nord et au sud par la dépression de Mouydir.

La région de Haoud- Berkaoui se situe au nord de la dépression d'Oued-Mya (Bloc 438) (Fig. I.2). Cette structure se trouve dans la partie la plus subsidence orientée nord-est/sud-ouest, elle est séparée du bourrelet d'Erg Djouad par un sillon dont l'amplitude varie de 200 à 400Km, sa largeur varie de 25 à 30Km au sud-ouest et de 08 à 10Km au nord-est. [3]

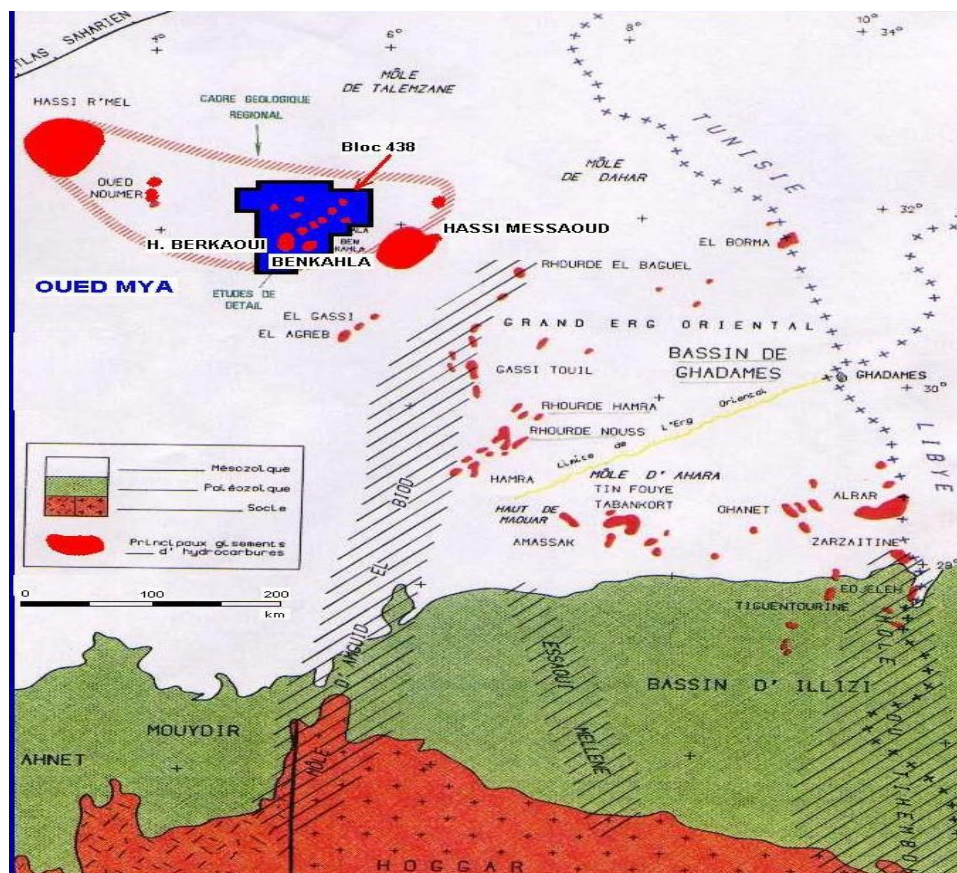


Figure: I. 2: Situation géologique de Haoud Berkaoui

I.2 Historique de la région :

La direction régionale de Haoud Berkaoui se trouve dans la commune de Rouissat à 25 km du chef-lieu de la wilaya d'Ouargla. La région a été gérée par Hassi- Messaoud jusqu'à 1975, l'année dans laquelle est devenue autonome.

Les études géophysiques réalisées dans la région de Ouargla ont permis de connaître l'existence de deux (2) structures appelées : Haoud Berkaoui et Benkahla, toutes les deux situées sur une surface d'exploitation de 1600 km². [4]

Le premier sondage de la région était à Ouargla en 1963. C'était en Mars 1965 qu'on a implanté le premier sondage OK101 au sommet de la structure de Haoud Berkaoui qui a localisé une accumulation d'huile légère d'une densité $d=0.8$ dans la série inférieure (SI) du Trias argilo gréseux (TAG) par la Compagnie Française de Pétrole Algérien (CFPA). Ce forage a atteint le Gothlandien à 3327,8 m (premier horizon Paléozoïque rencontré sous la discordance Triasique). [5]

Le test de production effectué par la CFPA donna un débit de 11 m³/h avec une pression de gisement de 520 kg/cm² et un GOR de 101 m³/h. Ce test réussit était promoteur, il persuada les producteurs à implanter d'autres puits aux alentours de la structure, ce qui a permis de mettre en évidence d'autres gisements périphériques. [5]

A ce jour, 100 puits sont en exploitation, repartis sur l'ensemble des champs, dont 73 puits en gaz lift et 27 éruptifs. Les autres puits qui sont au nombre de 26 sont des puits injecteurs d'eau du maintien de pression. La production cumulée depuis l'origine est de 86 millions de m³, pour des réserves en place de 472 millions de m³.

Toutes les quantités d'huiles et de gaz récupérées sont acheminées vers les différents centres de production de la région. Les activités principales de la région sont :

- La production d'huile.
- La production de gaz associé (gaz de vente et gaz lift) .
- L'injection d'eau.

Sa production d'huile est reliée au 28" Haoud- EL- Hamera/ Arzew par un 10" à partir des centres de production de Haoud Berkaoui (production de Berkaoui et de Benkahla) et un

8" à partir du centre de Guellala (production de Guellala, Guellala Nord- Est et la périphérie).
.[6]

I.3 Les principaux champs de HBK :

La région de Haoud Berkaoui est composée essentiellement de trois champs principaux (Berkaoui, Benkahla, Guellala) et des petites structures de la périphérie qui sont répartis sur une superficie de 6300 km². Les principaux champs sont :

- **Champ de Haoud Berkaoui (HBK) :**

Le gisement de Haoud-Berkaoui s'étend sur une superficie de 175 Km² avec une élévation de 220m par rapport au niveau de mer.

Ce gisement a été mis en production en janvier 1967 dont les réserves ont été de 136,4 millions st^m d'huile. La profondeur moyenne est de 3550m.

Actuellement le soutirage de l'huile se fait naturellement (déplétion naturelle) et artificiellement (gaz-lift), tout en citant que la pression de gisement est maintenue par l'injection d'eau (dans certaines zones). [6]

- **Champ de Benkahla(BKH) :**

Le gisement de Benkahla s'étend sur une superficie de 72 Km², élevée de 209 m par rapport le niveau de mer.

Il a été mis en production en 02 mai 1967 dont les réserves ont été d'environ 86,8 millions st^m d'huile. La profondeur moyenne est de 3550m. Ce champ produit par sa propre énergie de gisement aidée par le maintien de pression et le gaz-lift.[7]

- **Champ de Guellala(GLA) :**

Ce gisement est découvert le 28 octobre 1969 par le forage de GLA01. Il s'étend sur une superficie de 35km². Sa mise en production a eu lieu en 1973. La profondeur moyenne est de 3500m. Sa production est assurée comme Berkaoui et Benkahla par déplétion naturelle, le maintien de pression et le gaz-lift..[3]

- D'autres petits champs périphériques :

Parmi ces champs on peut citer :

N'Goussa.

Ouarsenis.

Draa Tamra.

Bab El Hattabet .

Moukh El Kebch.

Takhoukhet.

Garete Chouf.

Haniet El Moukhta.

Mellala. Arif.

Sahane.

Hanjet Rel Beida.

Boukhazana.

Kef El Agoub.

El Haicha.

Guellala Nord-Est.

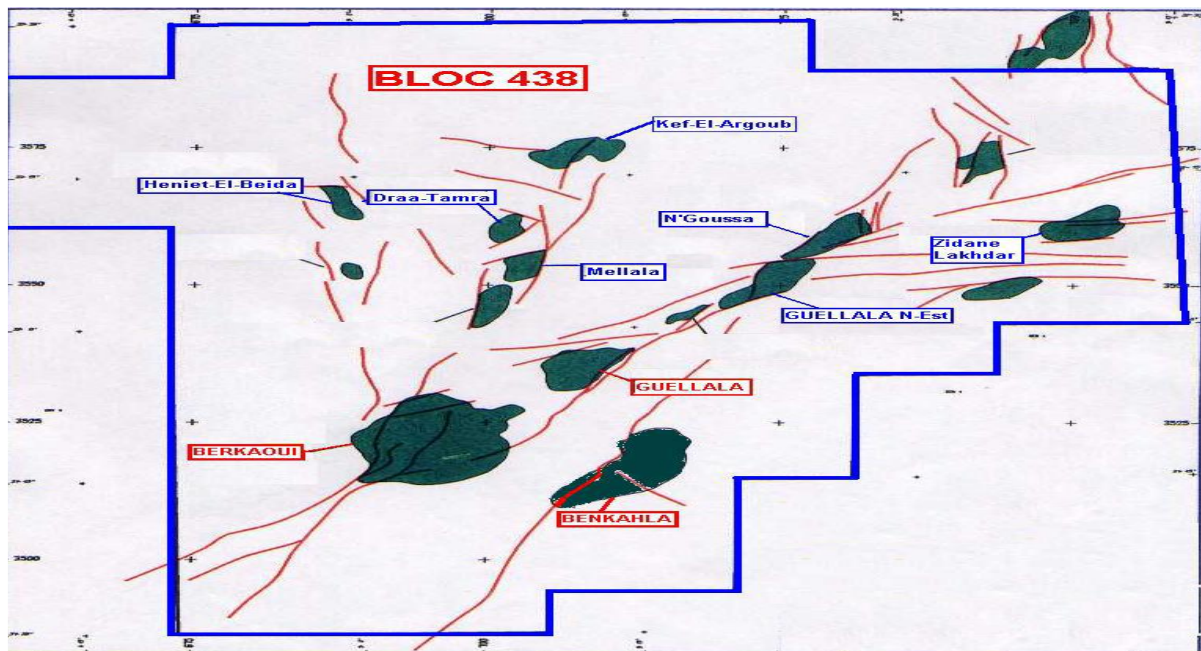


Figure I .3: De la région de Haoud Berkaoui Carte des principaux champs

- Les caractéristiques pétro physiques de ces trois champs sont résumées dans le tableau ci-dessous :

CARACTERISTIQUES	HAOUDBERKAOUI	BENKAHLA	GUELLALA
Profondeur moyenne (m)	3550	3300	3500
Pression initiale (kgf/cm ²)	518	532	532,5
Pression de bulle (kgf/cm ²)	188	180	185
Contact huile/eau initial (m)	3324	3324	3370
Porosité moyenne Φ (%)	8,8	9,3	9,3
Perméabilité moyenne K (md)	56,2	70,4	232
Saturation moyenne S_w (%)	32,7	32	22,3
Les réserves (m ³)	143,9.10 ⁺⁶	100.10 ⁺⁶	103,6.10 ⁺⁶

Tableau I.1 : Les caractéristiques pétro physiques de ces trois champs [8]

I.4 Etude du champ de Haoud Berkaoui :

I.4.1 Caractéristiques du réservoir :

On distingue deux blocs au niveau du gisement de Haoud- Berkaoui, divisés par deux failles majeures d'orientation sud- ouest /nord- est (bloc des OKN à l'Est et bloc des OKJ à l'Ouest). Le trias argilo-gréseux a présenté des indices importants d'hydrocarbures. Il est composé de T2, T1 et la série inférieure (SI) dont deux (O2) sont productifs (T1 et SI), le troisième niveau (T2) est généralement compact. Les caractéristiques pétro physiques de ce champ sont mentionnés dans le tableau précédent. [2]

I.4.2 Aspect structurel:

La structure de Haoud- Berkaoui constitue la plus grande structure du bassin d'Oued- Mya. Elle a été soumise à plusieurs accidents structuraux créant un ensemble de failles dont les principales sont des failles normales subméridiennes de même direction qui définissent un horst central. Le top du trias argilo-gréseux se situe à une profondeur moyenne de 3300 à 3500m. La structure est un anticlinal orienté nord-sud d'environ 22km de long et 15km de large, avec un relief vertical de l'ordre de 300 m au- dessus du contact huile/ eau. [3]

I.5 Aperçu sur les trois réservoirs du champ :

Le champ de HBK est caractérisé par la présence de trois réservoirs qui sont:

I.5.1 Série inférieure :

C'est le réservoir principal du champ. Il est considéré comme hétérogène avec une variation des caractéristiques pétro-physiques dans tous les sens. Il est formé d'un empilement de lentilles gréseuses, métrique à décimétrique en épaisseur, hectométrique à kilométrique en longueur. La série inférieure est constituée de grés grossiers, de grés fins à moyens et de grés très fins pour terminer par des intercalations d'argiles souvent dolomitiques.

I.5.2. Trias argilo- gréseux T1:

Cette formation représente le réservoir secondaire de la région. Elle comprend une séquence positive constituée à la base de grés fins à moyens argilo- carbonaté, s'affinant régulièrement vers le haut pour terminer au sommet avec des argiles dolomitiques. Ce réservoir apparaît comme une nappe gréseuse relativement continue sur tout le gisement. [2]

I.5.3. Trias argilo- gréseux T2:

Ce réservoir directement sus-jacent au T1 présente des indices de présence d'huile, mais étant généralement compact, il n'est exploité que dans quelques puits. Il est constitué de grés fins à très fins avec une partie argileuse au sommet, les porosités varient de 2 à 4% avec des perméabilités moyennes de 0.1 à 34 md. Cette série présente de très mauvaises caractéristiques de réservoir. [2]

HAUD BERKAOUI
SECTION STRATIGRAPHIQUE DU TRIAS ARGILO-GRESEUX

Age	Prof.	Etages	Strati.	Lithologie	Epaisseur
T R I A S A R G I L O G R E S E U X	3400	T-2		Altern. d'argile silteuse et de silts, passées de grès beige à cim. argilo-dolomitique	20 à 25m
	3425	T-1		Alternance d'argile et de silts passées de grès beige ciment argilo siliceux fine altercal. de grès gris-blanc.	25 à 30 m
	3460	ERUPTIF		Andésite brun-rouge à brun sombre altérée en général au sommet. Présence de nodules de carbonates. Fines intercalations de joints d'argile ferrugineuse.	0 à 75 m
	3490	SERIE INFERIEURE		Grès gris beige fin, moy à grossier. Ciment carbonaté à siliceux. Passées de films d'argile verdâtre. Présence de pyr et nodules d'argile verte ou ferrugineuse.	15 à 60 m
	3600	GOTHLANDIEN		Argile noire feuilletée pyriteuse, silt.	300 à 900m

Figure I .4 : *Section stratigraphique du trias argileux-gréseux*

I.6. Equipement de traitement :

Les caractéristiques principales et le fonctionnement des équipements de la station sont résumés dans ce qui suit

✓ Ballons de flache :

Ce séparateur d'une Capacité de 40m³/h reçoit les eaux huileuses Des séparateurs de l'unité de production haute-moyenne-base pression et de bac de Stockage. Les eaux huileuses dégazées à la pression d'un bar sont dirigées vers le bac tampon et le gaz dégagé sera brûlé à la torche.



Figure I .5: *Ballons de flache*

✓ Bac tampon S-101 :

Le bac tampon d'une capacité de 500 m³/h et d'un diamètre de 12 m reçoit les effluents. Un racleur de boues MS-101 collecte les boues à envoyer vers la cuve a boues S-107 à travers la vanne automatique XV-101 réglée à s'ouvrir chaque huit heures pendant huit secondes. L'huile surnageant est récupérée par un système écrème puis envoyée vers la cuve d'huile S-108.

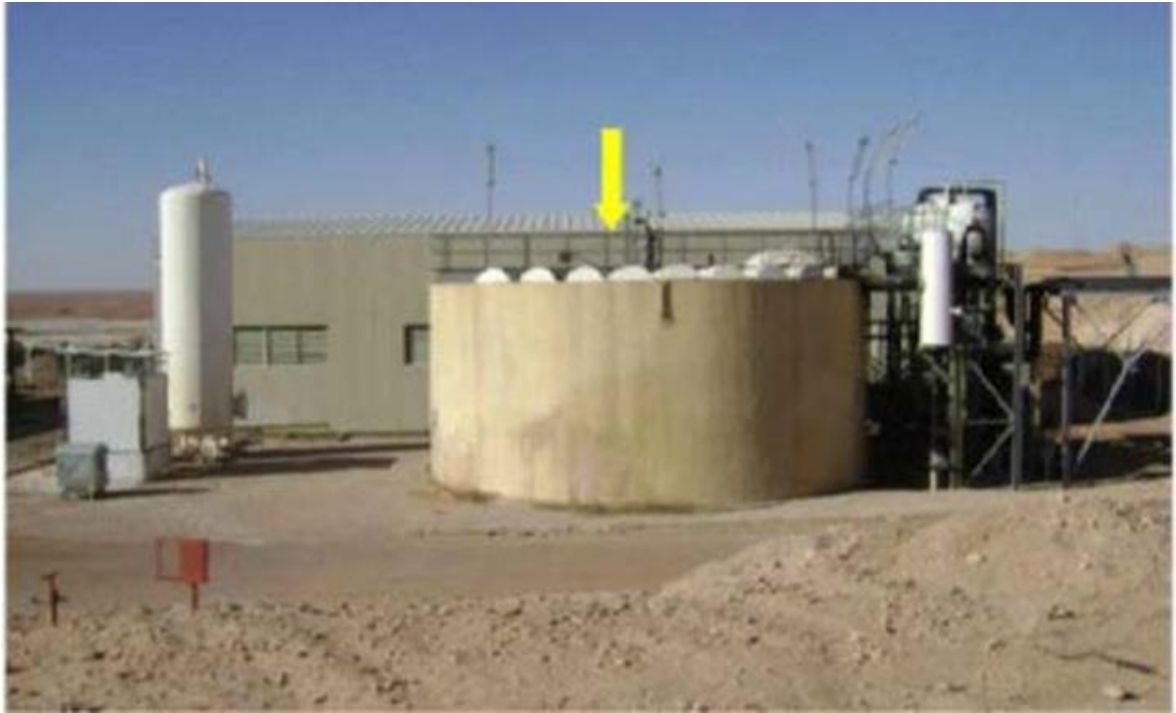


Figure I .6 : *Bac tampon*

✓ **La cuve de CPI (Corrugated Plate Interceptor/intercepteur a tôles gauffrées) : S-102**

La cuve CPI d'une capacité de 30 m³ reçoit les effluents du bac tampon S-101, le drainage des eaux de la centrifugeuse S-110, le trop-plein de l'épaississeur S-105 et l'eau de drainage des boues P-107A/B. La séparation se fait au moyen de tôles gauffrées en PEHD entre l'eau, l'huile et les solides en suspension d'un diamètre supérieur ou égal à 60 ppm. L'huile surnageant est récupéré puis envoyée par le déshuileur à disques rotatifs (Disc oil-let2) MS-107 et MS-106 5 m³/h et 4 bars vers la cuve d'huile S-108, la boue est évacuée en gravité du fond de la cuve à travers la vanne automatique XV-102 réglée à s'ouvrir toutes les huit heures pendant huit secondes vers la cuve à boues S-107 et l'eau chargée en MES à laquelle est additionné un flocculant (la silice activée) à la sortie du CPI, est envoyée vers la cuve de floculation S-103. En cas de problèmes au niveau du traitement chimique, l'eau débarrassée des hydrocarbures peut être envoyée vers la cuve d'eau traitée S-106 par l'ouverture de la vanne 8".



Figure I.7: *La cuve CPI*

✓ **Cuve de floculation S-103 :**

La cuve de floculation d'une capacité de 15 m³ reçoit l'effluent du S-102 auquel sont additionnés deux agents chimiques de floculation (silice activée et polyélectrolite), le premier à l'entrée S-103 (ou sortie CPI) et le deuxième à la sortie du flocculateur, ces deux agents chimiques sont fournis par les unités de dosage chimique MS-112 et MS-113 pour augmenter le pouvoir de traitement du flottateur S-104.

✓ **Cuve de flottation S-104 (avec saturation par air comprimé) :**

D'une capacité de 49 m³ et de diamètre 5 m L'eau arrive par gravité vers la cuve de flottation S-104 qui se mélange à l'eau saturée en air. L'eau traitée est envoyée vers la cuve d'eau traitée S-106, les flocons sont raclés à la surface de l'eau vers la cuve à boues et la boue par la vanne automatique de fond XV-103 réglée à s'ouvrir toutes les quatre heures pendant douze secondes vers la cuve à boues également.



Figure I.8: Cuve de flottation

✓ **Cuve d'eau traitée S-106 :**

Cette cuve a une capacité de 34 m et de dimensions 2,5 x 5,5 x 2,5 m. Elle se compose de deux compartiments, chaque compartiment est muni de deux pompes. Les P-101A/B refoulant l'eau traitée vers l'extérieur à 60 m³/h et 15 bars. Les P-102A/B recyclent une partie de l'eau traitée vers le ballon de saturation à air R-103 à 30 m³/h et 5 bars, pour être mélangée au fluide sortant de la cuve de floculation S-103, ceci favorise la montée en surface des flocons et colloïdes (processus de flottation).



Figure I.9: Cuve d'eau traitée

✓ Cuve d'huile S-108 :

D'une capacité de 11 m³ et de dimension 2 x 2,75 x 2 m, cette cuve est alimentée par les discoils MS-106 et MS-107 respectivement du bac tampon S-101 et du CPI S-102. L'huile récupérée est recyclée par les pompes P-104A/B à 10 m³/h et à la pression de 2 bars au pied de bacs R22, R23 sous l'action automatique des interrupteurs de niveau LSHL-109/110.

✓ Cuve à boues S-107 :

D'une capacité de 8 m³ et de dimensions 2 x 2,75 x 1,5 m. Elle est alimentée à partir des vannes automatiques X V-101, XV-102 et XV-103 respectivement des fonds des S-101, S-102 et S-104. Ces boues sont pompées par les P-103A/B à 10 m³/h et 1,5 bars vers l'épaississeur de boues S-105.

✓ Cuve d'épaississement de boues S-105 :

Les boues issues des différentes cuves sont rassemblées dans la cuve S-107 puis pompées par les P-103A/B à 10 m³/h et 1,5 bar vers l'épaississeur de boue S-105 dans lequel le racleur MS-105 assure l'homogénéité de la concentration des boues à envoyer vers la centrifugeuse MS-110 par les pompes Mono P-105A/B à 6 m³/h et 2,5 bars pour être déshydratées.

✓ Centrifugeuse MS-110 :

Les boues auxquelles sont ajoutés les deux agents de dosage de floculation de boues, sont déshydratées à la centrifugeuse puis récupérées par la pelleuse à 4 m³/h et envoyées à l'extérieur du hangar H-101 pour être ensuite enlevées par une pelle mécanique et enterrées dans des tranchées imperméables S-111 A/B/C spécialement construites à cet effet. La station de déshuilage sera by-passée au besoin vers borbier dans les cas de fonctionnement anormal et d'arrêt programmé.

I.7 Compositions minéralogiques moyennes du réservoir :

I.7.1 minéraux non argileux:

- Quartz : (82 - 96)%
- Dolomite : (2 - 8)%
- Anhydrite : (0 - 1)%
- Sidérite : (0 - 1)%

I.7.2 Minéraux argileux :

- Illite : (1 - 9) %
- Chlorite : (0 - 2)%
- I-M : (0 - 1,5) %

I.7.3 Liants et ciments :

- Quartz second : (9 - 12)%
- Calcite : (3 - 8)%[3]

I.8 Propriétés des fluides de gisement :

Propriétés du gaz :

- **Le facteur volumétrique de fond (Bg) :**
 - A la pression de bulle (P_b) = 0,00581 m³/stm³.
 - A la pression de gisement initiale (P_{gi}) = 0,00347 m³/stm³.
- **La viscosité (μ_g) :**
 - A la pression de bulle : 0,022 cpo.
 - A la pression de gisement initiale : 0,0419 cpo.
- **La densité (d_g) :**
 - A la pression de bulle : 0,2030
 - A la pression de gisement initiale : 0,350
- **Propriétés de l'huile :**
 - Le facteur volumétrique de fond (B_o) :
 - A la pression de bulle (P_b) : 1,59 m³/stm³
 - A la pression initiale de gisement (P_{gi}) : 1,46 m³/stm³

La viscosité (μ_o) :

A la pression de bulle : 0,245 cpo

A la pression de gisement initiale : 0,337 cpo

La compressibilité à la pression de bulle :

- La densité (à 10°C) : 1,22 g/cm³
- La compressibilité : 0,2494 (1/Kg/cm²)
- La viscosité (à 10°C) : 0,760 cpo
- La pression de saturation (à 10°C) : 148 Kg/cm²
- F.V.F (à 15,6°C) : 1,041 m³/stm³
- A la pression atmosphérique :
- La densité (à 20°C) : 1,264 g/cm³
- La résistivité (à 25°C) : 0,061 ohms m²/m
- La viscosité (à 15.6°C) : 0,370 cp. [9]

I.9 Les problèmes et les remèdes d'exploitation:

Après des années d'exploitation, les problèmes liés à la production commencent à apparaître.
.[5]

I.9.1 Les problèmes:

La diminution de la pression du gisement qui est un phénomène naturel pour les gisements d'hydraulique.

- Les venues d'eau surtout les bancs aux (Guellala).
- Colmatage des abords des puits par la boue utilisé durant de forage du réservoir.
- Le bouchage des perforations par la décantation des particules solides entraînées par le fluide produit.

I.9.2 Les remèdes :

- La mise en service de l'injection d'eau pour le maintien de la pression de gisement.
- Les déviations (Side Track) pour éviter de produire les bancs envahis par l'eau.
- Les opérations d'acidification pour la stimulation de réservoir.
- Les opérations de fracturation (Skin by pass).
- Le dessalage au fond en continu pour les puits fortement salés.
- Le travail au câble pour lutter contre les dépôts.

REFERENCES

- [1] BOUDOUDA, K. Document Sonatrach, Service Géologie.1999.
- [2] HAFSI F,(2015)« étude géologique et pétro physique du réservoir série inférieure de haoud berkaoui (Ouargla), sud– est algérien » mémoire de magister, Faculté des Hydrocarbures, des Energies Renouvelables, des Sciences de la Terre et de l’Univers, Département des Sciences de la terre et de l’Univers .
- [3] BENSACIA , AIMENE C.,(2016) « Contribution à l’étude de caractéristiques géologiques et pétrolières du réservoir TAG de la région de haoud berkaoui (cas du champ de berkaoui et benkahla sud) », mémoire de fin d’étude, Université de KADI MERBAH, OUERGLA.
- [4] BENYOUNES, K. Rapport d’interprétation sismique du champ de Haoud Berkaoui
- [5] COSSE, R."Le gisement, Technique d’exploitation pétrolière ", Paris.1988.
- [6] TALBI F., OUASSA L., (2014)., « Estimation de réserve de trias argilo-gréseux (série inférieure) Gisement Haoud Berkaoui Bassin d’Oued Mya », mémoire de Master, Université de KADI MERBAH, OUERGLA.
- [7] MEBROUKI A., MEZZAR S.et OULD HABIBOULLAH M., (2013).« Étude et optimisation de gaz lift effectué dans les puits pétrolière du champ de Haoud Berkaoui », mémoire de fin d’étude, Université de KADI MERBAH. OUERGLA.
- [8] AMZAL .B. (2009).,«Analyse Géologique et Pétrophysique de la Zone Sud-Sud-est du Champ de Haoud Berkaoui», mémoire d’Ingénieur en géosciences. Boumerdes.
- [9] BOURDAROT G., (1964)., « Rapports journaliers de géologie et de forage de la région de Haoud Berkaoui »

Chapitre II
Généralités sur les
nanoparticules et NiO@Ni

II .1. Nanoparticules

II .1.1 Généralités

Les nanotechnologies sont l'objet d'un intérêt considérable ces dernières années. Définie par Ferrari comme étant la science impliquant la manipulation de la matière fabriquée par l'homme à l'échelle nanométrique, les nanoparticules (NPs) possèdent au moins une dimension comprise entre 10 et 100 nm. Les NPs possèdent des propriétés qui résultent du fait de leur très petite dimension qui se situe entre les atomes et les molécules. La taille nanométrique de ces particules leur confère une grande aire de surface car la majorité des atomes les composants se retrouvent à leur surface.

Ainsi, plus grande est l'aire de surface, plus grand sera le nombre d'atomes se trouvant au pourtour des NPs, leur allouant des propriétés réactives prééminentes par rapport à leurs homologues micrométriques. De plus, de nombreuses autres propriétés comme la chimie de surface, la biodégradabilité, le nombre, la forme, la solubilité, la conductivité, la charge de surface, les composants chimiques, la présence d'une couche externe protectrice, leur confèrent des propriétés particulières telles que d'échapper au système immunitaire et la possibilité de traverser la barrière hémato-encéphalique.[1]

II .1.2 Définition :

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 10 nm et 100 nm.

Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à 60 m²/cm³.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 10 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.[1]

II.1.3 Classes de nanoparticules :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **Les nano-objets:** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 10 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories .
- **Les nanoparticules** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium, etc .
- **Les nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure (nanotubes de carbone, nanofibres de polyester, nanotubes de bore, etc.). Ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 10 et quelques dizaines de nm et de longueur comprise entre 500 et 10 000 nm
- **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc.). Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel.
- **Les matériaux nanostructurés** qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructurés, il est possible de distinguer plusieurs familles parmi lesquelles : - Les agrégats et agglomérats de nano-objets : Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm. - Les nanocomposites : Ces matériaux sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanoobjets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.

Les matériaux nanoporeux : Ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.

Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés «**nanomatériaux manufacturés**».

Parmi ces nanomatériaux manufacturés, certains sont produits depuis déjà de nombreuses années dans des tonnages importants tels que le dioxyde de titane, le noir de carbone, l'alumine, le carbonate de calcium ou la silice amorphe. D'autres plus récents sont fabriqués dans des quantités moindres tels que les nanotubes de carbone, les quantum dots ou les dendrimères.

Il existe également des nanomatériaux produits par l'homme de façon non intentionnelle, appelés parfois particules ultra-fines, issus de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les fumées de soudage ou de projection thermique, les émissions de moteurs à combustion, etc.

Enfin, des particules ultra-fines naturelles sont présentes dans notre environnement, à l'image des fumées volcaniques ou des virus.[22]

II.1.4 Application des nanoparticules:

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Les nanomatériaux permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique.[1]

Tableau II.1 : *Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité [1].*

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et vêtements antibactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments auto-nettoyants et anti-pollutions, vitrages auto-nettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Électronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et vêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments auto-nettoyants et anti-pollutions, vitrages auto-nettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...

II.2 Les techniques de synthèse des nanomatériaux:

De nombreuses techniques différentes sont employées pour synthétiser des nanomatériaux, chacune d'entre elles présentant ses propres avantages et inconvénients. Le choix de la technique appropriée dépend de plusieurs facteurs .[12]

- La technique sol-gel
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- Le dépôt par pulvérisation (PVD)
- La synthèse par microémulsion (MCG)
- L'électrofilage

III.3 La technique Sol – Gel :

II .3.1 Introduction :

La technique sol-gel est une approche unique de fabrication de matériaux qui nous permet de créer une large gamme de matériaux, allant des verres et céramiques aux composés hybrides organo-minéraux, en utilisant des composés liquides comme précurseurs. Cette technique se distingue par sa capacité à produire des couches minces constituées d'accumulations de nanoparticules d'oxydes métalliques.

La technique sol-gel offre un contrôle précis de la composition chimique des matériaux synthétisés, même ceux à formules complexes, garantissant ainsi un niveau de pureté optimal. Cette caractéristique constitue un atout majeur de cette technique par rapport aux autres méthodes.

La technique sol-gel offre la possibilité de produire une large gamme d'oxydes métalliques sous différentes formes, notamment des monolithes, des films minces, des fibres et des poudres. Cette grande flexibilité de forme explique l'attrait de cette technique dans divers domaines technologiques [2-8].

II.3.2 Principes physico-chimiques :

La technique sol-gel s'apparente à un processus de polymérisation en chimie organique, où des précurseurs moléculaires en solution aboutissent à un réseau d'oxyde métallique via des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette transformation passe par des étapes intermédiaires, allant d'une solution (sol) à un gel solide, d'où le nom "sol-gel". Ces réactions se déroulent généralement à température ambiante ou modérée.

Terminologie fondamentale en chimie sol-gel :

- **Sol:** Dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) dans un liquide. Ces colloïdes, animés d'un mouvement brownien permanent, sont maintenus en suspension et interagissent principalement par des forces de Van der Waals et électrostatiques.
- **Gel:** Réseau tridimensionnel interconnecté emprisonnant le solvant dans ses pores. On distingue les "gels colloïdaux", dont la structure est constituée de particules colloïdales, et les "gels polymériques", formés à partir de macromolécules[9].

II.3.3 Les précurseurs :

Dans le monde de la chimie, la technique sol-gel est un voyage fascinant à travers le monde des molécules. Cette technique se concentre sur des composés étonnants appelés "alcoxydes métalliques", qui se distinguent par leur structure chimique unique représentée par la formule générale $M(OR)_n$. Où M représente un métal de valence n et R un groupe alkyle organique de formule $(-C_nH_{2n+1})$. [10]

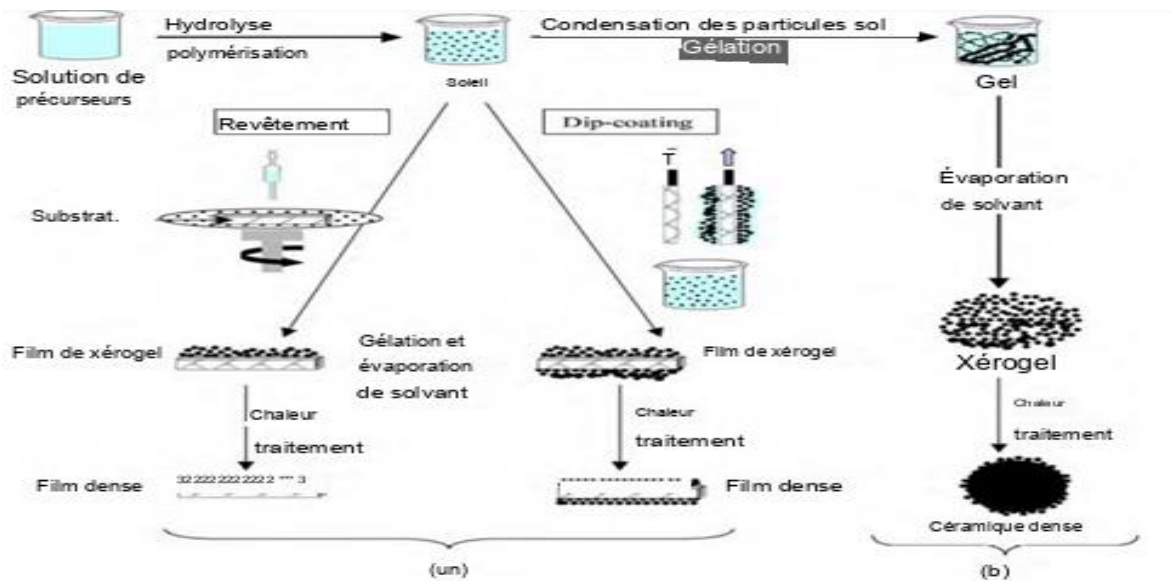


Figure II.1: les gels colloïdaux et les gels polymériques

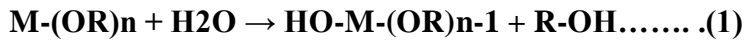
II.3.4 Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel :

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes:

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes. Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction. [11-13]

II.3.4.1 L'hydrolyse :

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

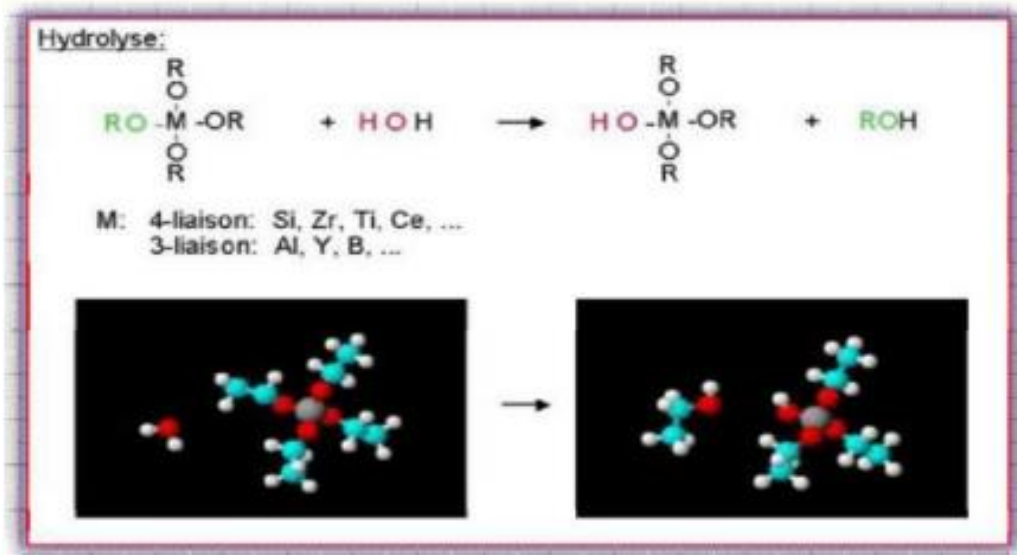


Figure II.2: processus d'hydrolyse

III.3.4.2 La polycondensation :3

Les groupements (HO-M (-OR)_{n-1}) générés au cours de l'hydrolyse réagissent soit entre eux en donnant une molécule d'eau (réaction 2), soit avec une molécule de l'alcoxyde M(-OR) en donnant une molécule d'alcool (réaction 1) entraînant ainsi la création des ponts M-O-M ou chaque atome d'oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Ceci conduit à la formation d'un gel dont la viscosité augmente au cours du temps, ce gel contient des solvants et des précurseurs qui n'ont pas encore réagit[21].

Ce processus est régi par les réactions suivantes à température ambiante :

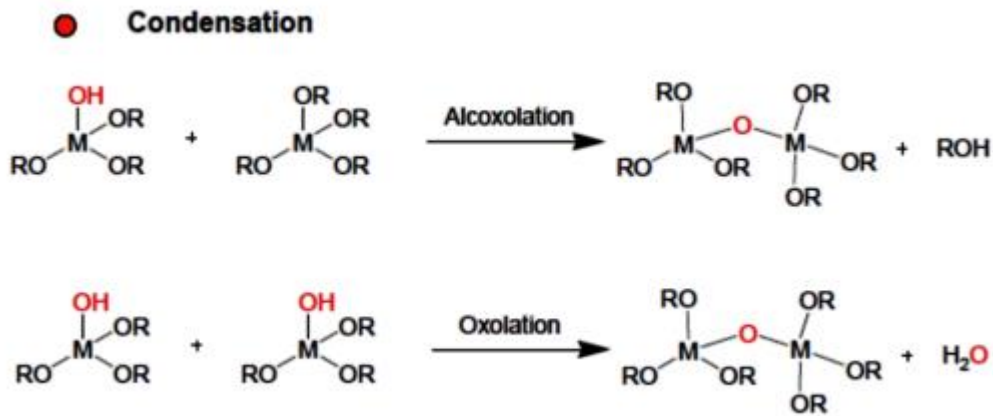


Figure II.3: processus de condensation

II.3.5 La transition sol-gel :

La polymérisation, dans le contexte de l'hydrolyse et de la condensation des alcoxydes métalliques, désigne la réaction entre les groupes (HO-M (-OR)_{n-1}) pour former des chaînes polymères. Au fil du temps, la taille de ces chaînes polymères augmente, conduisant à la formation d'amas polymériques. Ces amas continuent de croître jusqu'à remplir tout le volume du récipient. À ce stade, la viscosité du milieu atteint une valeur infinie, ce phénomène étant connu sous le nom de "point de transition sol-gel". Après le point de transition sol-gel, les grands amas de polymères continuent de croître et d'incorporer des groupes polymères plus petits. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que toutes les liaisons chimiques disponibles soient utilisées, aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel interconnecté appelé "gel". Le gel se caractérise par une grande solidité et une viscosité élevée. [14].

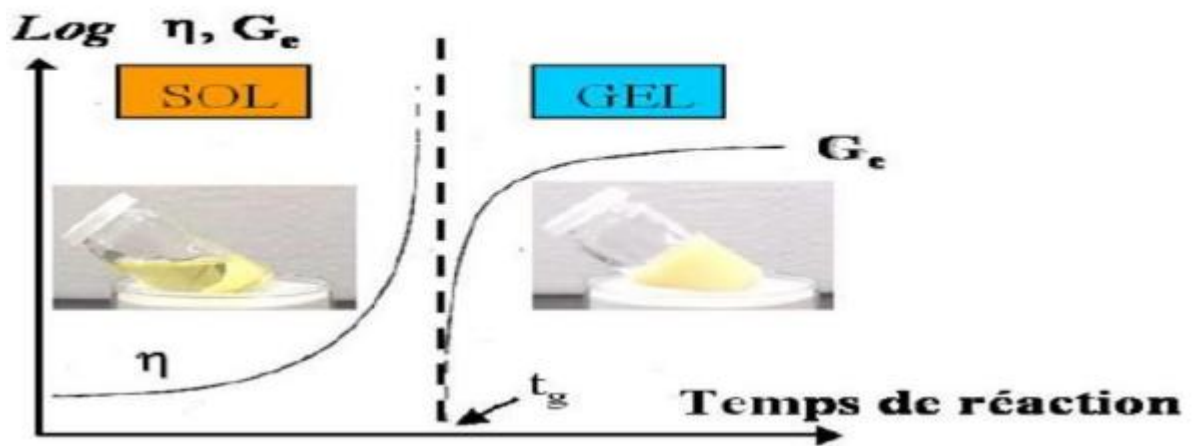


Figure II.4: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel. Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

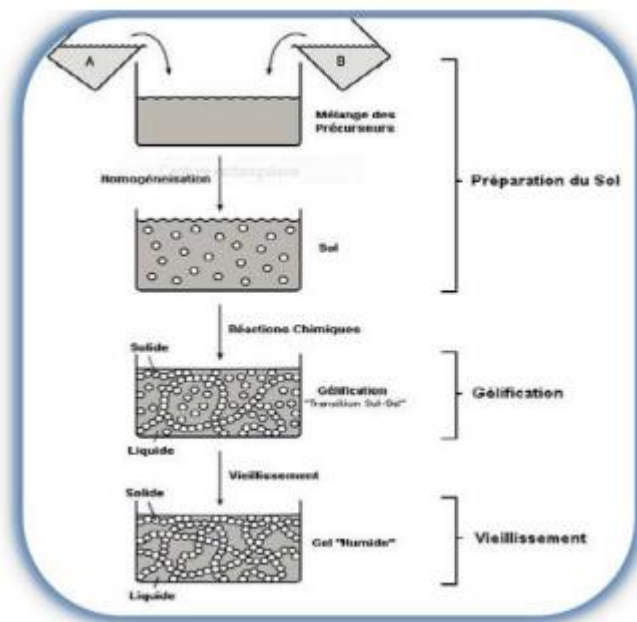


Figure II.5: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.

II.3.6 Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Les propriétés finales et le comportement du gel sont définis par la combinaison des réactions d'hydrolyse et de condensation subies par le précurseur métallique. La cinétique relative de ces réactions joue un rôle crucial dans la croissance des "amas" polymères qui constituent la base du réseau tridimensionnel du gel.[15-16].

II.3.6.1 La température :

La température est le premier paramètre à prendre en compte, car elle joue un rôle crucial dans toute réaction chimique.

Dans le contexte de la préparation de gels, la température affecte la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation, dès la phase de préparation de la solution jusqu'au stockage.

II.3.6.2 Le choix de précurseur et de sa concentration :

Le choix du solvant dépend de la réactivité de l'alcoxye et du type d'échantillon que l'on souhaite élaborer.

La concentration de l'alcoxye dans le sol est particulièrement importante lors de la condensation. En effet, plus la concentration est faible, plus les molécules susceptibles de se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui ralentit les réactions.[18]

II.3.6.3 Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

II.3.6.4 Le PH du sol (choix du catalyseur) :

Étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation)

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.[20]

II.3.7 Traitement Thermique ; séchage ; recuit :

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de matériaux de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles [17].

Le séchage est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Le séchage s'effectue à basse température.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- ✓ Le gel peut être séché dans des conditions douces. Il durcit en se compactant : c'est un **xérogel** (formation des verres et céramiques denses).
- ✓ Le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques (vitesse d'évaporation importante et constante) pour former un gel très peu compact : c'est un **aérogel**.
- ✓ Lorsque l'on n'en est encore qu'à l'étape du sol, il est possible de répandre le sol sur une surface pour former des films de xérogels en couches minces (par exemples les techniques de spin-coating ou dip-coating) .

Le recuit ou traitement thermique, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales : l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupements organiques de type Alkyles (-OR-)) et la cristallisation et densification du matériau. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 700 °C [17].

II.3.8. Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres), où Les principales techniques de dépôt : spin-coating et dip-coating permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée.

II.3.8.1 Spin-Coating ou centrifugation :

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm² mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases (figure II.6):

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.[19].

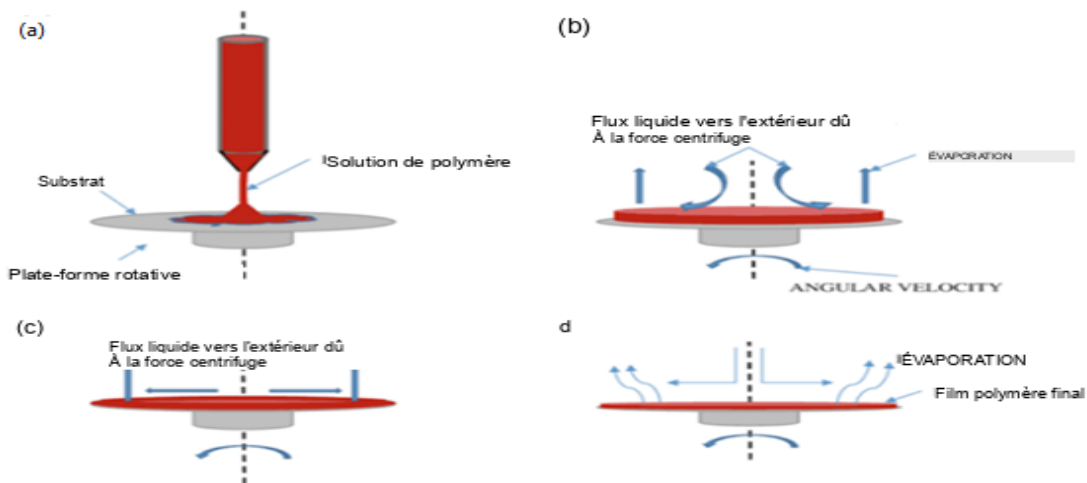


Figure II.6: Schéma illustratif du dépôt par spin coating

II.3.8.2 dépôt par dip -coating ou trempage tirage :

Cette technique est convenable pour les dépôts réalisés sur des substrats présentant une symétrie de translation. Le principe consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. les trois étapes de cette technique: Le trempage, le tirage et l'évaporation du solvant sont présentées dans la figure (II.7) .

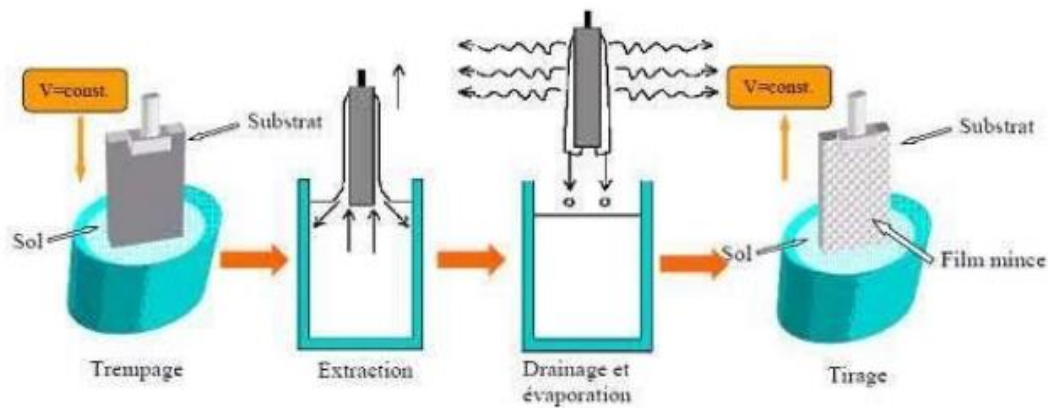


Figure II.7: Schéma illustratif du dépôt par dip coating

II.3.9 Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

- ✓ Faible température : Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux sur des supports sensibles à la chaleur.
- ✓ mise en oeuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées
- ✓ des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

Les limites du procédé sol-gel

- ✓ Un coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✓ Une maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- ✓ Une manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ une faible épaisseur des couches.

II.3.10 .Applications

En termes d'applications, les produits obtenus par sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique ; des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales (dentaires). Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

II.4 l'oxyde NiO :

II.4.1 Définition l'oxyde de nickel (NiO) :

L'oxyde de nickel connu sous le nom de bunsénite (Taucet al., 1974).c'est un oxyde très acide amélioré à doux. Il se présente sous forme d'une poudre grise verdâtre suivant le mode de préparation, plus ou moins dense et plus moins noire. L'oxyde de nickel de type granuleux (oxyde de nickel vert), appelé aussi protoxyde de nickel (Avendano et al., 2006) L'oxyde de nickel est un matériau de transition métallique et anti fer magnétique, bien étudié qui se constitue des électrodes positives cellules, applications antibactériennes. L'oxyde de nickel présente une sous structure (cubique corps centré, pérovskite, cubique face centré), thermodynamique stabilité, excellente stabilité chimique, le NiO est un matériau anodique et potentiel positive. Ils sont utilisés dans le dispositif électrochromique, la céramique colorante, les piles et des catalyseurs de réaction chimique [15].

II.4.2 Préparation de NiO:

L'oxyde de nickel NiO peut être préparé par plusieurs méthodes :

- ❖ La méthode la plus simple et la plus réussie de préparation est par pyrolyse d'un alliage des composés de nickel (II) tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, ce qui donne une poudre vert clair.
- ❖ La Synthèse de NiO Par chauffage de nickel au-dessus de 400 ° C, la poudre de nickel réagit avec l'oxygène pour donner de NiO.

- ❖ Dans certains procédés industriels, l'oxyde de nickel est réalisé par chauffage d'un mélange de poudre de nickel et de l'eau à 1000 ° C, la vitesse de cette réaction peut être augmentée par l'ajout de NiO.
- ❖ La Synthèse de l'oxyde de nickel par chauffage le métal (Ni) aux présences de l'oxygène peut produire une poudre gris/noire qui indique la non-stoechiométrie)[16].

II.4.3 Applications d'oxydes de nickel :

Les couches semi-conductrices et transparentes d'oxyde de nickel ont été notamment également utilisées dans d'autres domaines à savoir:

- Couche absorbante pour le thermique solaire (**Varkey et fort, 1993**)
- Oxyde à large bande interdite (**kunz, 1981**)
- Détecteur de gaz (**Adler et Feinleib, 1970**)
- La photo électrolyse (**Gover et Hode, 1994**)
- Composants électrochromique (**klug et Alexender, 1974**)
- Electrode positive dans les batteries (**chen et al., 2006**)

II.4.4 Les nanoparticules d'oxyde de nickel (Les NPs-NiO) :

II.4.4.1 Définition :

On appelle nanoparticules des particules de matière de quelques millièmes de millimètre (Figure II.8). Les nanoparticules sont des particules ultra-fines (PUF) dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nanomètres (milliardième de mètre). Cette taille leur permet d'interagir facilement avec les composants biologiques. La définition par l'échelle siffut cependant pas à décrire tous les aspects des nanoparticules

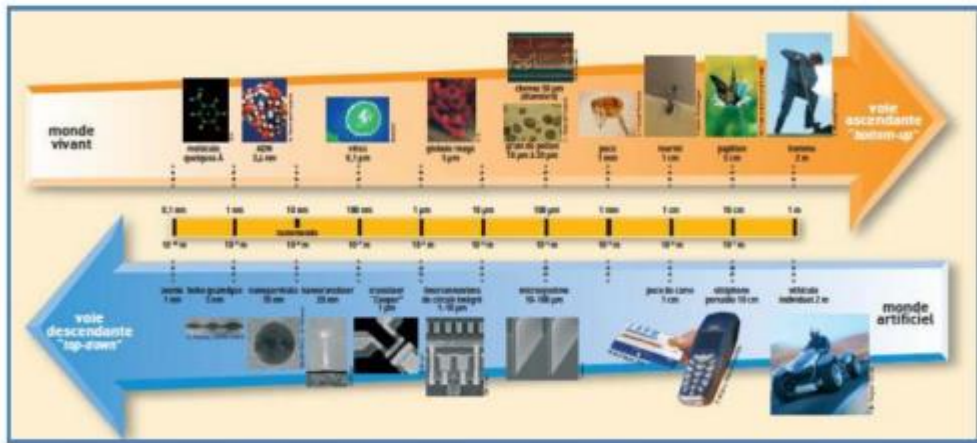


Figure II.8: Positionnement de la taille des nanoparticules sur l'échelle du vivant et des matériaux

II.4.4.2 Les Types :

On distingue trois types de nanoparticules en fonction de leur provenance :

- Les nanoparticules d'origine naturelle résultant essentiellement des phénomènes d'énucléation et de condensation des gaz et vapeurs dans l'atmosphère (feux de forêt, lave de volcan).
- Les nanoparticules d'origine anthropogénique non-intentionnelle issues des procédés chauds tels que le soudage ou encore de la combustion des moteurs.
- Les nanoparticules d'origine anthropogénique intentionnelle ou nanoparticules manufacturées.

II.4.4.3 Utilisation :

Le NPs-NiO est largement utilisé dans diverses applications telles que les catalyseurs, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les batteries au lithium, les RRAM en informatique, les capteurs électrochimiques et les biosenseurs .

L'utilisation variée des NPs de NiO multipliant les risques de contact aux animaux voire l'être humain.

II.4.4.3 Les nanoparticules d'oxyde de nickel :

L'étude de la toxicité de NPs-NiO en utilisant plusieurs types de lignées cellulaires a fait l'objet de nombreuses publications. Les effets observés sont divers : (i) la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO) dans les cellules est toujours rapportée. Dans la cellule, les ERO sont naturellement fabriquées lors des processus métaboliques, cependant leur présence en quantités anormalement élevées peut entraîner des dommages parfois irréversibles . Les NPs sont capables d'induire une peroxydation des membranes phospholipidiques. (iii) La présence de NPs dans les cellules peut pareillement causer des dommages de l'ADN en altérant les fonctions cellulaires . La mort cellulaire, des ralentissements de prolifération et également des modifications dans les cycles cellulaires sont aussi des conséquences rapportées .

II.5 Applications des oxydes métalliques:

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en micro électronique ,industrie photovoltaïque ,capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie Dans cette dernière , les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes .Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisées comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes. Lorsqu'ils sont obtenus sous

forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux sont constitués de nanoobjets qui peuvent se présenter sous différentes configurations: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structuraux [21].

Références

- [1] Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.
- [2] R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, R. Thangavel. Mater Chem Phys 145 (2014) 237
- [3] D. Yun, H. Ra, J. Kim, S. Jeon, S. Park, M. Seol, S. Lee, Applied Surface Science 550 (2021) 149273
- [4] C. Abeda, C. Bouzidi, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Ferid. Appl. Surf. Sci. 349 (2015) 855
- [5] W. Chebil, M.A. Boukadhaba, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lusson, C. Vilar, V. Sallet, Physica B: Condensed Matter, 505 (2017) 9-16
- [6] Trilok K. Pathak, Jeevitesh K. Rajput, Vinod Kumar, L.P. Purohit, H.C. Swart, R.E. Kroon, Journal of Colloid and Interface Science Volume 487 (2017) 378-387
- [7] Y. Jiang, W. Wang, C. Jing, C. Cao, J. Chu. Sol-gel synthesis. Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 1301
- [8] Lu-E Shi, Zhen-Hua Li, Wei Zheng, Yi-Fan Zhao, Yong-Fang Jin, Zhen-Xing Tang: a review, Food Additives
- [9] C. Viazzi, thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier (2007).
- [10] U. Claude, B. Lyon, and M. R. Grousson, pp.(2003) 1-163
- [11] Brinker C.J., Sherrer G.W., Academic Press, San Diego, (1989).
- [12] Livage J., Barboux P., Navabi M., Judeinstein P., *Solid State Ionics*, 135 (1989) 131.
- [13] H. Cattet, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, (1997).
- [14] B. Hannane, mémoire de magister, université de constantine (2007).
- [15] *Cahier technologique sol-gel* : www.certech.be
- [16] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel : <https://rescoll.fr/wp>
- [17] A. MAHROUG, thèse de doctorat, université de constantine (2015).
- [18] K. TAWOUS, thèse de magister, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, Université Ferhat Abbas-SETIF, 2007.
- [19] S. Semmari, diplôme de magister, L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain (SnO₂) déposées par spray ultrasonique, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [20] Zhenguojia, Zhenjie He, Yongliang Song, Kun Liu, ZhiZhen Ye, J. Cryst. Growth 259 (2003) 282-285.

[21] S. Mehadjebi, La synthèse des nano poudres de CuO avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO_4 et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques, diplôme de Magister, Université Mentouri-Constantine, 2015.

[22] D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp.5-6.

Chapitre III

Méthodes de synthèse de nanomatériaux et outils

Introduction:

Dans cette salle, nous disposons de différentes méthodes de préparation des nanomatériaux. Ces méthodes permettent de confirmer la présence de ces nanomatériaux et de déterminer les propriétés qui indiquent la queue.

Pour cette raison, nous disposons de différentes techniques d'analyse, notamment la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie d'émission de rayons X et la spectroscopie infrarouge.

III .1 Protocole expérimental :**III .1.1 matériaux et instruments utilisés :****❖ Matériaux**

- Eau distillée .
- Hydroxyde de sodium (Formule : NaOH , Masse molaire : 39,9971 g/mol) .
- Nitrate de nickel hexahydraté (Formule : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Masse molaire:290.7949 g/mol) .

❖ Instruments

- Balance sensible .
- Étuve de séchage .
- Four de calcination .
- Diffractomètre à rayons X (DRX) .
- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .
- Spectromètre UV-visible .

III .1.2 Procédé de preparation

Placer 0,1 mole de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et placer dans un erlenmeyer gradué et ajouter 100 ml d'eau distillée. Remuer continuellement jusqu'à dissolution complète du sel , dissoudre soigneusement les 2 mole de NaOH dans la solution de nitrate de nickel hexahydraté ,Ajouter de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un volume final de 1 litre .

Placer la solution sur une plaque chauffante à 75°C et maintenir cette température pendant 2 heures en remuant constamment pour favoriser un chauffage homogène.



Figure III.1 : *Processus d'agitation et chauffage*

Une fois le chauffage terminé et la solution refroidie, on la filtre à l'aide d'un papier filtre. Ce processus permet de séparer le précipité solide de la solution liquide.

Le précipité recueilli sur le filtre est ensuite lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les traces de la solution mère.

Le précipité filtré est ensuite transféré dans des tubes à centrifuger, les tubes sont placés dans une centrifugeuse et la machine est mise en marche à une vitesse de 3000 tours par minute (rpm) pendant sept minutes, la force centrifuge générée par la rotation permet de sédimenter le précipité au fond des tubes, laissant le surnageant clair au-dessus.

Une fois la centrifugation terminée, le surnageant clair est soigneusement décanté. Le précipité solide est ensuite récupéré au fond des tubes à centrifuger.

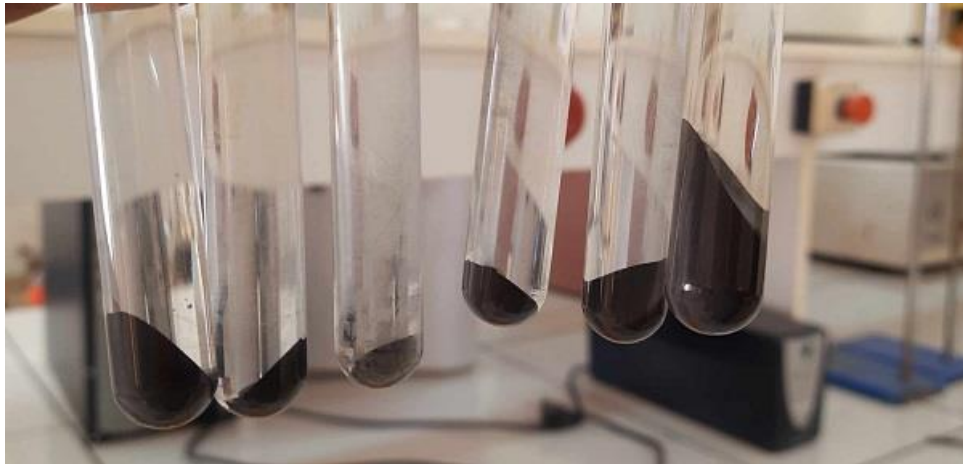


Figure III.2 : *Le composé obtenu après centrifugation.*

Après centrifugation, le composé est transféré avec précaution dans un four de séchage préchauffé à $T=70\text{ C}^\circ$. le composé est laissé dans le four pendant 24 heures complètes pour garantir un séchage complet et exhaustif.

Cette opération vise à éliminer le liquide de la matière, ce qui conduit à l'obtention d'un solide aux propriétés différentes de la matière d'origine.

Après séchage, le composé est placé dans un four à calciner préchauffé à 500 C° pendant 3 h. La calcination est un processus de conversion chimique dans lequel une matière est transformée en une autre en la chauffant à une température élevée. Dans ce cas, chauffer le composé à 500 degrés Celsius devrait entraîner des réactions chimiques qui modifient sa composition et sa structure.

Après avoir soigneusement accompli toutes les étapes précédentes, nous avons obtenu un **Nanocomposite** NiO/Ni d'une masse de 19 g.

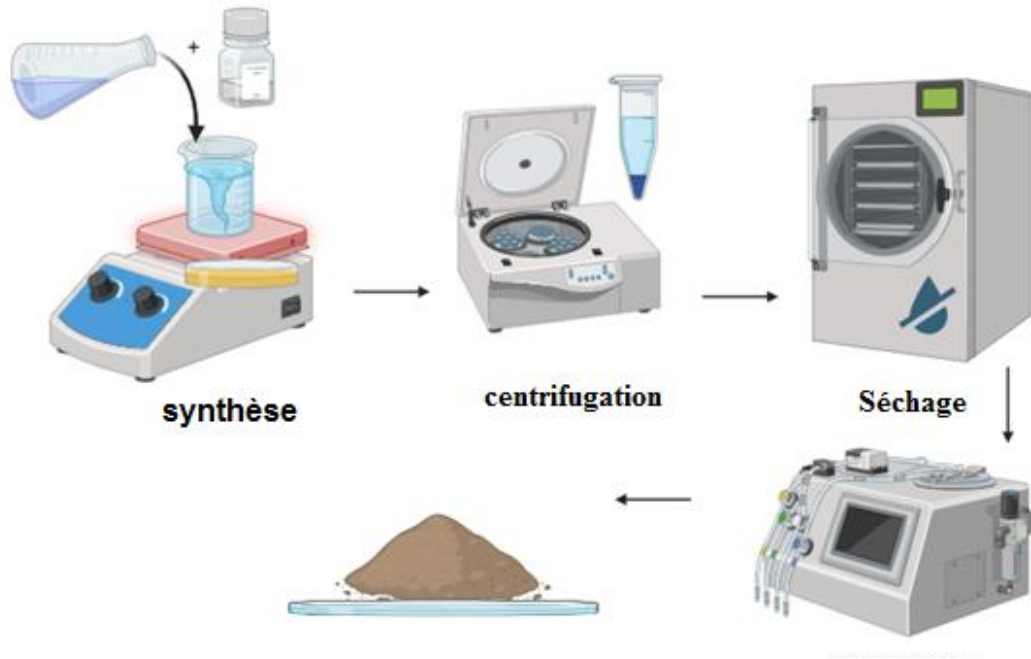


Figure III.3 :Schéma de synthèse de nanomatériau

III .2 Techniques de caractérisation des nanoparticules :

III .2.1 Diffractométrie de rayon X :

Il s'agit d'une des techniques les plus courantes pour la détermination complète de la structure atomique des matériaux cristallins par diffraction des rayons X. Elle permet de "scanner" l'empreinte digitale d'un matériau.

Cette technique est utilisée pour identifier et quantifier les phases des matériaux, ainsi que pour étudier leur cristallinité. Sa robustesse lui permet d'accomplir de nombreuses autres tâches [1]. L'équation de Debye-Scherrer, également parfois appelée équation de Scherrer, est un outil fondamental de la diffraction des rayons X (XRD) utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites (D) dans un matériau :

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

Où

D - La taille des cristallites des nanoparticules d'oxyde de cuivre,

λ - Représente la longueur d'onde de la source de rayons X 0.15406 nm utilisée en DRX,

β - La largeur totale à la moitié du pic de diffraction,

K - La constante de Scherrer avec une valeur de (0,9 à 1) et θ est l'angle de Bragg.



Figure III.4 : *Diffractométrie a rayon X*

III .2.2 Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-visible s'avère être un outil précieux pour caractériser les propriétés optiques des nanoparticules (NPs). En employant un spectrophotomètre à balayage tel que le Jasco-V-670 UV/vis sur une plage de longueurs d'ondes allant de 300 à 900 nm, cette technique permet d'obtenir des informations détaillées sur le comportement de ces matériaux à l'échelle nanométrique.

La méthode de l'enveloppe de Swanepoel, une approche analytique reconnue, offre un regard approfondi sur les propriétés optiques de l'échantillon analysé. Elle fournit des données précises sur la transmission et l'absorption de la lumière, permettant ainsi d'estimer le gap optique des NPs [2].

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre repose sur l'interaction entre la lumière émise et l'échantillon. Une partie du faisceau incident est absorbée ou transmise par les NPs. L'absorption de la lumière dans le domaine UV-visible par une substance entraîne des perturbations dans la structure électronique de ses atomes, ions ou molécules. En effet, l'énergie absorbée provoque le saut d'un ou plusieurs électrons d'un niveau d'énergie bas vers un niveau d'énergie plus élevé [3].

L'analyse par spectroscopie UV-visible fournit donc des informations précieuses sur la façon dont les NPs interagissent avec la lumière. Ces données sont essentielles pour comprendre

Le comportement de ces matériaux dans divers domaines, tels que la catalyse, l'optique et la biomédecine.



Figure III.5 : *la spectroscopie UV-vis*

III .2.3 Spectroscopie infrarouge FT-IR:

La spectroscopie infrarouge (IR) offre un regard unique sur la structure des molécules, fournissant une véritable "carte d'identité" riche en informations [4]. Cette technique puissante repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par l'échantillon analysé. En analysant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet de déterminer les groupes fonctionnels présents dans la matière [3].

La spectroscopie par transformée de Fourier (FTIR) offre une approche moins intuitive pour obtenir les mêmes informations. Au lieu d'utiliser un faisceau monochromatique, elle emploie un faisceau polychromatique contenant une large gamme de fréquences lumineuses. L'absorption de l'échantillon est mesurée pour chaque fréquence, puis le faisceau est modulé et l'absorption mesurée à nouveau. Ce processus est répété pour l'ensemble du spectre infrarouge.

Un ordinateur analyse ensuite ces données pour reconstituer l'absorption à chaque longueur d'onde. Le faisceau polychromatique est généré par une source à large bande, couvrant

l'ensemble du spectre infrarouge à analyser. La lumière traverse ensuite un interféromètre, composé de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants disposés selon une configuration spécifique. Un des miroirs est déplacé par un moteur, modifiant le trajet parcouru par la lumière.

Ce mouvement entraîne l'interférence périodique de chaque longueur d'onde, les bloquant ou les transmettant. Différentes longueurs d'onde sont modulées à des vitesses distinctes, conférant au faisceau sortant de l'interféromètre un spectre différent à chaque instant[4].



Figure III.6 : *la spectroscopie FT-IR*

III .3 Exploration de l'adsorption d'ions métalliques sur NiO@Ni NC :

Des investigations d'adsorption ont été menées pour explorer l'adsorption de 11 ions métalliques (à savoir, As, Be, Cd, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se et Zn) avec NiO@Ni NC . Pour garantir des effets d'ions contres constants, les ions métalliques ont été utilisés sous forme de nitrates.

Dans chaque expérience, 4 mg de NiO@Ni NC ont été mélangés avec 100 mL d'eau huileuse puis combinés ultérieurement avec des solutions contenant des concentrations variables des ions métalliques. Après un processus de sonication de 30 minutes, le mélange a été séparé à l'aide d'un aimant et la concentration des ions métalliques présents dans le surnageant a été déterminée par spectrométrie de masse à plasma couplée par induction (ICP-MS) à l'aide d'un instrument Model NexION 2000. L'analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel d'exploitation Syngetix intégré à l'appareil ICP. La quantification des

concentrations en ions métalliques en mg/L a été réalisée par analyse de régression linéaire basée sur les réponses des étalons. Les valeurs obtenues ont ensuite été ajustées à l'aide d'étalons internes. Dans les cas où une dilution a été appliquée, un logiciel approprié a été utilisé pour une nouvelle analyse des données, et les valeurs ont été multipliées par le facteur de dilution respectif pour garantir des résultats précis.

Références :

[1]. N. Ghellai, A. Benmansour , et NE. Sari , "Ellipsométrie spectroscopique", EDP Sciences, 51, pp. 22-27, 2011.

[2]. Mouet, T., Etude et caractérisation des structures MIS sur InP et des nanostructures à base de ZnO. 2011.

[3]. Fateh, M.M., Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel. 2017.

[4]. Zhour, K., Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel. 2014.

Chapitre IV

Caractérisation et résultats

Introduction:

Ce chapitre présente une étude approfondie des propriétés et des applications potentielles d'un matériau innovant, NiO/Ni, préparé par des techniques de synthèse avancées. Une caractérisation détaillée du composé NiO/Ni a été effectuée en utilisant une combinaison de techniques spectroscopiques puissantes, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-visible (UV-Vis) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats de ces analyses ont permis d'obtenir une compréhension approfondie de la structure cristalline, de la composition chimique et des propriétés optiques du matériau.

En plus de la caractérisation structurale et optique, ce chapitre explore également l'application prometteuse de NiO/Ni dans le domaine du traitement des eaux, en particulier pour l'élimination des métaux lourds des eaux pétrolières. Des expériences rigoureuses ont été menées pour évaluer l'efficacité du matériau NiO/Ni dans l'adsorption et l'élimination des contaminants métalliques présents dans les eaux pétrolières.

IV .1 Caractérisation du nanocomposite NiO@Ni :

IV .1.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La structure et la morphologie de l'échantillon pur de PVP et du nanocomposite NiO@Ni ont été analysées par diffraction des rayons X (XRD). L'analyse XRD a identifié des pics nets à des valeurs 2θ spécifiques de $37,32^\circ$, $43,36^\circ$, $62,99^\circ$ et $75,56^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques (111), (200), (220) et (311), respectivement.

Ces résultats indiquent que les nanoparticules de NiO possèdent une structure cristalline cubique. Elles se classent spécifiquement dans le groupe spatial Fm-3m (225), avec des paramètres de réseau

$a = b = c = 4,1700 \text{ \AA}$. Cette caractérisation cristallographique est validée par la carte JCPDS

n° 01-075-0197.

De plus, les diagrammes de diffraction des rayons X présentés à la figure 1 indiquent constamment la présence de pics à des valeurs 2θ de $44,48^\circ$, $51,83^\circ$ et $76,35^\circ$, correspondant aux plans cristallographiques (111), (200) et (220), respectivement. Ces résultats fournissent des preuves solides de la présence de nanoparticules de Ni au sein du nanocomposite NiO@Ni.

Les nanoparticules de Ni présentent une structure cristalline cubique, se classant spécifiquement dans le groupe spatial Fm-3m (225), avec des paramètres de réseau $a = b = c = 3,5250 \text{ \AA}$, comme le confirme la carte JCPDS n° (1849-070-01).

La spectroscopie à rayons X pour l'étude de la taille et de la composition des NPs l'analyse DRX sur diverses régions a confirmé la présence de cuivre et d'oxygène . La présence d'oxygène confirme que la nanoparticule de cuivre de taille synthétique est oxydée lors de l'exposition à l'air le recuit.

La taille de cristallite la plus faible des nanoparticules de cuivre synthétisés est calculée en utilisant l'équation de Debye-Scherrer, Les résultats étaient les suivants :

La taille moyenne des particules de NiO@Ni NPs est trouvée 28 nm .

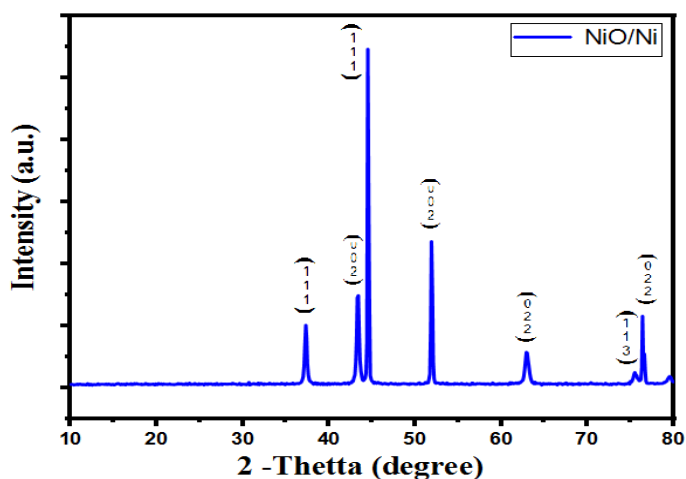


Figure IV.1 : Les spectres de DRX des NPs de NiO@Ni

IV .1. 2 Spectroscopie UV-Visible :

L'analyse UV-Vis mesure l'absorption de lumière par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Dans ce cas, le pic observé à 375 nm indique que les nanoparticules de nickel (Ni NPs) présentes dans l'échantillon absorbent fortement la lumière à cette longueur d'onde spécifique. Cette absorption est caractéristique des propriétés optiques des nanoparticules de nickel et peut être utilisée pour identifier et quantifier leur présence dans l'échantillon. La Figure 1 présente les résultats de cette analyse.

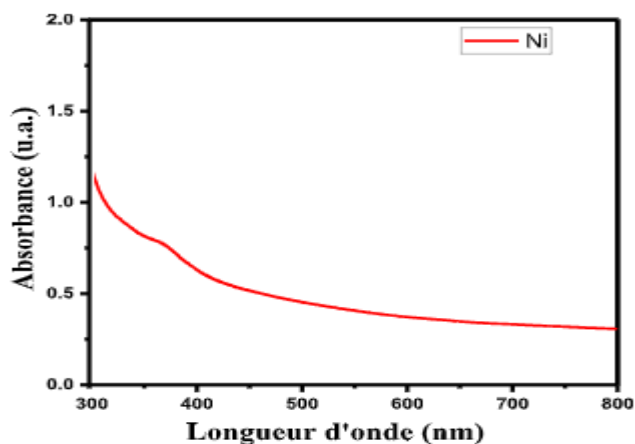


Figure IV.2 : Spectre d'absorption UV-Vis des nanoparticules synthétisées

IV .1.3 Spectroscopie infra-rouge FT-IR :

L'analyse FTIR a été réalisée pour étudier les groupes fonctionnels présents dans le NiO₂ synthétisé. Les principaux pics obtenus de l'analyse FTIR se trouvent à 3432, 2877, 1635, 991 et 472 cm⁻¹. La bande forte et large à 3432 cm⁻¹ correspond à l'étirement du groupe OH de l'alcool. De plus, le pic à 2877 cm⁻¹ est dû à l'étirement des liaisons C-H de l'alcane. Les pics trouvés à 1635 cm⁻¹ (C=C) et 991 cm⁻¹ (C=C) sont attribués à l'étirement et à la flexion de l'alcène, respectivement. Le pic à 472 cm⁻¹ correspond à l'étirement du Ni-O. La figure (IV.3) montre les résultats obtenus de cette analyse.

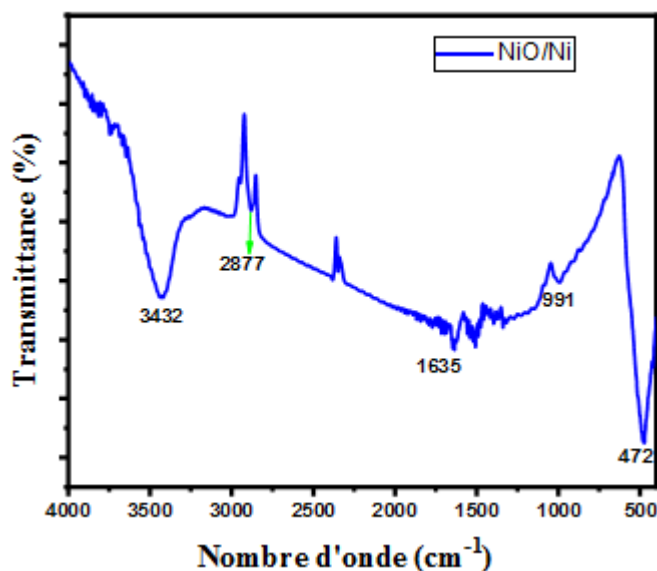


Figure IV.3 : Spectre FT-IR du NiO/Ni NPs synthétisé

IV .2 Traitement des eaux pétrolières par le nanocomposite NiO/Ni :

Les eaux pétrolières, parmi les eaux usées industrielles les plus polluantes, présentent des concentrations élevées en métaux lourds tels que le cadmium, le plomb, le chrome, le cuivre et le zinc. Cette étude vise à évaluer l'efficacité du nanocomposite NiO/Ni dans l'élimination des métaux lourds des eaux pétrolières. Un échantillon d'eau pétrolière a été prélevé du " **HAOUD – BERKAOUI**" et analysé pour déterminer les concentrations en métaux lourds avant et après traitement avec le nanocomposite NiO/Ni. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

❖ Avant traitement par (NiO/Ni)

TableauIV.1 : avant traitement par (NiO/Ni)

Sample Id	As 75	Be 9	Cd 111	Cr 52	Mn 55	Mo 98	Ni 60	Pb 208	Sb 121	Se 82	Zn 66
sortie hbk (mg/L)	2.536	0.125	0.4265	0.423	84.265	0.321	0.985	2.031	3.021	1.021	201.325

❖ Après traitement par (NiO/Ni)

TableauIV 2. Après traitement par (NiO/Ni)

Sample Id	As 75	Be 9	Cd 111	Cr 52	Mn 55	Mo 98	Ni 60	Pb 208	Sb 121	Se 82	Zn 66
échantillon 1 (ug/L)	1.25	<LD	0.635	<LD	92.325	<LD	0.845	3.215	<LD	<LD	100.254

Après 30 min de traitement sous agitation, il apparait que le nanocomposite est la plus active dans l'élimination des métaux lourds surtout l'arsenic (de 2.536mg/Là 1.25/ug/L), le plomb (de 2.031mg/Là 3.215ug/L) et L'antimoine(de 3.021mg/L à <LDug/L).on remarque le nanocompositeNiO/Niest plus actif dans l'élimination des métaux lourds.

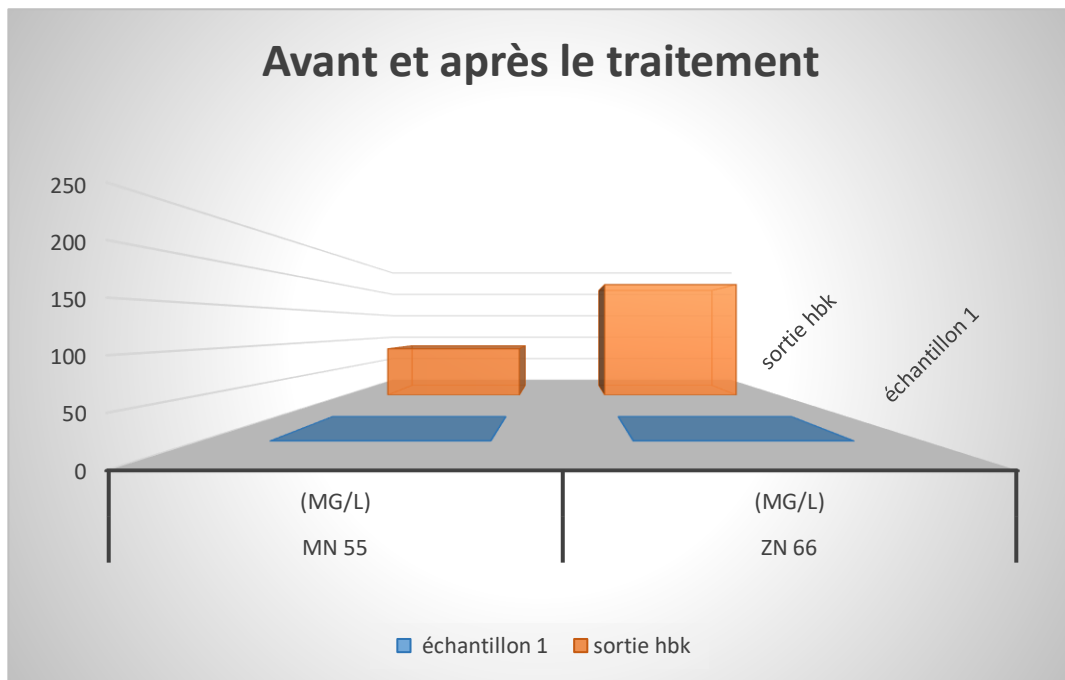
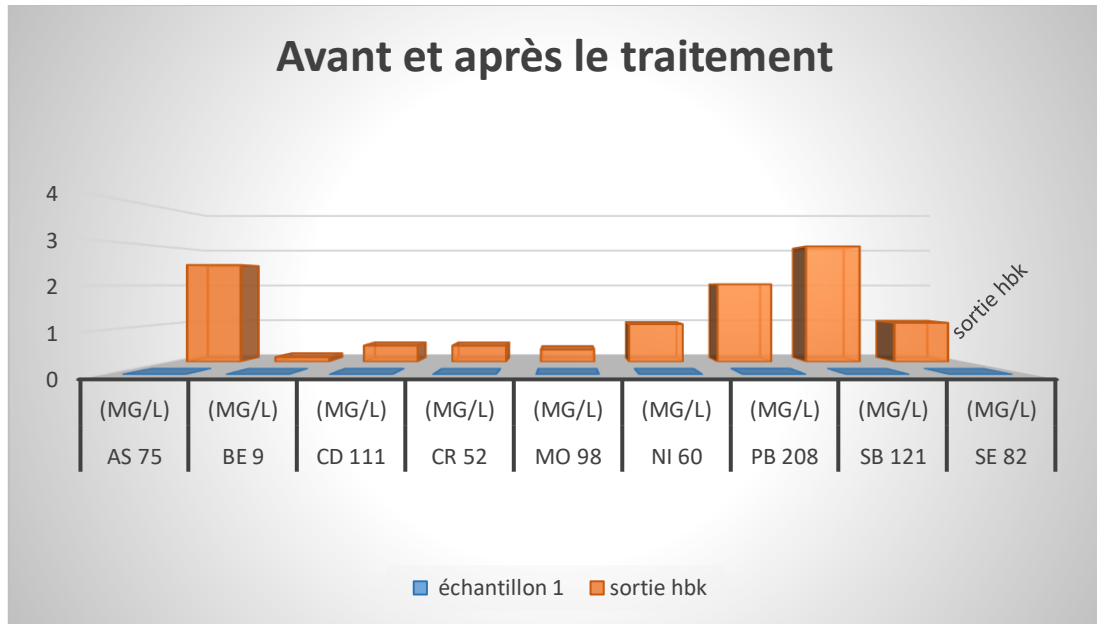


Figure IV.4 : Pourcentages de métaux lourds avant et après traitement par NiO@Ni

Tableau IV.3: Taux d'absorption des métaux lourds après traitement par (NiO/Ni)

Les métaux	AS	Be	Cd	Cr	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
Taux d'absorption %	99.948	99.999	99.851	99.999	99.89	99.999	99.914	99.841	99.999	99.999	99.95

Chapitre IV Caractérisation et résultats

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit, en plus, être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **Figure IV.5**, fait intervenir les étapes suivantes :

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

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

3ème étape : la diffusion de l'adsorbé à l'intérieur de la particule de Nanocomposite sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbé peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit 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 : l'adsorption (fixation).

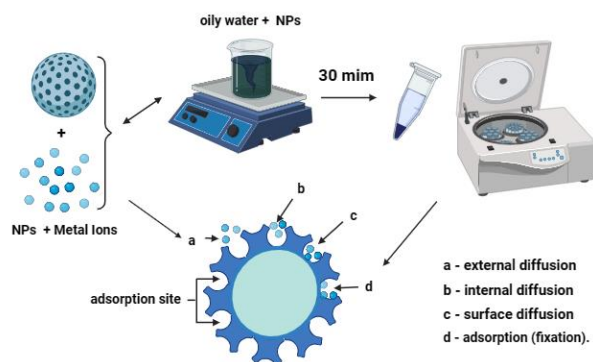


Figure IV.5 : Mécanisme du transfert d'un adsorbé vers le site d'adsorption au sein d'un grain

IV .3 conclusion :

Le composé NiO/Ni se présente comme une solution prometteuse pour l'épuration efficace et sûre des eaux pétrolières contaminées par des composés lourds. Ce matériau innovant se distingue par sa facilité de régénération et sa remarquable efficacité d'élimination, faisant de lui un choix durable et respectueux de l'environnement.

Conclusion Générale

Le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds est l'un des défis environnementaux les plus importants auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Ces métaux constituent une grave menace pour la santé humaine et les écosystèmes, ce qui rend urgent la recherche des solutions efficaces pour leur traitement.

Dans ce travail, nous avons synthétisé un nouveau composé nanométrique appelé NiO@Ni en utilisant la technique sol-gel. Ce composé présente des propriétés uniques, notamment:

- Taille des particules : La taille moyenne des particules du composé était de 28 nanomètres, ce qui les rend très efficaces pour l'adsorption des métaux lourds.
- Composition chimique : L'analyse FTIR a montré des liaisons chimiques caractéristiques de la structure NiO@Ni, confirmant le succès du processus de synthèse.
- Capacité d'adsorption : Le nanomatériau NiO@Ni présentait une capacité d'adsorption élevée des métaux lourds, ce qui en fait un candidat idéal pour le traitement des eaux polluées.

Nous avons appliqué le nanomatériau NiO@Ni au traitement d'un échantillon d'eau de pétrole du bassin de Berkine, qui contenait des niveaux élevés de métaux lourds. Les résultats ont montré une grande efficacité du composé dans l'élimination de ces métaux de l'eau, car leurs niveaux ont considérablement diminué après le traitement.

Cette étude a démontré l'efficacité et le potentiel prometteur du nanomatériau NiO@Ni dans le traitement des métaux lourds présents dans les eaux de pétrole. Cette méthode est innovante, et peu coûteuse, ce qui en fait une solution prometteuse au problème de la pollution de l'eau par les métaux lourds.