

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire :

**Préparation de nanofluide servant à la
conception de films de polysaccharides
enrichis en ZnO**

Présenté par :

- Derradji Manel
- Tayebi Lamisse

Encadré par :

M.Fettaka

ANNEES UNIVERSITAIRE
2019-2020

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. En second lieu, nous tenons à remercier notre promoteur **Mr.FETTAKA MOHAMED**, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail. Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs du département du génie des procédés qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nos sincères remerciements au membre du jury d'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner notre mémoire et évaluer notre travail.

Que tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, ont rendu possible la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicace

Je tiens à dédier ce mémoire , à ma mère et ma tante et mon père

krimo , la lumière de ma vie,

en témoignage et gratitude de leurs dévouements , de leurs soutiens durant mes années d'études, leurs sacrifices et leurs réconfort moral et surtout leur amour.

A mes sœurs raouen et asma et mes frères houcine et lahcene source de ma joie. A toute ma famille, mes amis pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

Tayebi lamisse

Dédicace

Je dédie ce modest travail à :

Mes chères parents...

Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et à mon père. Grace à vous que je suis la ; et grace a vous que je serai loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

Mes sœurs "Nour el imane" et "Aya" ; mes frères "Mohamed" et "Aymen" ; et la sœur qui n'est pas née de ma mère " Manel", pour leurs encouragements et leurs soutiens.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet, mon fiancé "Abderrahmane".

A ma binôme "Lamisse" et tous mes chers amies.

A toute ma famille, a tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Derradji

Manel

Sommaire

Résumé

Introduction générale..... 1

Partie 01 : Recherches bibliographiques

Chapitre 01 : Généralités sur les nanofluides

1.1- Les nanofluides.....3

➤ Domaine d'application des nanofluides.....4

1. Refroidissement des systèmes thermiques.....5

2. Refroidissement des systèmes électroniques.....5

3. Refroidissement des systèmes nucléaires.....5

4. Refroidissement des systèmes militaires.....5

5. La biomédecine.....5

6. Autres applications.....6

1.2- Préparation des nanofluides..... 6

1. Procédé en une étape.....6

2. Procédé en deux étapes.....6

3. Méthodes secondaire.....7

1.3- Intérêts d'oxyde de zinc.....8

1.4- Les principaux avantages d'oxyde de zinc.....10

1.5- Intérêts des nanoparticules d'oxyde de zinc.....11

Chapitre 02 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides.

2.1- Principales techniques de caractérisations des NF.....	14
1. Mesures de potentiel zéta.....	14
2. Mesures de turbidité.....	15
3. La densimétrie.....	16
4. La technique de mesure par diffusion de lumière.....	17
2.2- Principaux paramètres d'influence sur la stabilité des dispersions.....	18
a- Nature des nanoparticules.....	19
b- Nature du solvant.....	19
c- Effet de l'incorporation des sels inorganiques.....	20
d- Effet de l'incorporation des sels organiques.....	21
e- Effet de pH.....	22
f- Effet de dispersant (tensioactif ou polymère).....	23
g- Effet de l'ultrasonication.....	24

Chapitre 03 : Synthèse bibliographique des travaux antérieure

Partie 02 : Partie expérimental

Introduction.....	33
1. Matières premières utilisées.....	33
2. Méthodes de préparation des dispersions.....	35
• Préparation de milieu tampon.....	35
• Préparation de la dispersion de ZnO.....	35
3. L'utilisation de co-solvant organique dans le fluide de base.....	37
Résultats et discussion.....	38

Conclusion générale.....	39
Références bibliographiques.....	40

المخلص

في هذا العمل ، تم تشتيت جزيئات أكسيد الزنك (ZnO) النانوية في وسط مائي وفي وسط مختلط: هيدرو-كحول (ماء / ميثانول ، ماء / إيثانول) وهيدرو جليكوليك (ماء / جلسرين) في وجود خافض للتوتر السطحي الموجبة (CTAB) وغير الأيونية (Tweens 20 و 80). تم تصميم هذه المشتتات بهدف التطبيق في التحضير ، عن طريق العملية الرطبة ، للخیوط الرقيقة القائمة على عديد السكاريد .
من بين المشتتات التي تم اختبارها، أظهر Tween 20 ميلاً واعداً لتشتيت جزيئات ZnO.

Résumé

Dans ce travail, des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été dispersées en milieu aqueux et en milieux mixtes : hydro-alcoolique (eau/méthanol, eau/éthanol) et hydro-glycolique (eau/glycérol) en présence de tensioactifs cationique (CTAB) et non ioniques (Tweens 20 et 80). Ces dispersions ont été conçues dans une perspective d'application dans la préparation, par voie humide, de fils minces à base de polysaccharides.

Parmi les dispersants testés, le Tween 20 a montré une tendance plus prometteuse à la dispersion des particules ZnO.

Mots clés : Nanoparticules, oxyde de zinc, dispersions, nano fluide.

Abstract

In this work, zinc oxide (ZnO) nanoparticles were dispersed in aqueous media and in mixed media: hydro-alcoholic (water / methanol, water / ethanol) and hydro-glycolic (water / glycerol) in the presence of cationic (CTAB) and nonionic surfactants (Tweens 20 and 80). These dispersions have been designed with a view to application in the preparation, by the wet process, of thin polysaccharide-based threads.

Among the dispersants tested, Tween 20 showed a more promising tendency to disperse ZnO particles.

Liste des abréviations

NF : Nanofluides.

NP : Nanoparticule.

pH : Potentiel hydrogène.

TCS : Tri-sodium citrate.

AC : Acide citrique.

TA : Tensioactif.

SDBS : Dodécylbenzènesulfonate de sodium.

SDS : Dodécylsulfate de sodium.

CTAB : Bromure de cétrimonium.

T20 : Tween 20.

T80 : Tween 80.

PVP : Poly vinylpyrrolidone.

PEI : Point isoélectrique.

Pzc : Point zéro de charge.

UV : Ultraviolet.

US : ultrasonication.

DLS : Dynamic light scattering.

DRX : Diffractométrie de rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DLVO : Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek.

Liste des figures

Partie 01 : Partie théorique

Chapitre 1 :

Figure 1.1 : Echelle nanométrique.....	3
Figure 1.2 : Image des NF stable et instable.....	4
Figure 1.3 : Procédé de fabrication des NF à deux étapes.....	6
Figure 1.4 : Paramètres d'influence sur la préparation des NF.....	8
Figure 1.5 : Différentes architectures de nanoparticule ZnO synthétisées par Evaporation thermique de poudre solide.....	9
Figure 1.6 : Propriétés anti-UV des particules ZnO.....	12

Chapitre 2 :

Figure 2.1 : Les techniques de stabilisation des NF.....	13
Figure 2.2 : Dispositif optique de granulométrie SZ-100.....	14
Figure 2.3 : Représentation schématique de la notion du potentiel zéta.....	15
Figure 2.4 : Turbidimètre et schéma du principe de la turbidimétrie.....	16
Figure 2.5 : Densimètre.....	16
Figure 2.6 : la stabilisation électrostatique.....	17
Figure 2.7 : la stabilisation stérile.....	19
Figure 2.8 : Schéma de principe d'une DLS "classique".....	20
Figure 2.9 : Mécanisme de stabilisation des NP ZnO par les anions Pyrophosphates.....	20
Figure 2.10 : Effet de pH sur le potentiel zeta de nano suspensions CuO en milieu aqueux(en présence du PVP en tant que dispersant).....	22
Figure 2.11 : Effet du pH sur l'absorbance des suspensions CuO/eau avec PVP...23	
Figure 2.12 : Mécanisme de stabilisation des NP au sein de NF via des TA.....	24
Figure 2.13 : Mécanisme de stabilisation des NP au sein de NF via des polymères par déplétion.....	24
Figure 2.14 : Différents types de sonication.....	25
Figure 2.15 : Effets de temps de sonication sur la taille des NP ZnO en	

milieu(EG/eau).....25

Partie 02 :

Figure 1.1 : Effet de concentration en réactif sur la taille des particules dans différents milieux aqueux acides.....27

Figure 1.2 : Sédimentation de NF du a l'ajout de citrate d'hydrogène ammoniacal au fluide de base avant les NP.....29

Figure 1.3 : Altération de la taille des particules ultrafines de ZnO-200 dans le tampon contenant des groupes carboxyle (10mM) avec une valeur de pH différente.....30

Liste des tableaux

PARTIE1 : Partie théorique

CHAPITRE 2		
N°	Titre	Page
Tableau 2.1	Effet de la nature des NP sur la stabilité des interactions existant entre les nanoparticules d'oxyde métallique en présence du SDS en tant que dispersant	18
Tableau 2.2	Effet de la nature du solvant et des dispersants sur la nature des interactions électrostatiques existant entre les nanoparticules CuO.	19
Tableau 2.3	Effets des ions citrates sur la stabilité et les tailles des nanoparticules ZnO.	21

PARTIE 2 : Synthèse bibliographique.

travaux antérieurs		
N°	Titre	Page
Tableau 3.1	Valeurs des potentiels zêta de nanoparticules de soufre dans différents milieux (Concentration en thiosulfate 5mM)	28

PARTIE EXPERIMENTALE		
N°	Titre	Page
Tableau 2.1	les produits utilisés pour la préparation des disperssions.	33-34
Tableau 2.2	Quantités des mélanges dans les milieux tampon.	35
Tableau2.3	Résultats des solutions nanofluides après 24h d'agitations par rapport aux différents concentration des NPs de ZnO et des tensioactifs.	36
Tableau2.4	Etats des dispersions de ZnO dans les mélanges alcools/eau et glycerol/eau.	37

Partie 01 : Recherches bibliographique

Partie 02 : Partie expérimental

Introduction générale

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent présenter une alternative intéressante aux matières plastiques pétrochimique, notamment dans certains domaines d'activités tels que les emballages alimentaires, le bâtiment, l'agriculture et le biomédicale. Ces bio polymères constituent un domaine très actif sur les plans scientifique et technologique pour au moins deux raisons essentielles : la première raison est justifiée par le souci de préservation de l'environnement et la deuxième concerne la valorisation des matières naturelles renouvelables en remplaçant des ressources fossiles non seulement en voie d'épuisement, mais également polluantes.

Une voie possible de substitution des plastiques pétrochimiques peut être la modification chimique de polysaccharides. Ces composés sont présents en grandes quantités chez les végétaux, notamment dans le bois, et représentent de ce fait une matière première abondante et renouvelable. Ils permettraient, de par leur origine, d'obtenir des matières plastiques biodégradables, éliminant le problème de leur recyclage.

Toutefois, pour certaines applications industrielles, les propriétés de ce dernier sont insuffisante, il apparait donc nécessaire de faire appel à la nanotechnologie pour améliorer les propriétés de ces biopolymères pour en faire des matériaux pleinement compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels. La littérature scientifique rapporte actuellement l'utilisation des nanoparticules inorganique en raison de leurs bonnes performances.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une stratégie de préparation de fluides de base servant à la conception de films à base de polysaccharides, retenus pour leurs excellentes propriétés filmogènes, mais enrichis en nanoparticules d'oxyde de zinc. Celui-ci, a suscité un engouement particulier en raison de ses nombreuses propriétés qui lui sont connues. En effet, le ZnO est non toxique et biocompatible, relativement simple à synthétiser à de faibles coûts ; il est physiquement et chimiquement stable et possède une bonne sensibilité aux variations des conditions environnementales auxquelles il est soumis. Ces différentes propriétés font de lui un semi-conducteur de choix dans une large gamme d'applications.

Toutefois, la dispersion de nanopoudre dans des liquides est une tâche difficile à réaliser. Pour cette raison l'intérêt porté à la stabilisation des dispersions de nanoparticules

Introduction générale

métalliques ne cesse de trouver des applications d'une importance de plus en plus grandissante.

Dans ce travail, une méthode de préparation de solutions aqueuses stables des dispersions d'oxyde de zinc (ZnO) a été discutée. La qualité de la dispersion a été modifiée en disperse les particules de ZnO avec différents types de tensioactifs. Les tensioactifs considérés appartiennent aux familles des cationiques et des non ioniques. Sachant que les nanofluides sont des réseaux tridimensionnels capables de retenir une quantité plus ou moins grande d'eau. La matrice constituant ce réseau peut très bien être constituée de polymère réticulé, généralement de façon covalente ou chimique (hydrogels irréversibles) mais parfois aussi de façon physique (hydrogels réversibles) par le biais d'interactions de type liaisons hydrogène ou 'hydrophobe' ou de complexes par exemple.

Ces nouveaux matériaux sont ainsi capables d'absorber des fluides aqueux, de constituer des 'réservoirs' permettant une séquestration/libération contrôlée, de restituer une hydratation locale, d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes ou encore de permettre la culture cellulaire ou d'amorcer un processus de réparation tissulaire.

Le manuscrit, en deux parties, présenté ici et intitulé "Conception de nanofluides servant à la conception de films de polysaccharides enrichis en ZnO" est constitué de deux parties:

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les nanofluides avec un accent particulier porté sur les NF en ZnO avec leurs propriétés et leurs principales applications. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes courantes utilisées pour la stabilisation de ce genre de fluides soumis généralement à des phénomènes de sédimentation.

Dans la seconde partie du manuscrit, réservée à une synthèse bibliographique, nous nous intéresserons aux différents travaux accomplis ces deux dernières décennies sur les stratégies de stabilisation des NF ainsi que les méthodes de caractérisation adoptées pour le contrôle des mécanismes de dispersion de ces nanoparticules dans les milieux appropriés.

Nous finirons par donner les perspectives envisagés pour la préparation de films minces en polymères hydrosolubles sur la base des résultats expérimentales limités obtenus.

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

Ce premier chapitre est consacré à une description générale des nanofluides obtenus par la dispersion des particules d'oxyde métalliques dans des solvants appropriés. Nous nous intéressons notamment aux différentes méthodes de dispersion de ces nanoparticules dans différents milieux avec le concours de matière active dispersante de la famille des tensioactifs ou des polymères amphiphiles. Ces fluides présentés dans la littérature et dans les milieux professionnels comme étant des nanofluides (NF) ont trouvé des issues d'applications très variées qu'on présentera tout en relatant les travaux antérieurs ayant trait à cette thématique.

1.1. Les nanofluides

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelque milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une des dimensions est de taille nanométrique (de 1 à 100nm). Les nanoparticules se situent à la frontière entre l'échelle microscopique et l'échelle atomique ou moléculaire. Elles ont un intérêt à la fois fondamental et appliqué, et sont très étudiées actuellement[1].

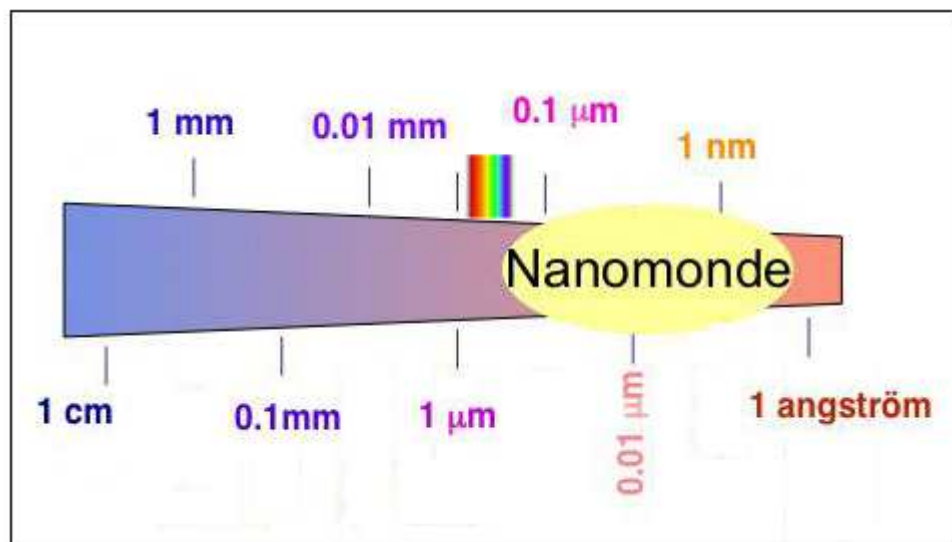


Figure 1.1 : Echelle nanométrique.

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

Les nanofluides sont des solutions colloïdales composées de particules de taille nanométrique (nanoparticules) en suspension dans un liquide qui s'appelle un liquide de base.

Le choix des liquides de base est primordial pour un nanofluide; il permet d'assurer la stabilité de la suspension dans le temps et d'éviter tout phénomène d'agrégation pouvant conduire à une sédimentation.

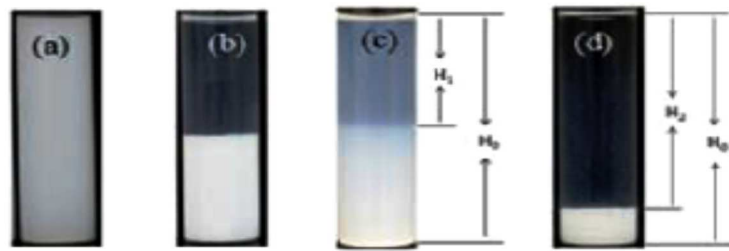


Figure 1.2: Images d'un NF stable (a), NF instable(b), NF stable à sédimentation h(c), et un NF instable à sédimentation h(d) [2]

La sélection d'un tel fluide se fait essentiellement en fonction de la nature des nanoparticules et de la nature du solvant utilisé. Les solvants les plus utilisés sont:

l'eau, les glycols (éthylène glycol, propylène glycol ou le glycérol), les huiles (toluène, ...)

Alors que les matières de base les plus utilisées pour obtenir des nanofluides sont :

- Les oxydes métalliques tels que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de silicium, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc.
- Les poudres métalliques : l'aluminium, le cuivre, l'or, l'argent.
- Les non-métaux: les nanotubes de carbone ou le diamant.

Domaines d'applications des nanofluides :

Les nanofluides peuvent être employés pour améliorer le transport de chaleur et l'efficacité énergétique dans plusieurs systèmes thermiques. Dans cette section, quelques exemples d'application seront présentés tels que le transport, la micro-électronique, le nucléaire et le biomédical [3].

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

1. Refroidissement des systèmes thermiques :

Le mélange d'éthylène-glycol et l'eau, sont utilisés comme liquide de refroidissement dans les moteurs des véhicules. L'addition des nanoparticules dans ces liquides améliore le taux de refroidissement.

2. Refroidissement des systèmes électroniques :

Dans les circuits intégrés, les nanofluides ont été considérés comme fluide de refroidissement. Un nanofluide à base d'eau est empli pour refroidir une unité centrale de traitement dans un microordinateur.

3. Refroidissement des systèmes nucléaires :

L'institut de technologie da Massachusetts à réservé un centre interdisciplinaire uniquement pour les nouvelles nanotechnologies (nanofluide) dans l'industrie de l'énergie nucléaire. Actuellement, ils évaluent l'impact potentiel de l'utilisation des nanofluides sur la sureté neutronique, et la performance économique des systèmes nucléaires.

4. Refroidissement des systèmes militaires :

Les exemples des applications militaires incluent le refroidissement de l'électronique de puissance et les armes d'énergie dirigée. Ces derniers impliquent des flux thermiques très élevés ($q > 500$ à 1000 W/cm^2), où les nanofluides ont montrés leur efficacité pour refroidir ces systèmes, et aussi les autres systèmes militaires, y compris les véhicules militaires, les sous-marins, et les diodes lasers à haute puissance.

5. La biomédecine :

Les nanofluides et les nanoparticules ont beaucoup d'applications en biomédicale. Par exemple, pour éviter quelques effets secondaires des méthodes traditionnelles de traitement de cancer, les nanoparticules à base de fer ont été employées comme transporteur des drogues. Aussi pour une chirurgie plus sure en produisant le refroidissement efficace autour de région chirurgicale [3].

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

6. D'autres applications :

Il y a de nombreuses situations où l'augmentation de l'efficacité du transfert thermique peut être liée à la qualité, la quantité, et au coût d'un produit ou d'un processus. Par exemple, dans l'industrie de l'énergie renouvelable, les nanofluides sont utilisés pour augmenter le transfert de chaleur à partir des capteurs solaires aux réservoirs de stockage et pour augmenter la densité d'énergie. Les liquides réfrigérants de nanofluide ont une application potentielle dans la majorité des industries de transformation, telles que les matériaux, la production chimique, la nourriture, la boisson, le pétrole et le gaz [3].

1.2. La préparation des nanofluides :

Pour les nanofluides, il existe deux grands procédés de production même si la littérature comprend d'autres procédés classés en tant que secondaires.

1- Le procédé en une étape (one-step method) qui consiste en la dispersion des nanoparticules directement dans un fluide de base (synthèse directe dans un fluide de base) tout en évitant l'oxydation des particules de métal pur[4].

2 - Le procédé en deux étapes (two-step method) qui consiste à fabriquer les nanoparticules ensuite à les disperser dans un fluide de base[3]. C'est ce procédé, applicable à l'échelle laboratoire, qui va nous intéresser le long de ce travail.

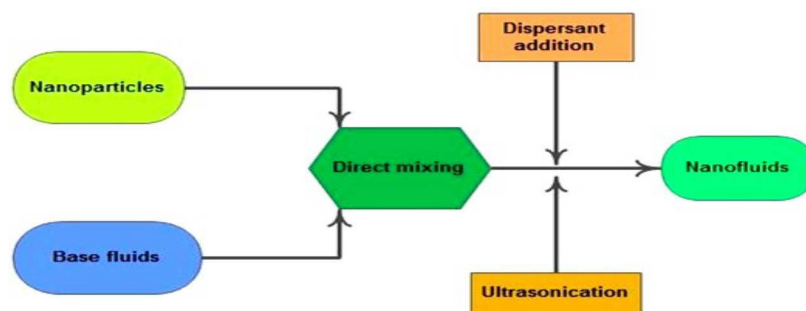


Figure1.3: Procédé de fabrication des nanofluides à deux étapes

Dans la méthode en deux étapes, la littérature a rapporté les trois approches différentes pour la préparation de nanofluides hybrides, à savoir: disperser les nanoparticules dans le fluide de base les unes après les autres ou bien à préparer les nanofluides unitaires puis les mélanger ou encore synthétiser le nano composite et ensuite le disperser dans le fluide de base[3].

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

Cependant, certaines études ont exercé ces techniques avec quelques amendements pour une meilleure dispersion des nanoparticules [4].ont utilisé la méthode en deux étapes pour la préparation de nanofluides à base d'alumine conjointement avec une assistance chimique pour une meilleure dispersion des nanoparticules et une stabilité à long terme.

Différents produits chimiques comme Sodium dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS), HCl et NaOH ont été introduits dans la solution pour éviter l'agglomération des nanoparticules. Ils ont observé que le rajout du SDBS a augmenté les forces répulsives entre les particules en chargeant négativement la surface de la poudre.

Cependant, la valeur du pH du fluide a été contrôlée en ajustant la concentration de HCl et de NaOH. Selon les résultats, le traitement chimique du fluide conjointement avec une méthode en deux étapes s'est révélé très efficace pour les propriétés rhéologiques et thermiques des nanofluides. Toutefois, il a été également conclu que l'ajout de produits chimiques au-dessus d'une certaine limite pourrait inverser les résultats.

3- Méthodes secondaires :

Il existe d'autres études où différentes approches (autres que ces deux procédures) ont été présentés [5], ont utilisé une méthode de transfert de phase organique aqueuse pour la préparation de nanoparticules d'or, d'argent et de platine.

La méthode de transfert de phase peut également être appliquée pour préparer des nanofluides Fe_3O_4 à base de kérosène qui ne présentent pas de conductivité thermique dépendante du temps. Le greffage d'acide oléique sur la surface du Fe_3O_4 le rend compatible avec le kérosène [6] ont établi un microréacteur microfluidique à flux continu pour synthétiser des nanofluides de cuivre.

La microstructure et les propriétés des nanofluides peuvent être modifiées de manière appropriée en ajustant des paramètres tels que la concentration, le débit, les additifs. En outre, une nouvelle préparation de nanofluide CuO aqueux peut être effectuée par le biais d'une nouvelle méthode de transformation des précurseurs à l'aide de l'irradiation ultrasonique et micro-ondes [6]. Ici, le précurseur, $Cu(OH)_2$ est complètement converti en CuO dans l'eau dans le cadre de ce processus. L'utilisation de citrate d'ammonium vise à empêcher la croissance et l'agrégation de nanoparticules, résultant en un nanofluide aqueux CuO stable avec une conductivité thermique plus élevée que ceux préparés par d'autres méthodes de dispersion.

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

La figure 1.4 résume tous les paramètres devant être pris en considération pour la préparation des nanofluides. Ainsi, le type, la concentration, la taille et la morphologie des nanoparticules sont d'une grande importance de même que la nature du fluide de base

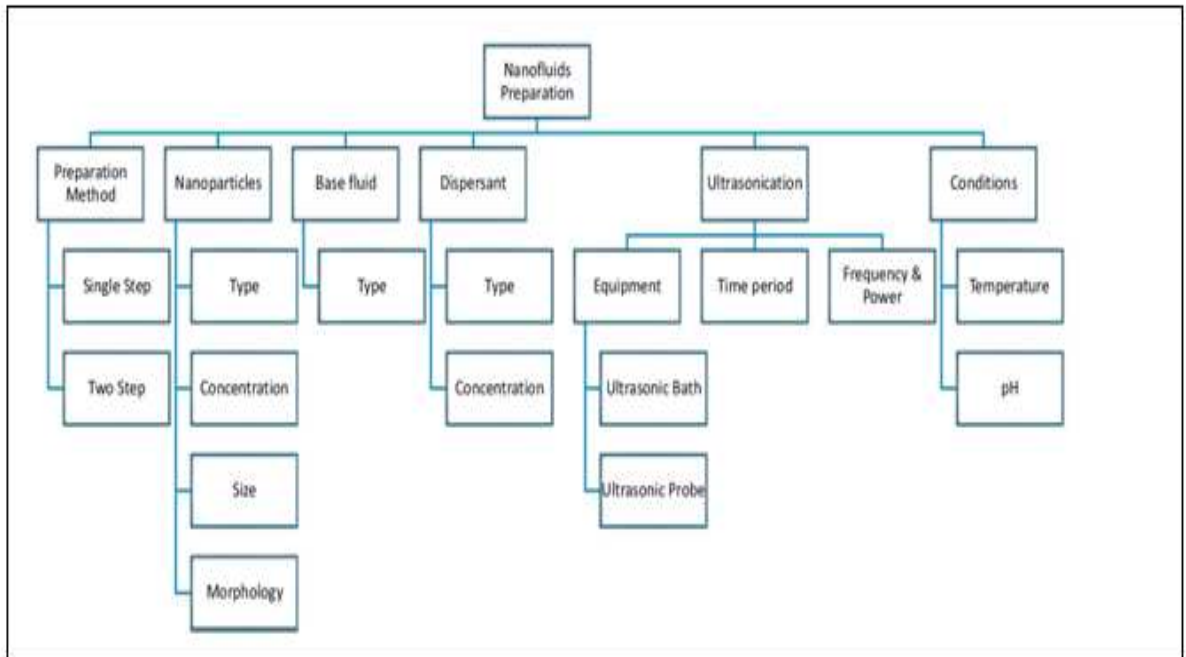


Figure1.4: Paramètres d'influence sur la préparation des NF [7]

En ce qui nous concerne, la nature du fluide est celle qui nous intéresse et qu'on détaillera à travers cette introduction bibliographique. D'abord, ce procédé de préparation consiste

1.3. Intérêts de l'oxyde de zinc

En 1960, de bonnes propriétés piézoélectriques d'oxyde de zinc ont été découvertes, et ont conduit à la première application électronique d'oxyde de zinc comme une couche mince pour les dispositifs d'onde acoustique de surface.

Actuellement, la recherche sur l'oxyde de zinc comme un matériau semi-conducteur voit une renaissance, après des périodes de recherche intensive entre les années 1950 et 1970, il a été relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives.

Dans le domaine de l'optoélectronique, le ZnO est vu comme un concurrent direct du GaN[8], un matériau avec lequel il partage de nombreuses propriétés tant

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

structurales qu'électroniques. Le regain d'intérêt pour le ZnO comme un matériau optoélectronique a été déclenché par des rapports sur la conductivité de type p, propriétés ferromagnétiques diluées, des transistors à effet de champ à oxyde en couches minces, et des progrès considérables dans la fabrication de nanostructures. Depuis la découverte des nano-ceintures (nanobelts) d'oxydes semi-conducteurs en 2001, la recherche sur les nanostructures unidimensionnelles à base d'oxydes fonctionnelles a connu une expansion rapide.

On retrouve ainsi le ZnO sous diverses formes, massifs ou nanostructures tels que les nano-fils, les nano-ceintures, les nano-tiges et les nano-murs... qui peuvent être synthétisés sur différents substrats (figure 1.5).

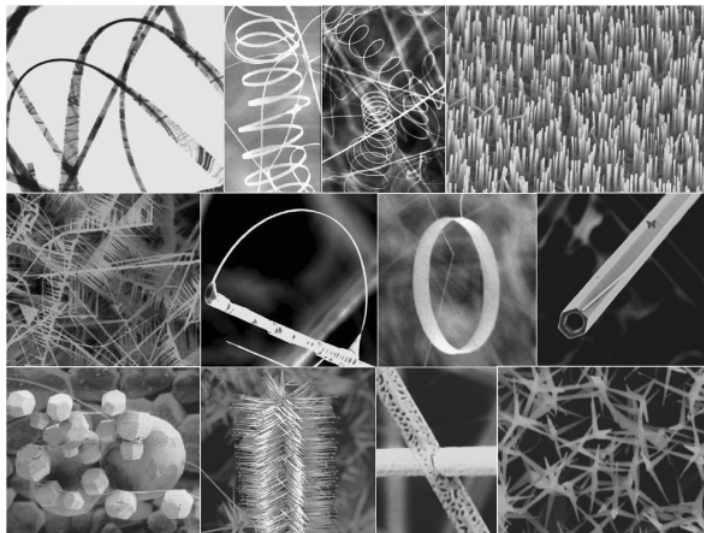


Figure 1.5: Différentes architectures de nanoparticules de ZnO synthétisées par évaporation thermique de poudres solides[9].

Notons qu'il existe de nombreuses méthodes de synthèse des nanostructures du ZnO telles que la méthode sol gel, la méthode chimique humide, le dépôt chimique et physique en phase vapeur, la méthode vapeur-liquide-solide, la pulvérisation cathodique et le spray pyrolyse [10].

La taille nanométrique du ZnO permet d'améliorer les propriétés du ZnO micrométrique et d'en amener de nouvelles. elle permettra par exemple d'avoir des produits plus fluides et plus homogènes dans les crèmes solaires, ou bien d'être transparent dans les composants électroniques.

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

Le ZnO est actuellement utilisé à environ 100.000 tonnes par an. L'oxyde de zinc est utilisé en poudre, dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses.

Notons enfin que l'industrie du caoutchouc est la plus grande consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation.

Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.

Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension.

1.4- Les principaux avantages d'oxyde de zinc :

Le ZnO a trois avantages principaux.

Premièrement, c'est un semi-conducteur, avec une large bande interdite directe de 3,37eV (avec de nombreuses propriétés prometteuses pour l'optoélectronique bleu / UV, électronique transparente, dispositifs de spintronique et les applications de capteurs), et une liaison à grande énergie d'excitation (60 MeV) (par rapport au GaN=25MeV; l'énergie de liaison des excitons plus élevée améliore l'efficacité de luminescence d'émission de lumière). C'est un oxyde fonctionnel important, présentant une émission proche à l'ultraviolet et une conductivité transparente.

Chapitre 1 : Généralités sur les nanofluides

Deuxièmement, en raison de sa symétrie non centrale, le ZnO est un piézoélectrique, qui est une propriété clé dans la construction électromécanique couplée de capteurs et transducteurs.

Finalement, le ZnO est biocompatible, et peut être utilisé pour des applications biomédicales sans revêtement. Avec ces trois caractéristiques uniques, le ZnO pourrait être l'un des nanomatériaux les plus importants dans la recherche et les applications futures. Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de Zinc interstitiel. Ses propriétés peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de Zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire ceci modifie également les propriétés électriques et optiques du matériau .

1.5. Intérêts des nanoparticules de type ZnO

Parmi les nanoparticules contenant des métaux, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) constituent le troisième volume de production annuelle mondiale le plus élevé, après les SiO₂ et les TiO₂ (Piccinno et al. 2012). En effet, les ZnO-NPs sont produites et incorporées dans une large gamme de produits pour leurs propriétés :

Électriques : le ZnO est un semi-conducteur piézoélectrique; La piézoélectricité est la capacité que possèdent certains corps à se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement à se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique. De nos jours les ZnO-NPs sont utilisées pour le développement de nanogénérateurs piézoélectriques ou de composants pour l'optoélectronique. Les propriétés électromagnétiques des ZnO-NPs font d'elles des bonnes candidates dans les panneaux photovoltaïques.

Absorbeurs des UV : La capacité des ZnO-NP à absorber les UV est la propriété la plus exploitée en industrie. Comme pour les TiO₂-NPs, les ZnO-NPs agissent comme filtre vis-à-vis des rayons UV et permet une protection solaire dans les crèmes solaires (Serpone et al. 2007).

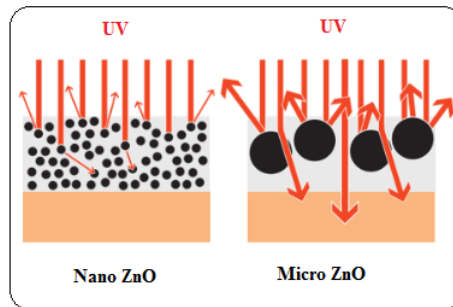


Figure 1.6 : Propriétés anti-UV des particules ZnO

Photocatalytiques et photo-oxydantes : Ces deux propriétés sont largement exploitées dans la dégradation et la minéralisation de polluants environnementaux (Hoffmann et al. 1995).

Antibactériens et antifongiques : Les ZnO-NPs sont utilisées pour la fabrication de textiles, d’emballages alimentaires et de matériels médicaux pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques [11].

Mécaniques : Les ZnO-NP sont utilisées pour la fabrication de polymères (plastique et caoutchouc) ou de ciments en raison de la stabilité et de la résistance qu’elles leur confèrent.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

Plusieurs facteurs ont été étudiés afin de comprendre le comportement des nanofluides et d'analyser leurs propriétés physico-chimiques. Ils peuvent modifier les propriétés thermophysiques ainsi que leurs conditions d'écoulement, on les résume :

1. A la nature des nanoparticules
2. Au fluide de base
3. A la température
4. Au pH
5. A la présence ou non d'un dispersant ou d'un additif (organique ou inorganique)
6. Au mode de dispersion (mécanique, ultrasonication ...)

La structure et l'intensité des interactions devant exister entre les particules sont grandement influencées par les facteurs suscités. D'une manière générale, pour rester en suspension, les nanoparticules doivent être fonctionnalisées. Deux grandes approches existent : celle de l'adjonction d'un dispersant qui peut se réaliser au moindre prix ou de la fonctionnalisation chimique qui est coûteuse mais durable.

La figure 2-1, illustre les différentes techniques d'usage pour la stabilisation des nanofluides.

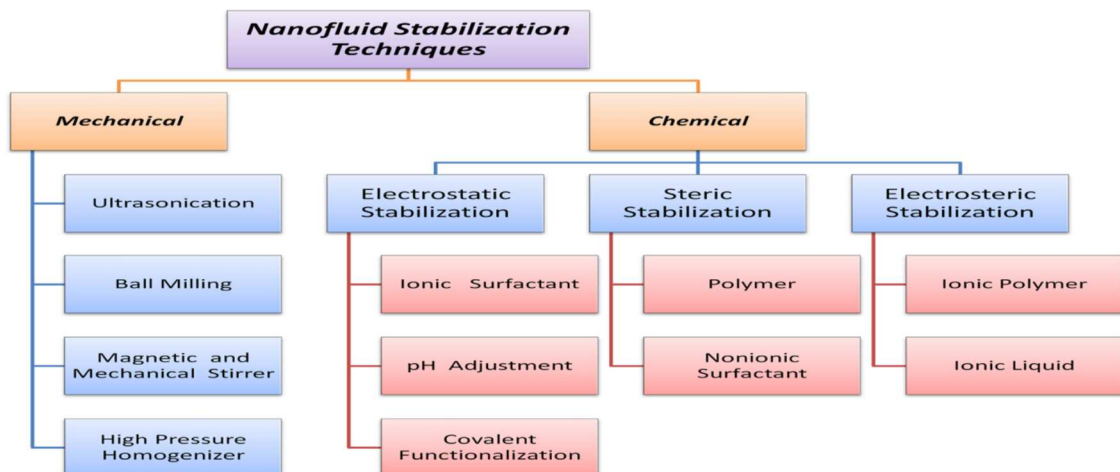


Figure 2.1: Les techniques de stabilisation des NF

Mais avant de présenter ces paramètres devant être pris en considération afin de contrôler la stabilité des dispersions, il est important d'introduire les techniques d'usage et ces moyens de contrôle. Ces techniques expérimentales se résument à la zétamétrie, la turbidimétrie et la diffusion de lumière en plus de la densimétrie et la viscosimétrie.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

2-1-Principales techniques de caractérisation des nanofluides

2-1- 1-Mesure de potentiel zéta :

Le potentiel zéta d'une particule ou d'une nanoparticule en suspension ou en solution représente la charge électrique due aux ions qui l'entourent.

Le potentiel zéta est la mesure de l'intensité de la répulsion / attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions.

La mesure du potentiel zéta a des applications importantes pour une large variété d'industries incluant l'industrie de la céramique, l'industrie pharmaceutique, la médecine, l'extraction minière, l'électronique et le traitement des eaux.

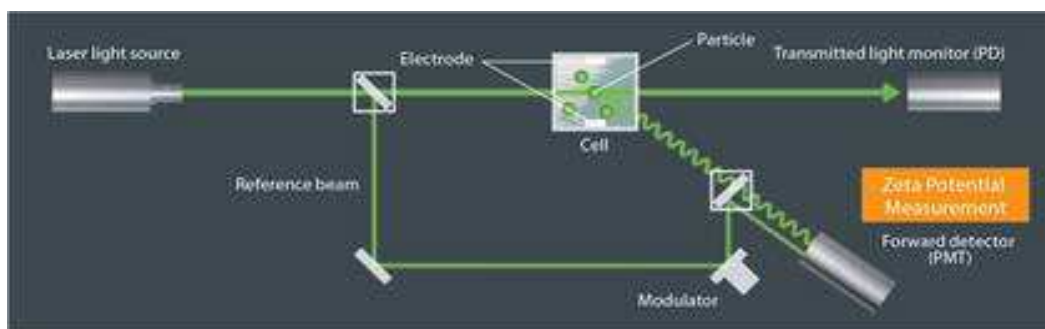


Figure2.2 : Dispositif optique de granulométrie SZ-100

Les micro et nanoparticules en suspension ont tendance à s'agglomérer lors du stockage. La stabilisation d'une suspension est la clé pour maîtriser les performances d'une formule au long terme.

Lorsque le potentiel Zéta tend vers zéro, les forces inter-particulaires diminuent. Les forces attractives deviennent alors prépondérantes et les particules s'agrègent. Le système se déstabilise.

Pour obtenir une suspension stable, l'objectif est donc d'obtenir le potentiel Zéta le plus élevé (en valeur absolue).

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

Notons que le potentiel Zêta est affecté par le pH, la conductivité, la concentration ionique. Mesurer le potentiel Zêta en fonction du pH du milieu, de sa concentration en sel, en surfactant ou en électrolyte et du type d'additif permet ainsi l'optimisation de la formule et sa stabilisation électrostatique.

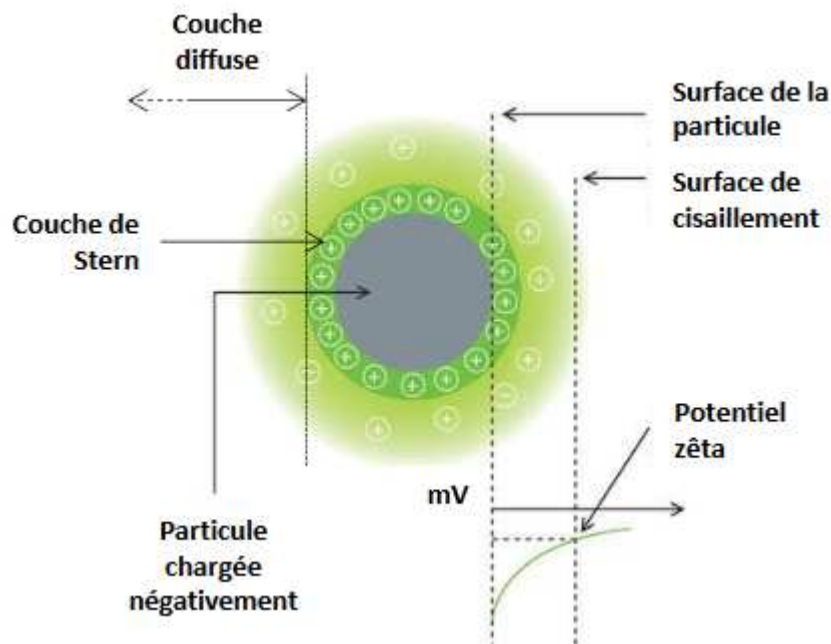


Figure 2.3: Représentation schématique de la notion du potentiel zêta

Le potentiel zêta (noté ζ) d'une particule en suspension correspond au potentiel à la surface de cisaillement, qui est définie en considérant le déplacement relatif du solide et de la solution: la partie de la solution la plus proche de la surface va rester solidaire du solide, vis-à-vis duquel elle sera donc immobile, alors que la partie située à une distance plus grande va se déplacer par rapport au solide. La limite entre ces deux types de comportement définit la surface de cisaillement, plan qui comprend la couche de Stern et une partie de la couche diffuse. Une vision schématique est proposée dans la figure 2.3.

2-1- 2- Mesure de turbidité :

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent. Dans les cours d'eau elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

colloïdales qui absorbent, diffusent ou réfléchissent la lumière. Dans les eaux eutrophiques, il peut aussi s'agir de bactéries et de micro-algues.

La turbidimétrie est la mesure du degré de turbidité d'une suspension. Elle fait partie de la photométrie des milieux troubles. Elle est déterminée grâce à un système optique, en général un spectrophotomètre classique, qui mesure la diminution, due à l'absorbance, de l'intensité d'un rayon lumineux de longueur d'onde connue traversant la suspension. La turbidimétrie est utilisée en complément à la néphélogétrie qui se base plutôt sur la diminution de l'intensité par diffusion de la lumière.

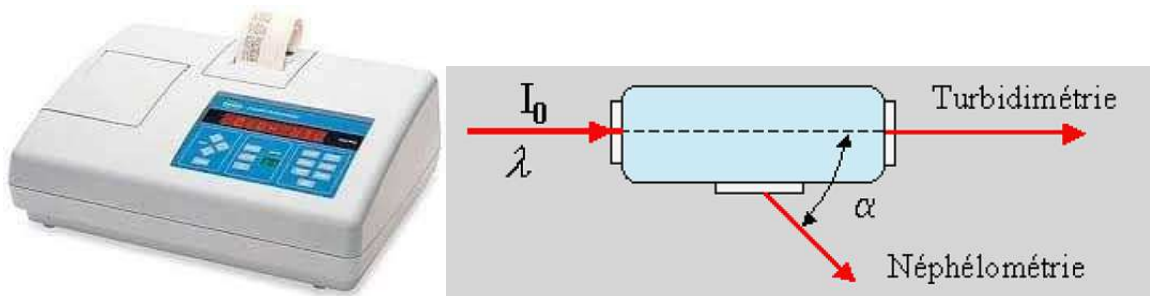


Figure 2.4 : Turbidimètre et schéma du principe de la turbidimétrie

2-1-3- la densimétrie:

La densité est une masse par unité de volume dont l'unité est le kg/m^3 dans le SI. Elle correspond au rapport entre la masse d'un certain volume d'eau chargée en sels minéraux dissous et celle du même volume d'eau pure.



Figure 2.5 : Densimètre.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

2-1- 4-La technique de mesure par diffusion dynamique de la lumière :

Le Nanosizer réalise des mesures de taille de particules en utilisant un procédé appelé Diffusion Dynamique de Lumière (DLS, Dynamic Light Scattering), encore connu sous le nom de Spectroscopie à Corrélation de Photons (PCS, Photon Correlation Spectroscopy).

Le principe repose sur la mesure, à un angle donné, de l'intensité de la lumière diffusée par les particules dispersées dans un liquide, soumises au seul mouvement brownien. Plus la particule est grosse, plus son mouvement brownien est lent et, par conséquent, plus les fluctuations de l'intensité sont lentes. L'instrument comporte un corrélateur digital qui mesure le degré de similarité du signal d'intensité sur une période de temps donnée et fournit une fonction de corrélation en fonction du temps.

Le logiciel DTS du Zetasizer se sert d'algorithmes pour extraire les coefficients de diffusion pour un certain nombre de classes de taille et les convertit en distribution de tailles à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein. La taille de la particule obtenue est le diamètre de la sphère qui diffuse à la même vitesse que celle de la particule que l'on mesure. La distribution fondamentale de taille obtenue par DLS est une distribution en intensité qui peut être ensuite convertie en une distribution en volume grâce à la théorie de Mie, puis en une distribution en nombre, ceci à condition de travailler avec des particules sphériques.

Cette mesure implique par ailleurs un contraste d'indices de réfraction entre le solvant et les particules. L'appareil fonctionne en rétrodiffusion, par observation de la lumière diffusée à un angle de 173° , ce qui permet de limiter les risques de diffusion multiple et de minimiser la présence de poussière.

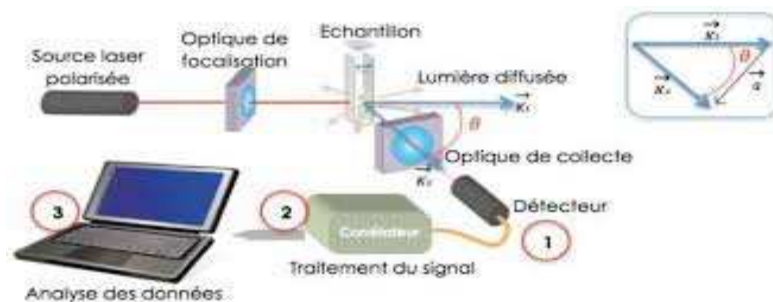


Figure 2.6 :Schéma de principe d'une DLS «classique».

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

2-2-Principaux paramètres d'influence sur la stabilité des dispersions :

Dans une nano-suspension, les nanoparticules dispersées peuvent attirer ou repousser les autres particules. Ces interactions dépendent de la distance entre les nanoparticules et l'énergie totale de l'interface c'est la somme des forces d'attraction de van der Waals et les forces de répulsion électrostatique.

Cette relation peut être interprétée par la théorie DLVO qui stipule que les nanoparticules sont uniformément dispersées dans le fluide de base lors de l'établissement de forces répulsives des charges de surface. Ces forces peuvent empêcher les nanoparticules de former des agrégats.

a- Nature des NP :

L'établissement de telles interactions doit dépendre de l'environnement des particules lui-même imposé par les espèces chimiques constituant le milieu de dispersion. Il s'agit des molécules du solvant, des sels mis en jeu dans le cas d'application de solutions tampons ou de l'architecture des molécules actives qu'elles soient tensioactives ou polymères

Le tableau 2-1 reporte le type des interactions de dispersions de NP, en présence de dispersant anionique, leur stabilité ainsi que leur potentiel zêta.

Tableau 2.1 : Effet de la nature des NP sur la stabilité des interactions existant entre les nanoparticules d'oxyde métallique en présence du SDS en tant que dispersant [12].

MeO	Solvant de base	Interactions	Stabilité	ζ (mV)
CuO	Eau	électrostatiques	2j	+ 40
Al ₂ O ₃	Eau	électrostatiques	16 j	- 30
TiO ₂	Eau	électrostatiques	7j	- 55

Dans ce type d'interactions, les nano-fluides peuvent être stabilisés en contrôlant les caractéristiques chimiques de la solution telles que le pH et la concentration des ions existants.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

Dans cette méthode, le potentiel zêta peut être un paramètre d'or pour déterminer le point isoélectrique (PEI) et évaluer le pH optimal, dans lequel le potentiel zêta de la solution doit être éloigné (inférieur ou supérieur) du point isoélectrique. Au PIE, le potentiel zêta est minimum (approximativement zéro) et la moindre stabilité des nano-fluides peut être observée dans ce point [8].

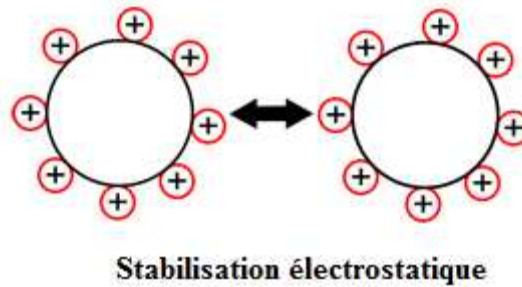


Figure 2.7 : la stabilisation électrostatique

b- Nature du solvant :

Dans ce cas, les propriétés de surface sont les facteurs clés pour stabiliser les nanofluides. Ces paramètres peuvent être contrôlés en ajoutant des tensioactifs ou des dispersants de sorte que la coalescence (comportement cohésif des particules) diminue significativement et par la suite, réduit la tendance des particules à se fixer à la surface.

Tableau2.2 : Effet de la nature du solvant et des dispersants sur la nature des interactions électrostatiques existant entre les nanoparticules CuO

Oxyde métallique	Interactions	Solvant/ dispersant	Stabilité	ζ (mV)
CuO	Stériques	Eau/PVP	7j	32,3
CuO	Electrostatiques	Eau/SDS	2j	40
CuO	Electrostatiques	Eau:EG(50/50)/SDS	4j	47

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

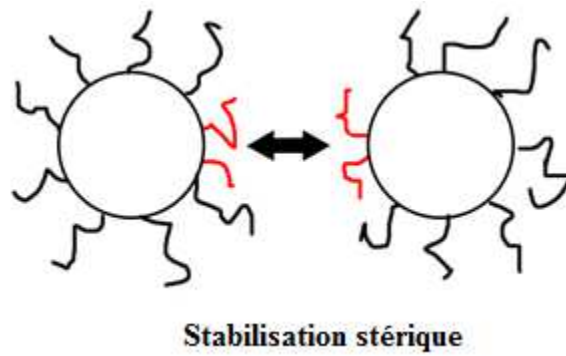


Figure 2.8 : la stabilisation stérique

c- Effets de l'incorporation de sels inorganiques :

L'introduction de sels inorganiques de type pyrophosphate de sodium $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ peut avoir un effet significatif sur la taille des nanoparticules ZnO. Ces sels agissent comme des dispersants en modifiant les charges de surface des particules en réduisant le potentiel zeta d'une manière significative. Ce processus est désigné par la stabilisation électrostatique causé par l'ajout des adsorbats anioniques en l'occurrence les anions pyrophosphates : $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ attirés par les NP ZnO.

Les anions attirés déplacent la charge dans la double couche électrique entourant les nanoparticules de ZnO, ce qui se traduit par une augmentation de la force de répulsion électrostatique et par l'augmentation de la valeur absolue du potentiel zéta, permettant une dispersion stable des nanoparticules de ZnO

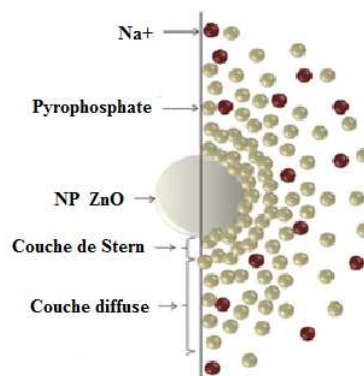


Figure 2.9 : Mécanisme de stabilisation des NP ZnO par les anions pyrophosphates [12].

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

d- Effets de l'incorporation de sels organiques :

Les acides carboxyliques sont l'un des stabilisants efficaces des nanoparticules. En tant que stabilisants, les acides carboxyliques sont capables d'exercer la fonction d'agents tensioactifs en s'adaptant à une particule et en créant une barrière structurale-mécanique, et la fonction d'un électrolyte en créant une barrière électrostatique due à la dissociation des groupes fonctionnels.

La fonction stabilisatrice des acides carboxyliques et de leurs sels dépend significativement du pH de la solution, en dehors de la nature des substances qui constituent la suspension. Bien que les acides carboxyliques soient largement utilisés comme stabilisants, la possibilité de leur utilisation pour la réalisation de suspensions à base de poudres industrielles n'est pas suffisamment explorée.

Le tableau 2-3 montre clairement l'effet de l'introduction d'ions citrates sur la stabilisation de NP ZnO.

Tableau2.3 :Effets des ions citrates sur la stabilité et les tailles des nanoparticules ZnO

Système	Potentiel zeta (mV)	Rh (nm)
ZnO(I)	+ 28,8	395,8
ZnO(I)/Citrates	- 34,4	292,7
ZnO(II)	+ 26,3	906,8
ZnO(II)/Citrates	- 41,4	327,3

En effet, les ions citrates contribuent à l'augmentation du potentiel zêta et la diminution des tailles des particules conduisant à la stabilisation des particules.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

e- Effets du pH :

Le pH est un paramètre important pour contrôler la taille des particules des colloïdes car il affecte la stabilité de la charge de surface et les interactions des particules. Des solutions de type HCl ou de NaOH peuvent être utilisées pour ajuster les valeurs de pH

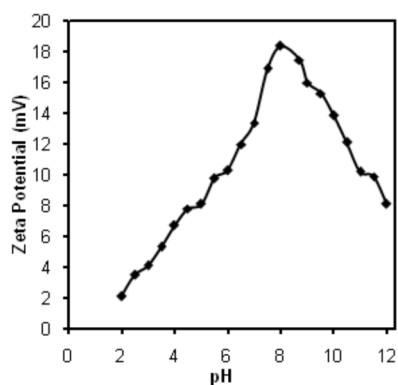


Figure 2.10: Effet du pH sur le potentiel Zeta de nano suspensions CuO en milieu aqueux (en présence du PVP en tant que dispersant [12])

Les valeurs du potentiel zêta des nano-suspensions CuO– eau avec un surfactant PVP à différentes valeurs de pH sont présentées dans la figure 2.8.

A un pH inférieur à 2, le potentiel zêta de la surface des nanoparticules est à son niveau le plus bas; par conséquent, la force de répulsion électrostatique entre les nanoparticules n'est pas adéquate pour vaincre la force d'attraction entre les nanoparticules.

L'absorbance est plus petite et la stabilité de diffusion est médiocre. À mesure que le pH augmente, le potentiel zêta de la surface des nanoparticules augmente, donc la force de répulsion électrostatique entre les nanoparticules devient adéquate pour empêcher l'attraction et la collision entre les nanoparticules causées par le mouvement brownien.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

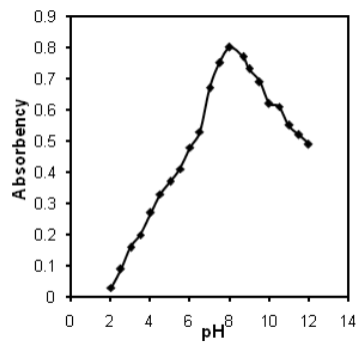


Figure 2.11 : Effet du pH sur l'absorbance des suspensions CuO/eau avec du PVP

L'absorbance devient également plus élevée avec l'élévation du pH, conduisant à une amélioration de la stabilité de diffusion des nanoparticules de CuO. Avec un pH de 8 pour le tensioactif PVP, le potentiel zêta et l'absorbance deviennent encore plus élevés. La force de répulsion électrostatique entre les particules est plus forte et les nanoparticules coagulées peuvent être dispersées par la force mécanique, de sorte que la stabilité de diffusion du Cu nanoparticules est à son meilleur. Au fur et à mesure que la valeur du pH augmente, la concentration du réactif de régulation du pH (NaOH) dans le système augmente, ce qui provoque la compression de la double couche électrique, abaissant ainsi le potentiel zêta de la surface des nanoparticules et la force de répulsion électrostatique et les nano-suspensions pour atteindre un maximum de stabilité à un pH équivalent à 8.

f- Effet du dispersant (tensioactif ou polymère) :

Les agents de surface et les polymères peuvent être ajoutés dans le fluide de base pour modifier les forces intermoléculaires entre les nanoparticules. La figure 2.10 illustre le mécanisme d'association existant entre les tensioactifs et les nanoparticules entraînant la diminution des énergies de surface et par conséquent encouragent l'adsorption de la matière amphiphile sur la nanoparticule de nature hydrophobe.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

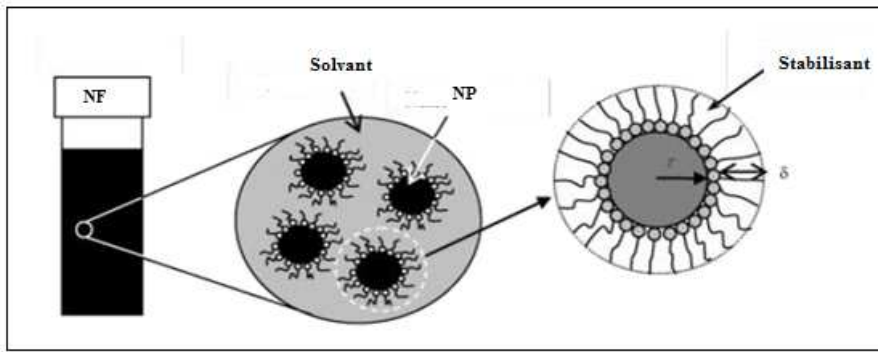


Figure 2.12: Mécanisme de stabilisation des NP au sein de NF via des tensioactifs

L'application d'un dispersant de type polymère est devenue également un procédé de stabilisation des nanoparticules se basant sur le phénomène de défloculation par déplétion (figure 2.11).

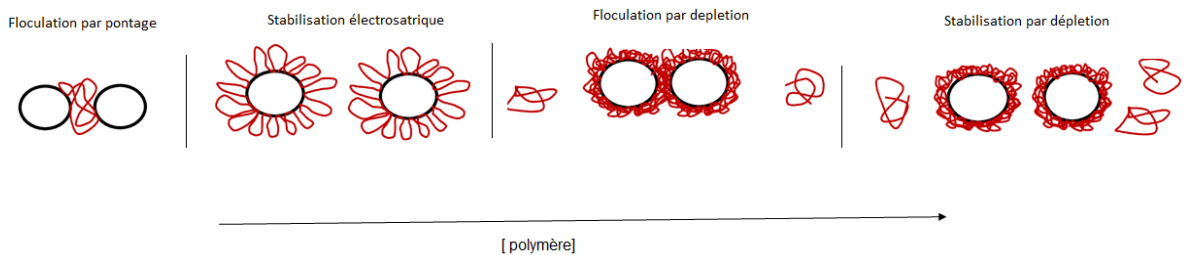


Figure 2.13 : Mécanisme de stabilisation des NP au sein de NF via des polymères par déplétion.

g- Effet de l'ultrasonication :

Pour des raisons interactives, la dispersion des NP dans un milieu quelconque a besoin. Ces techniques peuvent conduire à une réduction de l'agglomération en cassant les amas en morceaux plus petits. Ces méthodes dépendent fortement de la puissance nominale, de la fréquence de sonication et du temps de sonication.

Chapitre 2 : Paramètres et mécanismes de stabilisation des nanofluides

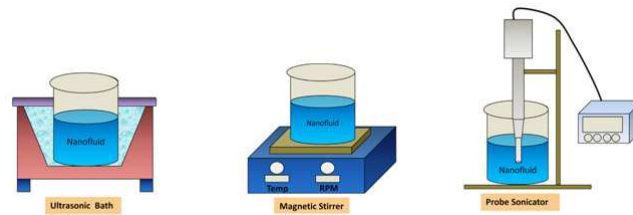


Figure 2.14 : Différents types de sonication

La figure 2.12 montre clairement l'effet du temps de sonication sur la taille de particules ZnO dans un milieu hydro-glycolique eau/éthylène glycol.

Dans le présent travail, dans le prolongement de nos précédents travaux, influences de l'ajout de surfactant, de sonication et de l'agitation sur la stabilité des nanofluides CuO – eau, CuO – éthylène glycol et CuO – eau / éthylène glycol ont été étudiés expérimentalement et brièvement discutés.

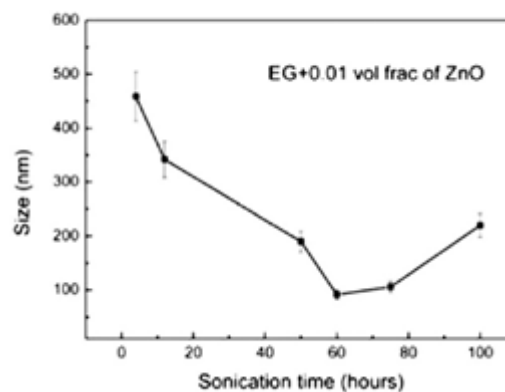


Figure 2.15 : Effets de temps de sonication sur la taille des NP ZnO en milieu (EG/eau)

La taille de cluster de nanoparticules de ZnO en suspension a été tracée en fonction du temps de sonication pour déterminer le moment optimal de sonication. Comme le montre la figure 2.13, il a été observé que la taille des amas de ZnO diminue rapidement de ~ 450 nm à ~ 90 nm entre 5 et 60 h. Cependant, au-delà de 60 h de sonication, la taille du cluster a augmenté et pour 100 h de sonication ZnO clusters a augmenté à ~ 220 nm. Par conséquent, une durée optimale pour une bonne dispersion est de 60 heures.

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des travaux antérieurs

Plusieurs travaux ont été développés sur la synthèse et la dispersion de nanoparticules en milieux aqueux ou organique.

-**Chaudhuri.GR et coll, (2010)** ont rapporté une voie assistée par les tensioactifs pour la synthèse de nanoparticules de soufre par une précipitation de thiosulfate de sodium catalysée par un acide. Ils ont utilisé à la fois les acides inorganiques et organiques, à savoir l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (HNO_3). Ils ont constaté que l'acide organique donne des particules de soufre de taille plus réduites. La taille des particules dépend également de la concentration en réactif et du rapport (acide /réactif).

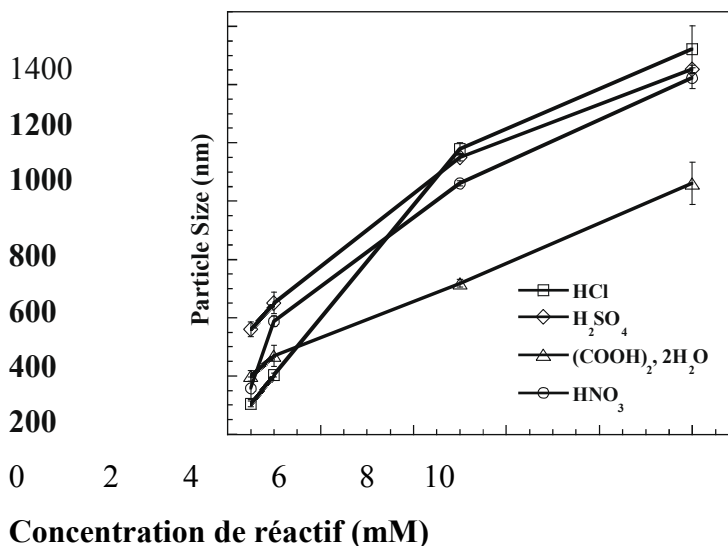


Figure1-1: Effet de concentration en réactif sur la taille des particules dans différents milieux aqueux acides.

Il existe une différence de taille nette entre les acides organiques et inorganiques à une concentration de réactif plus élevée; l'acide organique montre des particules de taille plus petite, à une concentration plus faible de réactif, le HCl présente la plus petite taille de particules parmis tous les acides.

Le Tableau 1-1, reprend les valeurs des potentiels zeta des dispersions de NP de soufre dans différents milieux.

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des travaux antérieurs

Tableau3-1: Valeurs des potentiel zêta de nanoparticules de soufre dans différents milieux
(Concentration en thiosulfate 5 mM)

Moyne	Acide	Zeta potential(mV)
Eau	HCl	—2.99
eau	H ₂ SO ₄	—1.85
eau	HNO ₃	—2.17
eau	(COOH) ₂	—8.05
TX-100	HCl	—0.557
SDS	HCl	—76.3
SDBS	HCl	—85.0
CTAB	HCl	23.8

Il paraît que l'agglomération tendance des particules en présence d'acides inorganiques est élevée parce que les valeurs du potentiel zêta sont faibles

En plus, l'effet de différents agents de surface (TX-100, CTAB, SDBS, et SDS) sur la taille des particules a montré que la capacité de réduction de la taille n'est pas la même pour tous les tensioactifs. Le tensioactif anionique SDBS est plus efficace pour obtenir une taille uniforme dans les deux milieux acides. Considérant que la taille la plus basse (30 nm), à une concentration de réactif de 5 mM, la taille des particules diminuait fortement (55 nm) pour la TA CTAB. Les techniques de caractérisation ont été la DLS, potentiel zêta, DRX...[12].

-**Mahian.O et coll (2013)**, ont étudié la dispersion de NP de l'oxyde de zinc dans un mélange d'éthylène glycol-eau avec un rapport de 40/60 en tant que fluide de base, et l'effet des différents tensioactifs sur la stabilité des nanoparticules.

Le citrate d'hydrogène ammoniacal DL et la gomme arabique ont été testés, avec différentes manières ; il a été trouvé que lorsque le citrate d'hydrogène ammoniacal DL est ajouté au mélange de base plus les nanoparticules, avec la condition d'une agitation de 30min plus une ultrasonication durant 60 min. Les nanofluides se stabilisent après l'ajout des NP après 4 heures d'ultrasonication [13].



Figure1-2 :Sédimentation de nanofluide due à l'ajout de citrate d'hydrogène ammoniacal DL au fluide de base avant les nanoparticules.

-**Godymchuk. A et coll (2015)** ont évalué l'influence de la nature des tensioactifs à base d'acide carboxylique et leurs sels sur la stabilité des suspensions de nanoparticules de ZnO dans une solution physiologique à pH 6-8. Les sels de sodium suivants d'acides carboxyliques ont été utilisés comme stabilisants des nanoparticules dans le milieu de la dispersion aqueuse : acétate de sodium, oxalate de sodium, citrate de sodium.

Il a été montré que le degré d'agrégation des particules de ZnO-200 augmentait avec la croissance de l'activité des anions carboxyliques. Il a été constaté que l'impact du pH était fonction de la taille; le pH influait beaucoup moins sur les propriétés d'adsorption, de dispersion et d'électrocinétique des particules de ZnO-40 par rapport aux particules de ZnO-200 nm. La principale raison de la différence entre le comportement des particules de taille micro et nanométrique est une modification du rapport des centres de Bronsted acides, basiques et neutres pour les particules d'échelle nanométrique.

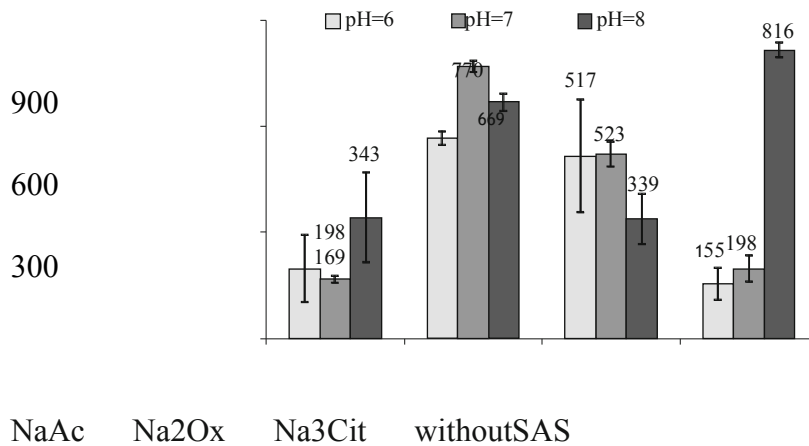


Figure 1-3: Altération de la taille des particules ultrafines de ZnO-200 dans le tampon contenant des groupes carboxyle (10 mM) avec une valeur de pH différente

Ainsi à pH 7 dans la rangée «Acétate⁻ –Citrate³⁻ –Oxalate²⁻», la taille moyenne des particules de ZnO-200 dans les suspensions s'élèvent à «169–523–770» nm, potentiel zêta - «35,9–19,9– + 5,42 mV», respectivement. Le degré d'agrégation des particules de ZnO-40 augmente dans la rangée «Citrate³⁻ –Acétate⁻ –Oxalate²⁻», À pH 7, la taille moyenne des particules de ZnO-40 en suspension est respectivement de « 50–121–430 »nm, potentiel zêta -« - 28,3–14,5– + 2,3 »mV [14].

-Liufu.S. (2005) ont étudié l'adsorption d'un polyélectrolyte, dont le composant est un polymère de sel de sodium d'anhydride maléique, à la surface de particules nanométriques d'oxyde de zinc et sur la stabilité colloïdale de dispersions aqueuses. Lorsque des particules solides sont mises en suspension dans une solution de polyélectrolyte, les chaînes polymères sont adsorbées à la surface des particules et permettent de stabiliser les particules correspondantes. Des suspensions d'oxyde de zinc, ont été ajoutées doucement à une solution contenant des nanoparticules de ZnO synthétisées à une concentration de 0,02g / cm³. Une quantité donnée de NaCl / CaCl₂ a été utilisée pour ajuster la force ionique des suspensions d'oxyde de zinc. Le pH requis a été ajusté par l'ajout de quelques gouttes de 0,1mol / L de solution d'HCl ou de NaOH suivie d'une agitation pendant 30 min dans un bain à ultrasons. Une quantité donnée de polyélectrolyte a été ajoutée à la suspension sous agitation.

Le mélange a été agité pendant 24 h pour des raisons d'adsorption. Les particules ont ensuite été recueillies dans une centrifugeuse (à une vitesse de 10000rpm) et lavé avec de l'eau (à la même valeur de pH et force ionique comme expérience d'adsorption), suivie

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des travaux antérieurs

d'une centrifugation, pour éliminer le polymère non absorbé. La poudre a été séchée à 100°C pendant 12 h.

Les isothermes d'adsorption démontrent que la substance adsorbée quantité augmente à de faibles concentrations de polyélectrolyte et atteint ensuite une valeur de saturation à des concentrations plus élevées ; il a constaté que la quantité adsorbée diminue avec une augmentation du pH.

En résumé, il a été trouvé que le polyélectrolyte stabilisait les nanoparticules d'oxyde de zinc par répulsion électrostatique. Le polyélectrolyte à pH élevé (10) de la solution permet un degré plus efficace de dispersion soutenue des particules. Le polyélectrolyte adsorbé fournit une bonne stabilisation sous la quantité adsorbée saturée, tandis que l'excès en polyélectrolyte floccule le système dispersé [15].

-Tso.C.P et al(2010) L'étude a examiné les caractéristiques et le comportement de trois nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, TiO₂, et SiO₂) dans l'eau. La stabilité de ces trois NP dans diverses concentrations de particules. Les techniques de caractérisation utilisées : DLS, Potentiel Zeta, DRX, MEB...

L'image TEM montre une agrégation de particules considérable a été observée pour chaque NP, entraînant la formation de flocculats primaires agrégées rapidement dans des solutions aqueuses. Les points zéro de charge (pHpzc) des NP ont été obtenus à partir de la mesure des potentiels zêta en fonction du pH. Le pHpzc déterminé de ZnO, TiO₂, et SiO₂ valent environ 8,5, 9 et 3,1 respectivement. TiO₂ et Les nanoparticules de SiO₂ représentent une surface chargée négativement à pH neutre, alors que la surface de ZnO est positive chargée à pH neutre. Il est à noter que le pHpzc rapporté de ZnO, TiO₂ et SiO₂ sont 9-9.6 5-7 et 2-4 respectivement [16].

-Finnegan et al. (2007) ont rapporté que le pHpzc des nanoparticules change avec la taille des nanocristaux; les particules plus petites présentant un pHpzc plus bas. Pour les nanoparticules de ZnO, le pHpzc inférieur à celui rapporté la valeur pourrait être attribuée à la taille de ses nanoparticules [17].

Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des travaux antérieurs

Le ZnO a un degré élevé de capacité tampon pH et que NP ZnO agrégées rapidement lorsque le pH est inférieur à 5.1 ; ce qui peut être attribué à l'existence d'espèces de zinc dissoutes.

Les tailles des particules ZnO se situent entre 234 et 351 nm en 1h au pH initial supérieur à 7.5 alors que la taille moyenne des particules dépasse 1.000 nm après 60h [18].

-Fatehah.M.O ; Aziz.H.A.et Stoll.S (2014) ont étudié la stabilité des nanoparticules de ZnO en solution aqueuse en prenant en considération l'influence des effets de pH et de dissolution.

Cette étude a présenté la stabilité du pH de la suspension de ZnO en fonction du temps ; suivie de l'évolution de potentiel zéta de fonction du pH. La préparation de la suspension de ZnO (25 – 50 – 100 mg/l), Ils ont constaté que la région de pH la plus stable atteinte en 1 h pour tous trois dispersions[19].

Les espèces de zinc dominantes existent en solution aux valeurs de pH respectives à pH 3.4 [Zn^{2+}] ; à pH 7.7 [$Zn(OH)^+ = Zn^{2+}$] et à pH 11.6 [$Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_2$]. Pour leur part, **Bian et coll[20]** ont montré que le pH d'une suspension de ZnO (250 mg/ l) avec 0.02 NaCl ajouté stabilisé au bout de 10 heures de pH 6 à 7.

Le plus important à signaler dans ce travail est que la présence d'une surface de charge sur l'oxyde métallique résulte de deux mécanismes, l'adsorption de proton ou d'hydroxyles sur les sites de surface et le dépôt du métal hydroxylé espèces de la solution.

Les résultats globaux montrent que le potentiel zéta des deux suspensions (25 ; 100 mg/l) sont similaires et que la concentration en ZnO ne pas affecter la charge de surface des NPs de ZnO sur la plage de pH=7.3 et 7.7 et le potentiel zéta est +23 mV.

La charge de surface est affectée par la réaction chimique entre la surface de ZnO et le milieu liquide exemple : $ZnO_{(s)} \leftrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + O^{2-}_{(aq)}$

Ils ont observé que le point isoélectrique à un pH = 6.4, qui diffère légèrement de celui de **Berg et al[21]** que le point isoélectrique était à pH = 7.13. Au fur et à mesure que le pH diminue, une charge d'inversion progressive en surface de la NP se produit de positif à neutre puis négatif en raison de l'importance de la dissolution de ZnO. A pH = 3.6 le PZ a été mesuré à -3.25 (+ 0.25) mV pour les deux concentrations.

Partie expérimentale

Introduction :

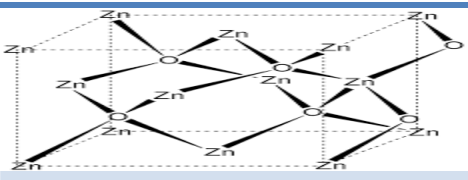
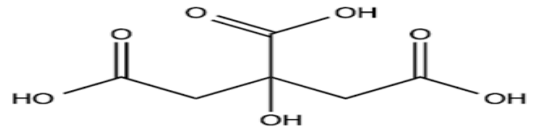
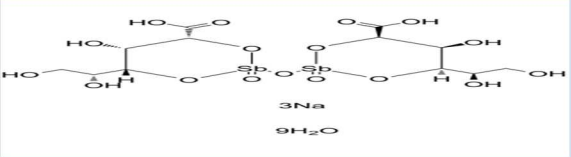
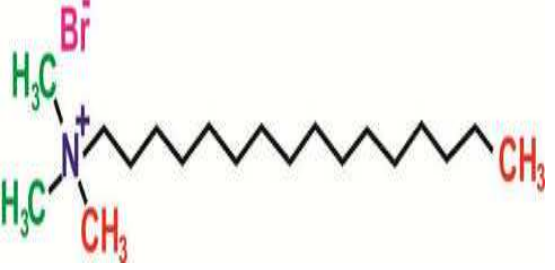
Cette partie est consacré en premier lieu à la présentation des produits utilisés ainsi que la description des différentes étapes et procédures de préparation des dispersions aqueuses de ZnO avec différents types de tensioactifs appartenant aux familles des ioniques et des non ioniques.

Nous nous intéressons à l'aspect de préparation des solutions nanofluides.

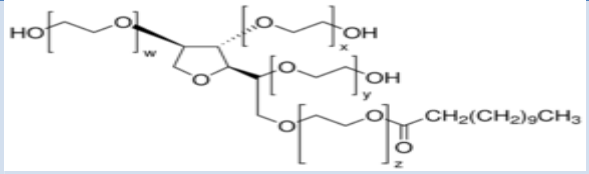
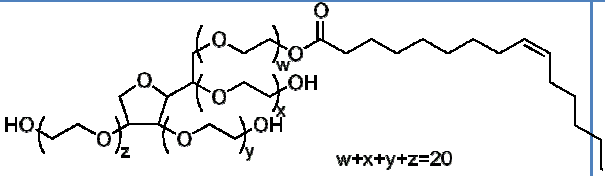
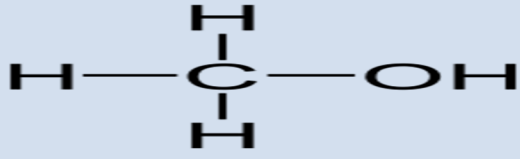
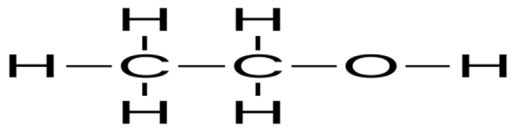
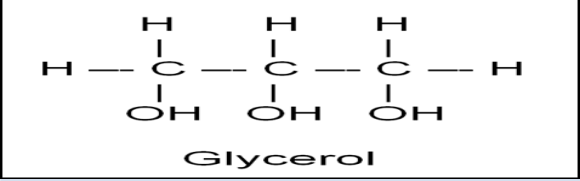
1. Matières premières utilisées :

L'ensemble des produits utilisés pour la préparation des dispersion est résumer dans le tableau

Tableau2-1 : les produits utilisés pour la préparation des dispersions

Produits	Formule	Structure	Masse molaire (g/mol)
Oxyde de zinc (ZnO)	ZnO		81.38
acide citrique(Ac)	C ₆ H ₈ O ₇		192.12
Tri-sodium citrate(TCS)	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ·2H ₂ O		294.10
Bromure de décyltriméthyl ammonium(CTAB)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br		624.823

Partie expérimentale

Tween20	$C_{58}H_{114}O_{26}$		1227.54
tween80	$C_{64}H_{124}O_{26}$		1310
Méthanol	CH_3OH		32.0419
Éthanol	C_2H_5OH		46.07
Glycérol	$C_3H_8O_3$		92,09382

Note : l'eau distillé utilisée dans la préparation des solutions est d'une tension superficielle égale à 67.54 mN/m, une conductivité de 7.50 μ S/cm et un pH=6.

Partie expérimentale

2.Méthodes de préparation des dispersions :

➤ Préparation du milieu tampon :

Pour préparer une solution tampon, on réalisera un mélange entre un acide faible et sa base conjuguée. La solution sera tamponnée à un pH égal au pKa du couple.

Dans notre expérience on a réalisé des solutions tampons citrate (fluide de base) pour cela :

- * On pèse 4.8 g d'acide citrique dans 250 ml d'eau distillée.
- * On pèse 7.35 g de tri-sodium citrate dans 250 ml d'eau distillée.

Tableau2-2: Quantités des mélanges dans les milieux tampon.

pH	AC ml	TCS ml
3.0	82.0	18.0
4.0	59.0	41.0
5.0	35.0	65.0
6.0	11.5	88.5

On prend 35 ml de AC et 65 ml TCS pour obtenir une solution tampon de pH=5.

➤ Préparation de la dispersion d'oxyde de zinc (ZnO) :

On pèse 0,1g de ZnO avec 100ml de solution tampon on obtient une solution transparente après une agitation de 15 min par la suite on ajoute 0,1g de CTAB et on remet sous agitation de 25 min et US de 30 min) on obtient une meilleure dispersion.

Le même protocole a été adopté avec les autres tensio-actifs (0,1g tween80,20) .Une fois on augmente la quantité de ZnO et on augmente les quantités des tensio-actifs.

Partie expérimentale

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau 2.3 : Résultats des solutions nanofluides après 24h d'agitations par rapport aux différents concentrations des NPs de ZnO et des tensioactifs.

Essai	Avec l'ajout des tensioactifs	Résultats (après une semaine)
Sans tensio-actif		
[0.1%] ZnO	•[0.1%] - [0.3%] CTAB	Une bonne dispersion (solution claire et pas de sédimentation)
	•[0.1%] - [0.3%] Tween80	
	•[0.1%] - [0.3%] Tween20	
[0.2%] ZnO	•[0.1%]- CTAB	Solution claire
	•[0.2%] CTAB	s. N'est pas claire avec sédimentation
	•[0.3%] CTAB	
	•[0.1%] - [0.3%] Tween80	Une bonne dispersion (solution claire et pas de sédimentation)
•[0.1%] - [0.3%] Tween20		
[0.3%] ZnO	•[0.1%] - [0.3%] CTAB	s. Claire pas de sédimentation
	•[0.1%] - [0.3%] Tween80	S. N'est pas claire avec sédimentation
	•[0.1%] - [0.3%] Tween20	S. Claire pas de sédimentation

Partie expérimentale

3- L'utilisation de co-solvant organique dans le fluide de base :

Cette étape a été réalisée afin de vérifier l'effet de l'incorporation d'un solvant organique, à savoir le méthanol, l'éthanol et le glycérol sur la stabilité des dispersions de ZnO.

On met dans chaque solution des solutions précédent un rapport volumique d'alcool : Méthanol, Ethanol, Glycérol soit:10 ;20 ;30 ;40 ;50 ; 60 ; 70 ; 80 ; 90 ml. Le fluide de base devient alcool/eau ou glycérol/eau et on remarque les résultats obtenu après agitation 15 min et ultrason 30 min (tableau 2-3)

Tableau2-4: Etats des dispersions de ZnO dans les mélanges alcools/eau et glycérol/eau

Stabilité des dispersions	% Méthanol	% Ethanol	% Glycérol
Bonne	(10 - 60)	(10 -80)	(10 -90)
Mauvaise	(70 -;90)	90	-

Résultats et discussion

D'après l'expérience, on remarque :

- La limite maximale de CTAB pour dispersé le ZnO est:0,1% de CTAB maximum pour dispersé 0,3% de ZnO max.
- La limite de tween80 pour la dispersion de ZnO est : 0,2% tween 80 maximum disperse 0,2% ZnO.
- La limite de tween20 pour la dispersion de ZnO est :maximum 0,2% Tween 20 disperse max 0,3% ZnO.

- Tween20 disperse mieux que tween80.

- CTAB et tween20 disperse une quantité maximale de ZnO 0,3%.

-La quantité maximale de ZnO dispersent dans solution tampon a pH=5 est 0,3%.

-Le ZnO ne disperse pas dans l'eau distillé.

En conclusion, il ressort des résultats obtenus que les tensioactifs sont indispensables à la dispersion des NP ZnO en milieu aqueux. Le Tween20 (HLB=17) plus hydrophile que le Tween 80 (HLB=17) montre une meilleure disposition à disperser le ZnO.

Les résultats indiquent également que le tensioactif cationique est plus apte à disperser les NP ZnO.

Les mélanges glycérol/eau ont montré une aptitude plus intéressante à stabiliser les dispersions ZnO en milieu citrates.

Conclusion générale

Tout au long de la préparation de notre projet de fin d'étude, nous avons essayé de faire une étude sur la stabilisation des nanofluides à base d'oxyde de zinc destinés à l'élaboration de film polymérique à base de polysaccharides.

Nous nous intéressons notamment aux différentes méthodes de dispersion de ces nanoparticules dans différents dispersants de la famille des tensioactifs ou des polymères amphiphiles.

Alors, notre étude focus sur la stabilité des nanofluides à base de ZnO en raison de ces nombreuses propriétés qui lui sont connues, avec l'utilisation des tensioactifs en différentes concentrations comme dispersant, et aussi l'ajout des co-solvants organiques au fluide de base.

Enfin, les résultats obtenus de cette étude montrent que :

- L'utilisation des différents tensioactifs améliore de beaucoup la dispersion des particules nanométriques (ZnO) dans un fluide de base à caractère tampon.

- Le fluide de base sans alcool a une stabilité primaire mais avec l'ajout d'un alcool le nano fluide aura une bonne stabilité.

L'étude montre que les fluides de base à base de ZnO peuvent constituer des fluides de préparation de films.

Référence bibliographique

- [1] : RIBIERO João-Paulo, ‘‘Nano-fluides pour les applications thermiques’’, Dossier Technique de l’ingénieur, nm5115, 2009.
- [2] : XuefengShaoa, Ying Chena, Songping Moa, Zhengdong Cheng, Tao Yin, ‘‘Dispersion Stability of TiO₂-H₂O Nanofluidscontaining Mixed Nanotubes and Nanosheets’’, EnergyProcedia 75 (2015) 2049 – 2054.
- [3] : N.Hamraoui, ‘‘Etude numérique du transfert de chaleur dans les nano-fluides en configuration’’ de Rayleigh-Bénard. Diplôme de master En Physique des fluides et des transferts, université de tunes 2013.
- [4] : Amin Behzadmehr Hassan Azarkish ‘‘An Introduction to the nanofluid’’ universty of Sistan and Baluchestan, 2000.
- [5] : X. Feng, H. Ma, S. Huang et al , ‘‘Aqueous-organic phase-transfer of highly stable gold, silver, and platinumnanoparticles and new route for fabrication of gold nanofilmsat the oil/water interface and on solid supports’’, Journal of PhysicalChemistry B, vol. 110, no. 25, pp. 12311–12317, 2006.
- [6] : X. Wei and L.Wang, ‘‘Synthesis and thermal conductivity of micro fluidcoppernanofluids’’, Particuology, vol. 8, no. 3, pp. 262–271, 2010.
- [7] :SayantanMukherjee,Somjit Paria, ‘‘ Preparation and Stability of Nanofluids-A Review , IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)’’ Volume 9, Issue 2 (Sep. - Oct. 2013), PP 63-69.
- [8] : S. Brochen, ‘‘Propriétés Electriques Du ZnO Monocristallin’’, Université De Grenoble: HAL, 2012.
- [9] : Gyu-Chul Yi et coll, ‘‘ZnOnanorods: synthesis,characterization and applications ‘’ Semicond. Sci. Technol.20(2005) S22–S34.
- [10] : Paula Judith Perez Espitia, et coll, Optimized dispersion of ZnOnanoparticles and antimicrobialactivityagainstfoodbornepathogens and spoilagemicroorganisms, J NanopartRes (2013).
- [11] : Dastjerdi et Montazer 2010; Ma, Williams, et al. 2013.

Référence bibliographique

- [12] Chaudhuri, R. G., & Paria, S. (2010). Synthèse de nanoparticules de soufre dans des solutions aqueuses de tensioactifs. *Journal de la science des colloïdes et des interfaces*, 343(2), 439–446. doi:10.1016/j.jcis.2009.12.004
- [13] Mahian, O., Kianifar, A., et Wongwises, S. (2013). Dispersion de nanoparticules de ZnO dans un mélange d'éthylène glycol – eau, exploration de la densité en fonction de la température et analyse de la sensibilité. *Journal cluster science*, 24(4), 1103-1114. Doi : 10.1007/s10876-013-0601-4
- [14] Godymchuk, A., Karepina, E., Yunda, E., Lyamina, G., Kosova, N., et Kuznetsov, D. (2015). Etude de stabilité de nanoparticules de ZnO dans des solutions aqueuses d'anions carboxylate. *Journal de recherche sur les nanoparticules*, 17(3). Doi : 10.1007/S11051-015-2896-6
- [15] Liufu, S. (2005). Adsorption de polyélectrolyte à la surface de nanoparticules de ZnO et stabilité des dispersions colloïdales. *Bulletin scientifique chinois*, 50(15), 1570. Doi : 10.1360/982004-575
- [16] Tso, C., Zhung,C., Shih, Y., Tseng, Y.-M., Wu, S., et Doong, R. (2010). Stabilité de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des solutions aqueuses. *science et technologie de l'eau*, 61(1), 127-133. Doi : 10.2166/wst.2010.787
- [17] Finnegan, M. P., Zhang, H. Z., Ridley, M. K. et Banfield, J. F., 2007. Stabilité de phase et transformation dans des nanoparticules d'oxyde de titane dans solutions aqueuses dominées par l'énergie de surface. *J. Phys. Chem.C* 111 (5), 1962-1968
- [18]Tso, C., Zhung,C., Shih, Y., Tseng, Y.-M., Wu, S., et Doong, R. (2010). Stabilité de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des solutions aqueuses. *science et technologie de l'eau*, 61(1), 127-133. Doi : 10.2166/wst.2010.787
- [19] FatehahMO,Aziz, HA et Stoll, S.(2014).stabilité des nanoparticules de ZnO en solution. Influence des effets de pH, de désagrégation. *Journal de Science des colloïdes et biotechnologie*, 3 (1), 75-84. Doi : 10.1166 /jcsb.2014.1072
- [20] S. W. Bian, I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe et V. H. Grassian, *Langmuir* 27 (2011)
- [21] J. M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda, and C. M. Sayes, *Nanotoxicology* 3, 4 (2009)

Perspective

Malheureusement a cause de cette épidémie (covid-19) on a pas arrivé à des résultats important, donc cette étude n'est qu'une initiation sur les nanofluides, alors on peut mettre cette recommandation :

Une étude détaillée de la distribution des tailles des NP au sein des NF est primordiale.

