

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Blida 1**



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue d'obtention du diplôme de Master

Option : Génie de l'Environnement

Thème

*Elaboration et caractérisation des  
nanoparticules d'oxyde Bi-Fe par la  
méthode de Co-précipitation et son  
application à l'élimination de BM*

**Présenté par :**

- Mlle. MESSAOUI Nour Elhouda
- Mr. BOUDACHE Islem

**Encadré par :**

- Dr. A. HADDAD

**Année Universitaire : 2022/2023**



# Remerciements

*Nos remerciements, avant tout à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant toutes ces longues années d'études afin que nous puissions arriver à ce stade .*

*Nous voudrions tout d'abord adresser toute notre gratitude à Monsieur*

*HADDAD AHMED*

*Maitre de recherche et directeur de division du centre de recherche en technologies*

*industrielles à Chéraga, pour sa patience, sa disponibilité , ses judicieux conseils et surtout la chance qu'il nous a donné d'élargir notre horizon scientifique et d'approfondir notre apprentissage dans ce domaine. C'est un homme qu'on estime pour son honnêteté .nous espérons pouvoir encore relever de nombreux autres défis avec lui dans les prochaines années .*

*Nous exprimons notre profonde gratitude au Pr. BADIS nos professeur et chef d'option pour sa patience et son accompagnement.*

*Nous présentons nos chaleureux remerciements à tout le personnel de l'entreprise de **CRTI***

*Pour ses accompagnements durant la période du stage.*

*Nos remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'examiner notre travail.*

*Département de génie de procédés*



## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à*

*A celui qui était toujours présent pour m'encourager à aller vers le mieux et le meilleur, à **mon cher Père.***

*A celle qui a toujours attendu ma réussite, à mon vaste abrid'amour et de tendresse, à **ma chère mère.***

*A mes très chères sœurs : **Nada, Hiba et Samia.***

*A mes chers élèves Bac et Bem 2023.*

*A tous mes camarades de promotion Master 2023, et spécialement à mon binôme **Islem.***

*Tu t'es vivement engagé et énormément dévoué je te remercie pour tes énormes efforts, que dieu te bénisse et te réserve d'aussi belles choses que ta personne.*

*A celle qui a toujours cru en moi et sans aide, ses conseils et ses encouragements ce travail n'aurait vu le jour ;  
Merci d'être toujours là pour moi.*

**NOUR...**



## Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mon cher **Père** .tu m'as inculqué le sens des responsabilités, l'optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie,*

*A ma très chère **Mère**, autant de phrases aussi expressives sur et éloquentes soient elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.*

*A mon cher frère « **Faycel**», ainsi qu'à ma sœur « **Asma** », pour leur encouragements et leur soutiens et pour la complicité et l'entente qui nous unis.*

*A ma binôme « **Nour** », pour son sérieux devant les difficultés de ce modeste travail, je te remercie.*

*. Que toute personne m'ayant aidé de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.*

*Islem....*

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Nomenclature	
Introduction générale	1

---

## Chapitre 1 : Étude bibliographique

---

I.1 Introduction	3
I.1.1 Les nanotechnologies et l'environnement	3
I.2 Les nanomatériaux	4
I.2.1 Les familles des nanomatériaux	5
I.2.2 Les classes des nanomatériaux	6
I.2.3 procédés d'élaboration des nanomatériaux	7
I.3 Introduction aux nanoparticule	8
I.3.1 Définition	8
I.3.2 procédés de synthèse des nanoparticules	8
I.4 Généralité sur le bismuth	9
I.4.1 Oxyde de bismuth (III) $\text{Bi}_2\text{O}_3$	10
I.4.2 L'impact du bismuth sur l'environnement	10
I.4.3 Méthodes de synthèse de nitrate de bismuth	10
I.4.4 Le procédé de Co-précipitation	11
I.4.4 .1 Les voies de la méthode Co précipitation	14
I.4.4. 2-Les types de la méthode Co précipitation	15
I.4.4 .3 Les avantages de la méthode Co précipitation	15
I.4.4 .5-Les inconvénients de la méthode Co précipitation	16
I.4.4.6 Les paramètres de synthèse de la méthode Co précipitation	16

I.5 Généralités sur les colorants .....	16
I.5.1 Utilisation et application des colorants .....	16
I.5.2 Classification des colorants .....	17
I.5.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux .....	17
I.6 Les procédés d'élimination des colorants .....	18
I.6.1 Définition de l'adsorption .....	18
I.6.2 Types d'adsorption .....	18
I.6.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant .....	19
I.6.4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	20

---



---

## **Chapitre 2 : Matériel et méthodes**

---



---

II.1 Matériel et méthode.....	23
II.1.1 Principe de Co-précipitation .....	24
II.2 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules bismuth par Co-précipitation.....	25
II.2.1 Le procédure .....	25
II.2.2 Protocole utilisé.....	25
II.3 Technique de caractérisation .....	27
II.3.1 Spectroscopie infrarouge FTIR .....	27
II.3.2 Diffraction de rayon x (DRX).....	28
II.3.3 Principe de granulométrie laser .....	29
II.3.4. Spectroscopie UV-Vis.....	30
II.4 Application par adsorption des colorantes .....	32
II.4.1 Caractérisation des colorants étudiés .....	32
II.4.2. Préparation de solution mère de bleu de Méthylène .....	33
II.5 Le protocole d'application des nanoparticules élaboré à l'adsorption de colorant « Bleu méthylène ».....	33

---

## **Chapitre 3 : Résultats et discussions**

---

III.1 Résultats des analyses par diffraction des rayons X.....	35
III.1.1 La taille des cristallites .....	38
III.2 Résultats d'analyse granulométrie laser .....	41
III.3 Résultats des analyses par spectroscopie infrarouge FTIR « ATR ».....	42
III.4 Caractérisation de Spectroscopie UV-Visible .....	44

---

## **Conclusion Générale**

---

Références bibliographiques

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> : échelle des dimensions.....	3
<b>Figure I.2</b> : (Picture source: futuretimeline.net).....	4
<b>Figure I.3</b> : <i>Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1</i> .....	6
<b>Figure I.4</b> :La classification des nano-objets selon leur degré de dimension nanométrique.....	6
<b>Figure I.5</b> : Procédés d'élaboration des nanomatériaux.....	7
<b>Figure I.6</b> : Gamme des tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimique et biologiques.....	8
<b>Figure I.7</b> : nitrate de bismuth et sa structure.....	10
<b>Figure I.8</b> : Diagramme de La Mer représentant la concentration du soluté en fonction du temps et les mécanismes de nucléation et de croissance des particules (inspirée de La Mer <i>et al.</i> ).....	11
<b>Figure I-9</b> : Différents modes de nucléation .....	13
<b>Figure I.10</b> :Schéma de l'adsorption de BM sur la surface du solide .....	18
<b>Figure I.11</b> : Mécanisme d'adsorption, 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne(Dans les pores) ; 3-migration en surface.....	20
<b>Figure II.1</b> : organigramme de la synthèse de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}$ par Co- précipitation.....	26
<b>Figure II.2</b> : l'appareille du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier-ATR.....	27
<b>Figure II.3</b> : Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan ( hkl ).....	28
<b>Figure II.4</b> : L'appareille de la diffractomètre par rayon X de type BRUKER $D_2$ PHASER 2G.....	29
<b>Figure II.5</b> : L'appareille de granulométrie laser.....	29
<b>Figure II.6</b> :L'appareille de la spectroscopie UV-visible de type « JENWAY 6305 UV/Vis.....	31
<b>Figure II.7</b> : le bleu de méthylène.....	33
<b>Figure II.8</b> : solution de bleu de méthylène.....	33
<b>Figure III.1</b> : Spectre Rayon X de notre L'échantillon .....	36
<b>Figure III.2</b> : diffractogramme de nanoparticule bismuth- oxyde « <i>fiches JCPDS N°01-074-1374</i> » .....	36
<b>Figure III.3</b> : diffractogramme de nanoparticule bismuth- Iron oxyde « <i>fiches JCPDS N°01-072035</i> ».....	37
<b>Figure</b> Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. <b>.4</b> : la taille de cristallites	



par la méthode de Scherrer « phase1».....	39
<b>Figure</b> Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. <b>II.5:</b> la taille de cristallites par la méthode de Scherrer «phase2 » .....	40
<b>Figure</b> Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. <b>II.6 :</b> Analyse granulométrique de particules de l'oxyde de $\text{FeBiO}_3$ .....	41
<b>Figure III .7 :</b> Spectre ATR effectués à la solution mer de bleu méthylène .....	42
<b>Figure III 8 :</b> Spectre ATR effectués à 0,1g de solution bleu méthylène.....	43
<b>Figure III 9 :</b> représente le rendement en fonction des masses.....	44
<b>Figure III. 10 :</b> représente le rendement en fonction de PH .....	45

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1:</b> Récapitulatif de quelques propriétés physico-chimiques du bismuth.....	9
<b>Tableau I.2 :</b> Classification des colorants.....	17
<b>Tableau I.3 :</b> Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	19
<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques des appareils/équipements utilisés:(Appareil utilisé, son Description sa photo) .....	24
<b>Tableau II.2 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène.....	32
<b>Tableau III.1 :</b> Nom et formule de l'échantillon « phase 1 ».....	37
<b>Tableau</b> Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.. <b>2 :</b> paramètre des mailles de l'échantillon« phase 1».....	38
<b>Tableau III.3 :</b> Nom et formule de l'échantillon « phase 2 ».....	39
<b>Tableau III.4 :</b> paramètre des mailles de l'échantillon « phase 2 ».....	40

## Abréviations

<b>BiFeO<sub>3</sub></b>	Oxyde de Fer et Bismuth
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxyde de Bismuth
<b>Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O</b>	Nitrate de bismuth
<b>BM</b>	Bleu méthylène
<b>CVD</b>	Chemical vapor deposition
<b>DRX</b>	La diffraction de rayons X
<b>FTIR</b>	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>IR</b>	L'infrarouge
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>PVD</b>	Physical vapor deposition
<b>UV-Vis</b>	Ultra violet visible
<b>VLS</b>	vapeur-liquide-solide

## Résumé

La recherche autour des nanoparticules (NPs) connaît un engouement très marqué dans la communauté scientifique.

Ce mémoire consiste à élaborer des nanoparticules d'oxyde de bismuth (BiO) par la méthode de Co-précipitation, sous un protocole expérimental et sous différentes conditions de température et de PH, ensuite on a caractérisé ces nanoparticules par différentes techniques d'analyses : Spectroscopie infrarouge FTIR, Diffraction de rayon X (DRX), et Spectroscopie UV-Vis ; puis on a utilisé ces dernières pour l'adsorption de colorant (Bleu de Méthylène,).

## Abstract

Research around nanoparticles (NPs) is very popular in the scientific community.

This thesis consists in developing bismuth iron (BiO) nanoparticles by the Co-precipitation method, under an experimental protocol and under different temperature and PH conditions, then these nanoparticles were characterized by different analysis techniques: FTIR infrared spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and UV-Vis spectroscopy; then to use the nanoparticles for the application to the adsorption of the dye (Methylene blue,).

## ملخص

تحتل الأبحاث حول الجسيمات النانوية بشعبية كبيرة في المجتمع العلمي.

تكون هذه الأطروحة من تطوير جزيئات نانوية (BiO) بطريقة الترسيب المشترك, بموجب بروتوكول تجريبي وتحت ظروف درجات حرارة ودرجة حموضة مختلفة, ثم تميزت هذه الجسيمات النانوية بتقنيات تحليل مختلفة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR, وانحراف الأشعة السينية (XRD), والتحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية, تم استخدام الأخير لامتناس الأصباغ (الميثيلين الأزرق).

# *Introduction générale*

## Introduction générale :

Les nanotechnologies et les nanosciences constituent un domaine de recherche et de développement technologique. Ces dernières années, en raison de leur utilisation dans différents domaines (transmission et stockage d'informations magnétiques, catalyse, biotechnologie, diagnostic médical, imagerie par résonance magnétique, décoloration, etc.). Les nanoparticules se caractérisent par leurs propriétés magnétiques, optiques, électroniques et catalytiques uniques, qui diffèrent des particules solides ou des molécules par leur taille et leur forme, ce qui rend leur utilisation dans différentes applications très importante.

L'élaboration de ces nanoparticules est réalisée par plusieurs méthodes : des méthodes chimiques telles que la Co-précipitation, le sol-gel, la microémulsion, des méthodes physiques telles que la pyrolyse laser et la décomposition catalytique, des méthodes biologiques et mécaniques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est l'élaboration des nanoparticules Oxyde De Bismuth par la méthode de Co-précipitation puis les appliqués dans le traitement et l'élimination de colorant (bleu de méthyle). Nos études expérimentales sont suivies par l'application de trois techniques d'analyses : la première c'est la spectroscopie infrarouge FTIR-ATR ; la deuxième c'est la diffraction par des rayons X DRX et en fin la troisième c'est la Spectroscopie UV-Vis.

Le travail est divisé en 3 chapitres :

1. Le premier chapitre résume toute la partie théorique, il est consacré aux différentes définitions des nanométrie, généralités sur les nanomatériaux et les nanoparticules, leurs méthodes d'élaboration ainsi que leurs applications dans les divers domaines.
2. Dans le deuxième chapitre nous présentons la partie expérimentale dans un premier lieu, le matériel et les méthodes utilisées pour la synthèse de nanoparticules par le procédé de Co-précipitation. Puis, une présentation des différentes techniques de caractérisation et l'application de ces nanoparticules dans le traitement d'élimination de colorant.
3. Le troisième chapitre est réservé aux recettes et interprétations.  
Et nous terminons par une conclusion.

# *Chapitre 1 :*

# *Étude bibliographique*

## I.1 Introduction

Actuellement, de nombreuses recherches s'orientent vers l'infiniment petit : le nano monde. Préfixe "nano-" est lié aux nanomètres, c'est-à-dire la longueur de mesure du système international égale à Milliardième de mètre «  $10^{-9}$ m ». Dans la nature, cette échelle est commune : des collections d'atomes 0,1 nm pour former des molécules, des protéines, des substances, etc. Pour les humains, la manipulation des matériaux de cette taille sont les plus proches de la manipulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux et donc on parle de la nanotechnologie.

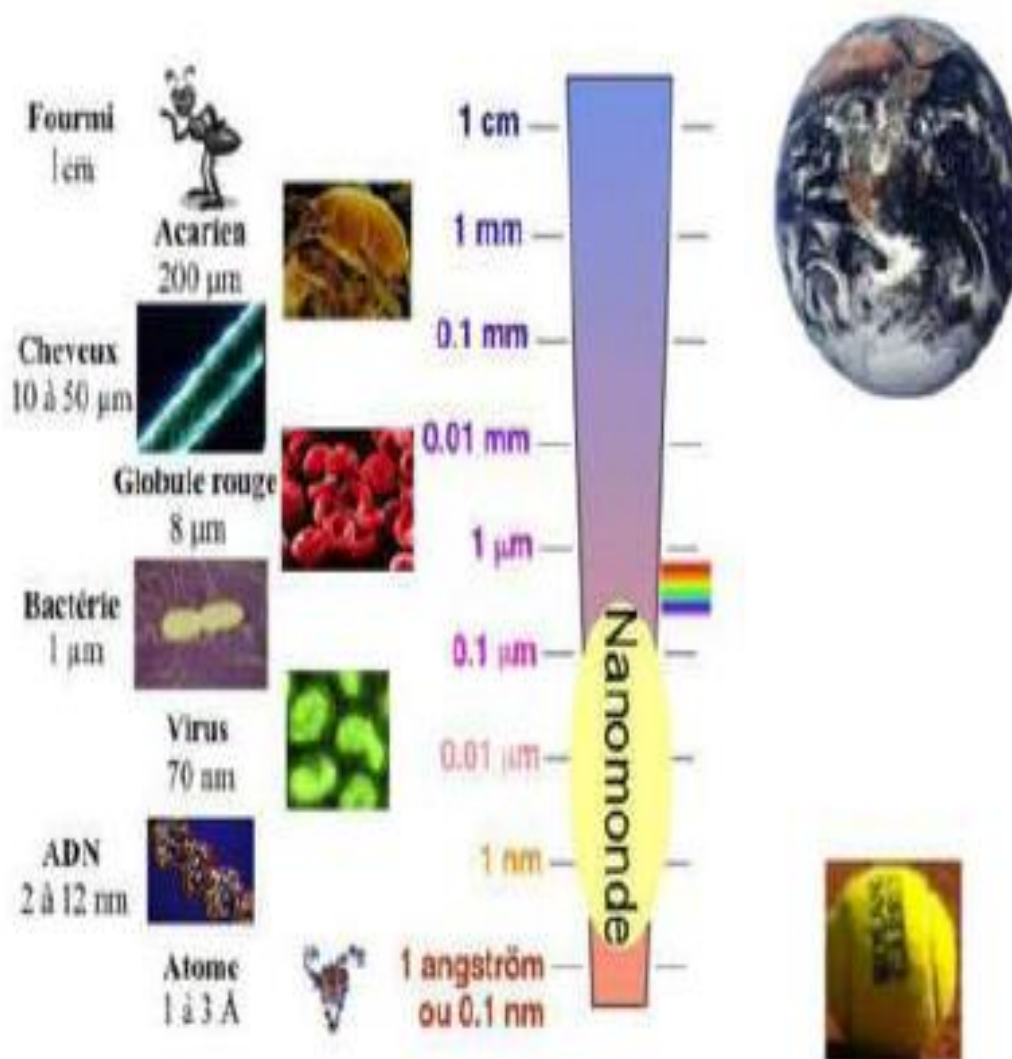


Figure I.1 : échelle des dimensions [1]

### I.1.1 Les nanotechnologies et l'environnement

Aujourd'hui, nous pouvons trouver des applications de la nanotechnologie dans l'environnement.

Des marchés comme la dépollution, le traitement de l'eau, les emballages éco-responsables et absorbants de pétrole.



- Matériel de traitement de l'eau
- Purifier l'eau à l'aide de la nanotechnologie en utilisant des nanomatériaux tels que Nanotubes de carbone et fibres d'aluminium ou nano filtration. Le principal avantage de les nano filtres sont utilisés car ils nécessitent moins la pression qui pousse l'eau à travers le filtre : Bien que les pores soient plus petits, l'intérieur les nanotubes sont plus lisses et l'eau s'écoule plus facilement.
- De plus, ils sont plus efficaces, ils ont très grande surface qui se nettoie facilement. Les nano filtres peuvent éliminer les sédiments, les déchets chimiques, les particules chargées, les bactéries et autres agents pathogènes, tels que les virus. Ils peuvent également éliminer d'autres oligo-éléments tels qu'es impuretés visqueuses telles que l'arsenic et l'huile.



Figure I.2 :(Picture source: futuretimeline.net)

## I.2 Les nanomatériaux

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 1 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  $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ .

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 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique

### I.2.1 Les familles des nanomatériaux

Il existe deux types de nanomatériaux : les nano-objets et les matériaux nanostructures.

Voir **Figure I.3**

#### a. Les nano-objets

Ce sont des matériaux aux dimensions suivantes : un, deux ou trois, à l'échelle du nanomètre

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

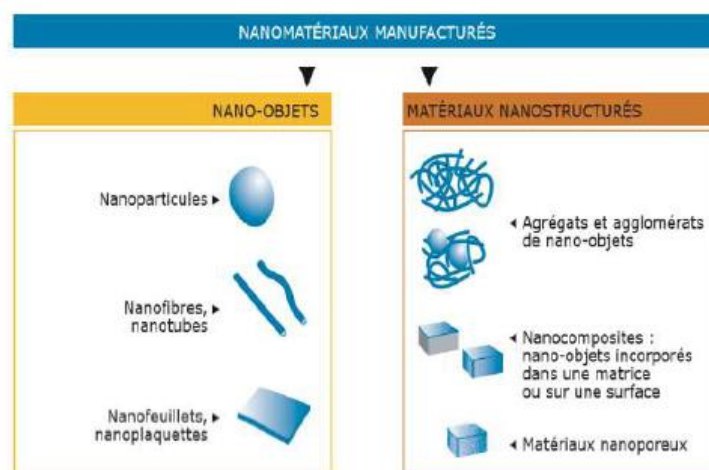
---

(1 et 100 nm). Les nano-objets peuvent être utilisés sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel. Il est possible de distinguer trois catégories :

- b. Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes:** ce sont des nano-objets à une seule dimension externe, dont la taille se situe à l'échelle nanométrique, nous citons parmi eux : les nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure et de cadmium, etc.
- c. Les nano fibres, nanotubes, nano filaments ou nano bâtonnets :** ces termes désignent des nano-objets longilignes à deux dimensions externes dont la section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanométrique et de longueur comprise entre 500 et 10000 nm, par exemple : les nanotubes de carbone, nano fibres de polyester, nanotubes de bore, etc.
- d. Les nanoparticules :** également appelées particules ultrafines (PUF), sont des molécules à trois dimensions dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres. Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. On distingue les nanoparticules « élaborées », fabriquées artificiellement, et les « émissions secondaires ». Les nanoparticules de latex, d'oxyde de bismuth, et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane, de carbonate de calcium constituent un exemple de nanoparticule.
- e. Les matériaux nanostructures**

Ce sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres. On peut distinguer plusieurs familles :

- f. Les agrégats et agglomérats de nano-objets :** se présenter sous forme individuelle c'est-à-dire sous forme de particules primaires ou sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm ;
- g. Les nano composites :** ce sont des matériaux composés d'une matrice polymère dans laquelle des particules inorganiques dispersées de taille nanométrique sont appelées charges. Ces charges, de nature et de forme variées, joueront le rôle de renfort et permettront d'améliorer les propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques de la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Les polymères chargés de nanotubes de carbone sont un exemple de nano composites utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids.
- h. Les matériaux nano poreux :** ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Un exemple de ces matériaux est les aérogels de silice qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique.



**Figure I.3 :** Classification des nanomatériaux selon la norme ISO TS 80004-1[1]

## I.2.2 Les classes des nanomatériaux :

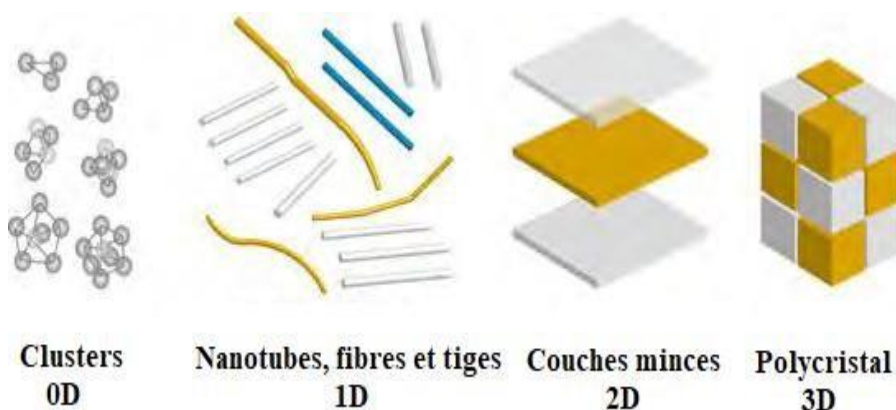
On peut classer les nanomatériaux en quatre familles selon leurs formes :

**Matériaux de dimension zéro ou (0D) :** ce sont des matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques ;

**Matériaux de dimension un ou (1D) :** ce sont des matériaux sous forme de nano-fils ou de nanotubes.

**Matériaux de dimension deux ou (2D) :** ce sont des matériaux sous forme de film mince, parmi lesquels on cite les dépôts d'agrégats ou les revêtements épais obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique

**Matériaux de dimension trois ou (3D) :** ce sont des matériaux sous forme compacte Comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.



**Figure I.4:** La classification des nano-objets selon leur degré de dimension nanométrique [3]

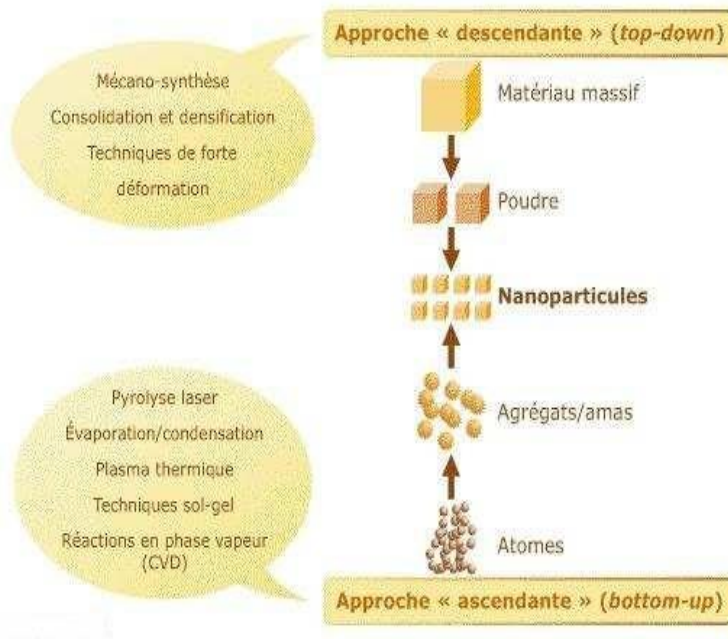
## I.2.3 Procédés d'élaboration des nanomatériaux :

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes.

La méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). Les deux approches sont illustrées sur la **Figure I.5**. La première utilise un précurseur moléculaire. En partant d'une molécule, on fait une synthèse chimique qui permet d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique, c'est la voie ascendante ou approche bottom-up

La seconde consiste à prendre un objet de grande taille de le tailler afin d'obtenir un objet de plus petite taille, c'est la voie descendante ou approche top-down



**Figure I.5** : Procédés d'élaboration des nanomatériaux[4]

**L'approche ascendante « bottom-up » :** L'approche ascendante « bottom-up » tire profit de l'auto-organisation des atomes pour former des structures organisées avec une haute qualité cristalline à l'échelle nanométrique. Différentes méthodes en bottom-up ont été utilisées pour la synthèse de nano fils tel que la croissance vapeur-liquide-solide (VLS) l'ablation laser la décomposition par évaporation thermique et autres techniques

**L'approche descendante « top-down » :** L'approche descendante « top-down » est la méthode la plus utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables en des systèmes complexes.

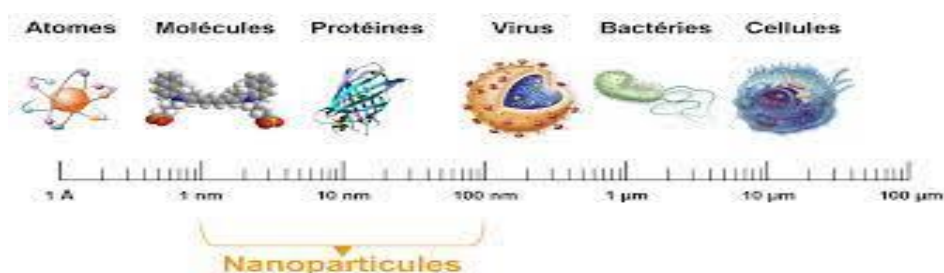
Dans cette approche, on utilise des techniques de lithographie et de gravure pour former les nano-fils, le paramètre important est la longueur d'onde utilisée pour la lithographie car la taille de l'objet fabriqué en dépend

## I.3 Introduction aux nanoparticules :

### I.3.1 Définition :

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

A ce jour, il n'y a pas de consensus sur la définition des nanoparticules. Cependant, les nanoparticules sont généralement définies comme des particules ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm. INERIS (2007) parle des nano-objets qui sont traditionnellement appelés nanoparticules ou particules ultrafines inférieurs à 100, nanotubes, nano fibres, nano fils, nano-objets cylindriques, dont les dimensions individuelles peuvent être supérieures à 100 nanomètres, mais le diamètre va de 1 à dizaine de nanomètres. Et les nano-films minces, nano couches bidimensionnelles supérieures à 100 nanomètres, mais avec des épaisseurs allant de un à plusieurs dizaines de nanomètres. A l'échelle du monde vivant, les nanoparticules se situent entre l'hélice d'ADN (3,4 nm) et le virus (100 nm).



**Figure I.6 :** Gamme des tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques [5]

## I.3.2 Procédés de synthèse des nanoparticules :

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanoparticules sont classés en trois grandes catégories :

- **Procédés par voie physique :**
  - L'évaporation/condensation,
  - L'ablation laser,
  - la décharge électrique,
  - les flammes de combustion,
  - la pyrolyse laser,
  - les micro-ondes,
  - l'irradiation ionique ou électronique,
  - la décomposition catalytique,
  - les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Deposition), etc.
  
- **Procédés par voie chimique :**
  - les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Deposition),
  - les réactions en milieu liquide : Co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,
  - les réactions en milieu solide,
  - les fluides supercritiques avec réaction chimique,
  - les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

- **Procédés par voie mécanique :**

- le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

## I.4 Généralité sur le bismuth :

Le bismuth de symbole Bi, est un semi métal de numéro atomique 83. C'est le plus lourd du groupe (V) de la classification périodique, il est connu pour ses propriétés thermoélectriques et diamagnétiques.

Le Bismuth présente des propriétés physiques particulières qui le distinguent des autres métaux et des semi-conducteurs, ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent par un très petit nombre de charges libres.

Les différentes propriétés physico-chimiques du bismuth sont résumées dans le **Tableau I.1** suivant :

Nom, symbole	BISMUTH, Bi
Numéro atomique	83
Groupe, période, bloc	15, 6 , p
Configuration électronique	[Xe] 4f14 5d10 6s2 6p3
Système cristallin	Rhomboédrique
Electronégativité de pauling	1.9
Rayon atomique	0.152nm
Masse atomique	208.98 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	9.79 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	271.4 °C
Point d'ébullition	1564 °C
Energie de fusion	51816 J.Kg <sup>-1</sup>
Energie de vaporization	151 KJ.mol <sup>-1</sup>
Conductivité électrique	0.867.10 <sup>6</sup> S.m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	7.87 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

**Tableau I.1:**Récapitulatif de quelques propriétés physico-chimiques du bismuth.

Le bismuth présente quatre degrés d'oxydation : II, III, IV et V correspondant aux états Bi<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>4+</sup> et Bi<sup>5+</sup> respectivement, dont le degré le plus stable est (+III), il existe par conséquent un grand nombre d'oxydes avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation. De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stœchiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène, ce qui permet l'obtention de plusieurs phase présentant des propriétés physiques variées.

### I.4.1Oxyde de bismuth (III) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le degré d'oxydation le plus stable du bismuth est le degré (III), lorsque l'atome de bismuth est engagé avec des atomes d'oxygène, il possède une paire électronique libre non liante.

L'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) présente plusieurs variétés allotropiques (phases), chaque phase de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  présente 60% de composition en oxygène. Donc, il est très important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physiques (électrique, optique,...). Dans ce qui suit nous présenterons ces différentes structures.

### I.4.2 L'impact du bismuth sur l'environnement :

Le bismuth métallique n'est pas considéré comme toxique et ne présente aucune menace minimale pour l'environnement. Les composés de bismuth ont généralement une très faible solubilité mais doivent être manipulés avec précaution en raison des informations limitées sur leur impact environnemental.

- Dans notre étude on a utilisé le nitrate de bismuth qui a une variété d'applications industrielles et en laboratoire. Il est notamment utilisé dans certaines peintures, ou dans la préparation d'autres sels de bismuth.

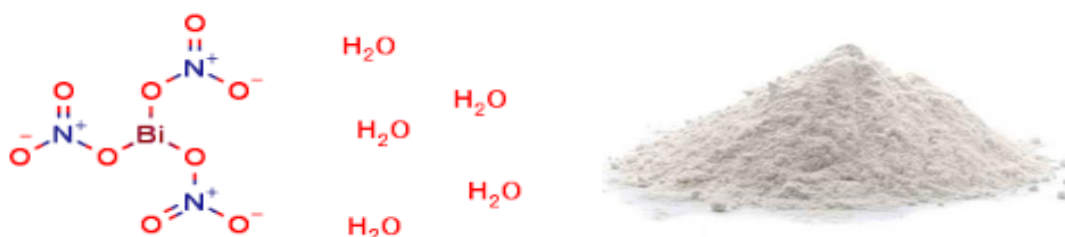


Figure I.7 : Nitrate de bismuth et sa structure [6].

### I.4.3 Méthodes de synthèse de nitrate de bismuth :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de nanoparticules. On a choisi la méthode chimique parce qu'elle est la plus utilisée (90%) par rapport aux autres méthodes (biologique, physique et mécanique).

#### La méthode chimique :

La méthode chimique est très utilisée en raison de leur coût, de la maîtrise des protocoles de travail, des rendements et des faits de ces processus Ne génère pas beaucoup de déchets toxiques et est facile à recycler.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse chimique, dans notre cas nous avons choisi le procédé de Co précipitation due à la rapidité d'exécution et les moyens disponibles à notre porte.

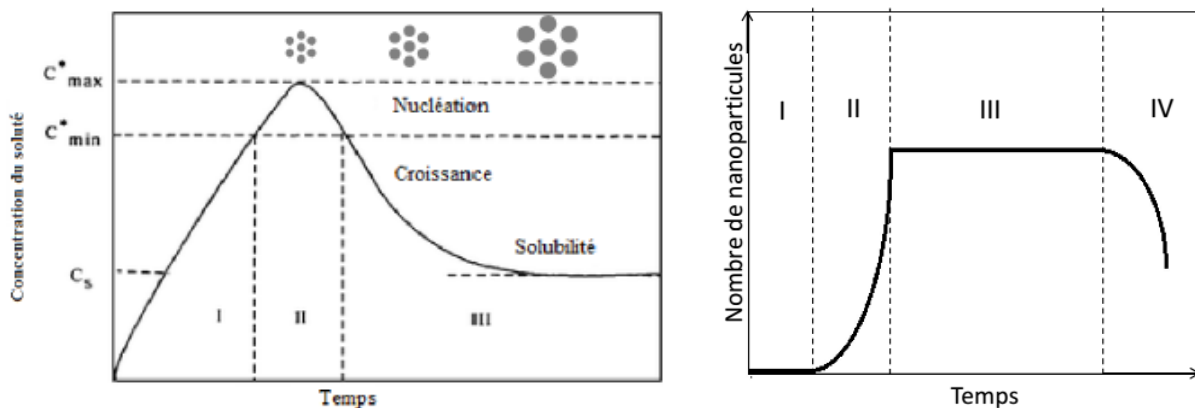
### I.4.4 Le procédé de Co-précipitation:

## Co-précipitation

La Co-précipitation est une des méthodes de synthèse les plus simple à mettre en œuvre, elle consiste à précipiter simultanément au moins deux composants métalliques dans une solution. Le précipité obtenu est lavé, filtré puis séché pour obtenir les nanoparticules métalliques.

La Co-précipitation des cations entraîne la formation de particules solides en suspension. Elle se déroule en quatre étapes (Figure I-8). La première étape (zone I) est la formation de deux précurseurs de charge nulle, par une réaction de polycondensation inorganique dont la concentration croît avec le temps (variation du pH par addition de base). Lorsque la concentration dépasse une certaine valeur  $C_{min}$  (zone II), les réactions de condensation entre précurseurs par ololation et/ou oxolation s'accroissent et il y a apparition de germes au sein de la solution. Suivie d'une diminution brusque de la concentration en précurseur, et si cette diminution est inférieure à  $C_{min}$  la formation ultérieure de germes est bloquée. Et la phase de nucléation commence. La séparation dans le temps des phases de nucléation et de croissance permet l'obtention de particules de taille homogène. La croissance se poursuit tant que la concentration en précurseur de charge nulle excède la solubilité du solide précipité.

La dernière phase (zone IV) est le vieillissement, étape importante puisqu'elle va donner les caractéristiques finales des particules.



**Figure 1.8 :** Diagramme de La Mer représentant la concentration du soluté en fonction du temps et les mécanismes de nucléation et de croissance des particules (inspirée de La Mer *et al.*)

## La solubilité



## Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs produits à l'état gazeux, liquide ou solide. Les constituants des solutions liquides sont appelés solvant pour celui qui est en large excès et soluté pour celui qui est le plus dilué. La solubilité ou saturation d'un soluté  $C^*$ , dans un solvant correspond à la quantité maximale de solide qu'il est possible de dissoudre dans un certain volume de liquide. Elle est fonction de la température.

### **La sursaturation**

La précipitation en solution ne peut se produire que si la solution est dite sursaturée par rapport à un composé, c'est-à-dire que la concentration en solution de ce composé doit être au-delà de sa solubilité. La solubilité est la quantité maximale d'un soluté que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant à température et pression fixées, en dessous de cette concentration, la solution est dite sous-saturée et la réaction va dans le sens de la dissolution.

La précipitation d'un composé se produit en pratique lorsque sa sursaturation est très élevée. En effet, il existe une zone « métastable » correspondant à des sursaturations modérées pour laquelle la nucléation est très lente.

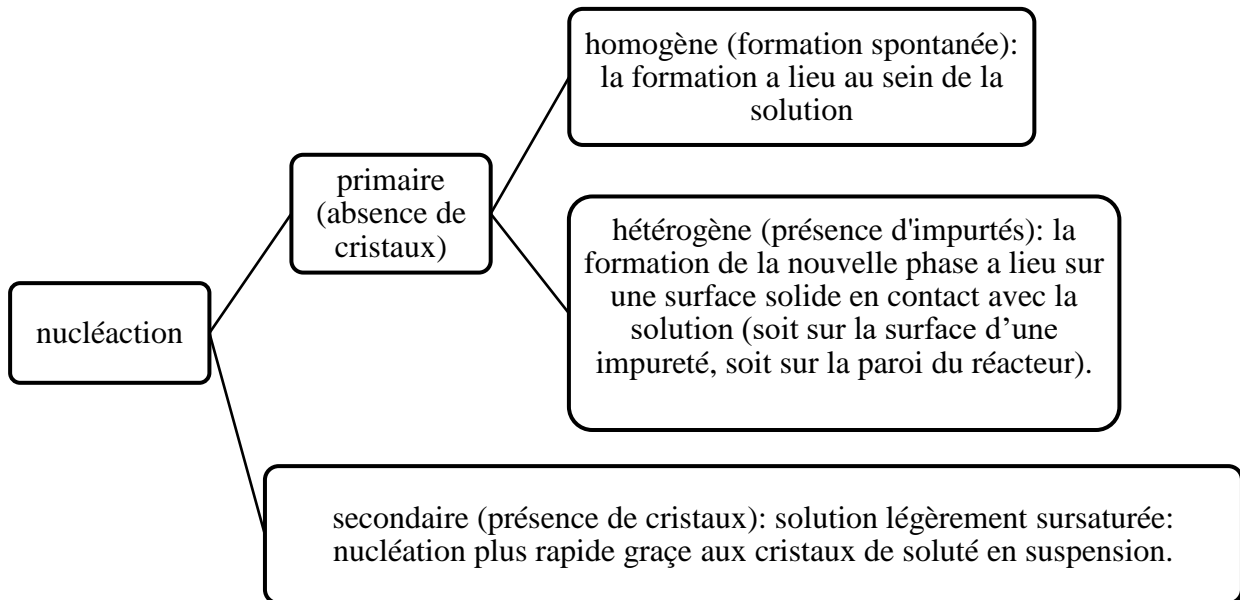
### **La nucléation**

La nucléation est la formation de germes constitué de plusieurs molécules d'une certaine taille critique appelés germes cristallins ou nucléé. L'apparition d'une nouvelle phase commence par la formation d'une interface construite à partir de germes cristallins.

Les germes se forment à partir de fluctuations spontanées de composition ou masse volumique au sein de la phase métastable; ils sont les responsables de l'apparition de l'interface.

La formation des germes est un processus résultant de la concurrence entre deux processus : l'agrégation et la dissociation de molécules.

La théorie de la nucléation distingue deux grands modes de nucléation selon les mécanismes ayant conduit à la formation du nuclei comme le montre la **Figure I-9**



**Figure I-9:** Différents modes de nucléation.

## La croissance

En milieu sursaturé après la formation des nuclei stables, les particules de taille égale ou supérieure à la taille critique commencent à croître pour former des cristaux visibles. Le cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple les faces d'un cube et d'un octaèdre dans le système cubique.

## L'agrégation et l'agglomération

L'agrégation est le rassemblement d'un groupe de particules dispersées en solution qui peuvent par consolidation former un agglomérat. Le processus d'agrégation dépend :

- du **TRANSPORT** : le transport des deux particules l'une vers l'autre, dû à la diffusion Brownienne ou au mouvement du fluide à une distance suffisamment grande pour qu'il n'existe pas d'interactions colloïdales.
- de l'**ATTACHEMENT** : l'attachement est la conséquence des interactions colloïdales qui sont sensibles à une distance plus petite que la taille de la particule. Les particules ont donc besoin de se rapprocher pour que l'interaction soit significative

## **Précipitation**

On définit la précipitation comme étant l'obtention d'un solide à partir d'un liquide. Le précipité est en effet le précurseur du catalyseur ou du support. Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur les particules d'un support en poudre par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché.

## **Lavage**

Le développement de la synthèse de nanoparticules pour des applications diverses a conduit à la création de nombreux procédés de lavage ou de purification des nanoparticules. L'objectif des procédés de développement de nanoparticules est parfois double. Tout d'abord, fractionner les nanoparticules en fonction de leur taille et éliminer les agrégats ou éléments indésirables éventuellement présents.

## **Séchage**

C'est dans le but d'éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison Avant le séchage proprement dit, des moyens mécaniques de séparation solide-liquide (filtration, centrifugation) sont utilisés pour éliminer la majeure partie du solvant.

## **Calcination**

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

### **I.4.4 .1 Les voies de la méthode Co précipitation**

La méthode par Co précipitation peut être réalisée :

- **par voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques .
- **par voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution

d'agent précipitant.

La principale différence entre les deux voies est la vitesse à laquelle le pH de la solution de sel change en fonction du temps .

### **I.4.4. 2-Les types de la méthode Co précipitation**

La Co précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé. On distingue deux types de Co précipitation :

**Co précipitation interne :** Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et le micro capillaire (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité .

**Co précipitation isomorphe :** Dans ce type, les éléments Co précipitant forment avec le précipité des cristaux mixtes; c'est à dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes

### **I.4.4 .3 Les avantages de la méthode Co précipitation**

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produit importante.
- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique.
- Faible coût.
- Pas de déchets solides.
- Préparation simple et rapide.
- Contrôle facile de la taille et de la composition des particules.
- Diverses possibilités pour modifier l'état de surface des particules et l'homogénéité globale.

## **I.4.4 .5- Les inconvénients de la méthode Co précipitation**

- Peu de produits chimiques nécessaires pour la régénération du matériau filtrant.
- Déchets liquides toxiques.
- Un réajustement du pH peut être nécessaire .
- Des traces d'impuretés peuvent également se précipiter avec le produit
- Cette méthode ne fonctionne pas bien si les réactifs ont des taux de précipitation très différents.

## **I.4.4 .6 Les paramètres de synthèse de la méthode Co précipitation**

- La température ambiante égale à 25°C.
- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique .

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de Co précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité [7]

## **I.5 Généralités sur les colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements, qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement  $-NO_2$  lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune. [8]

### **I.5.1 Utilisations et applications des colorants [9]**

- Dans l'industrie :
  - Textile : de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ;
  - Des matières plastiques (pigments);
  - Du bâtiment : peintures (pigments);
  - Pharmaceutique (colorants) ;
  - Des cosmétiques;

-Agroalimentaire (colorants alimentaires);

-De l'imprimerie (encre, papier).

### I.5.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une tinctoriale.

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. **Le tableau I.3** regroupe les colorants selon les deux types de classification.[10]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocynines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

**Tableau I.2 :** Classification des colorants

### I.5.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent, présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.[11]

### **I.6 Les procédés d'élimination des colorants :**

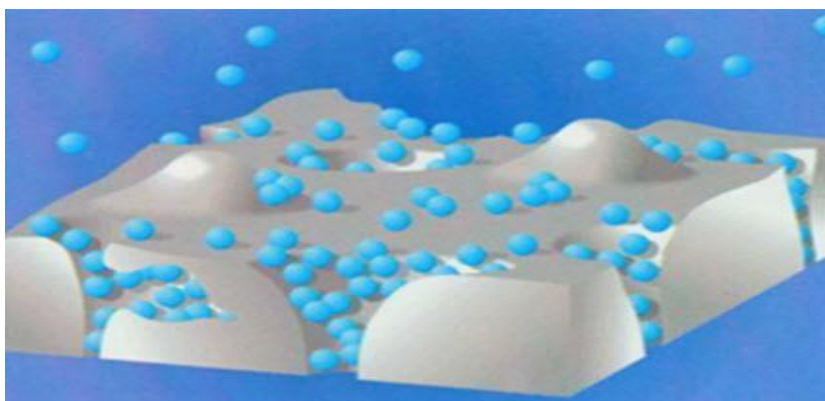
Parmi les procédés d'élimination on a choisi l'adsorption

#### **I.6.1 Définition de l'adsorption :**

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [12].

Ou encore c'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [13].



**Figure I.10:**Schéma de l'adsorption de BM sur la surface du solide [14].

#### **I.6.2 Types d'adsorption :**

**Adsorption physique (physisorption) :** Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [15].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de  $10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  tous au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [16].

**Adsorption chimique :** Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [17].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [17].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	environ 5 Kcal/mol	environ 10 Kcal/mol
Liaison	Physique Van der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Desorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

**Tableau I.3 :** Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [18].

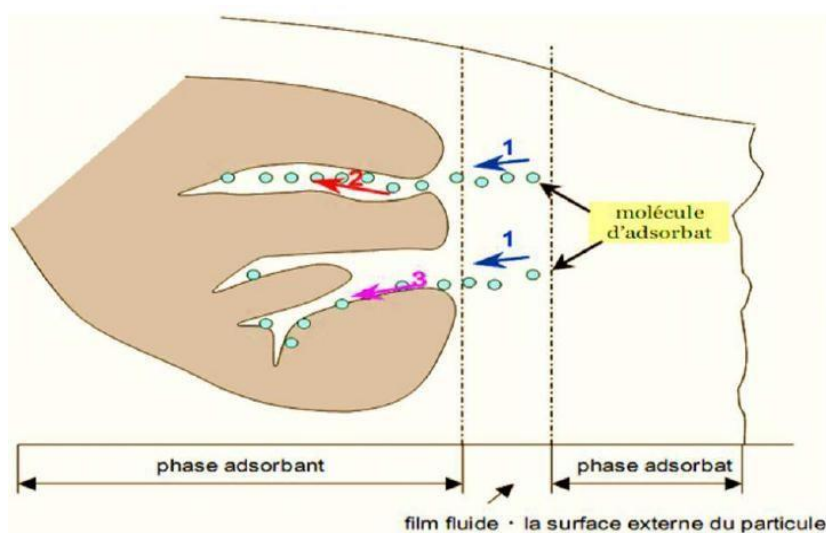
### I.6.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant et a également une applicabilité large dans le traitement des eaux [19].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes :



- **Diffusion au cœur de la solution:** c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape dépendant des conditions hydrodynamiques et très rapide.
- **Diffusion extra granulaire:** elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers le film de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.
- **Diffusion intra granulaire (diffusion intra particulaire) :** Elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux).
- **Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant:** elle consiste en l'interaction physique et/ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant.[20]



**Figure I.11:** Mécanisme d'adsorption, 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (Dans les pores) ; 3- migration en surface [21].

### I.6.4 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption :

**Température :** L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer les températures du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 °C [22].

**Le pH :** Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [23].

## Chapitre 1 : Etude bibliographique

---

**La surface spécifique :** La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse.

Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ) [24].

**Masse de l'adsorbant :** La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide- solide optimal est recommandé [25].

**Solubilité de l'adsorbat :** La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption

**Polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

Il est important que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

**Concentration :** L'adsorption de telles substances ou ions s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution, toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnelle à cette concentration, il se produit plus lentement [26].

*Chapitre 2 : Matériel  
et méthodes*

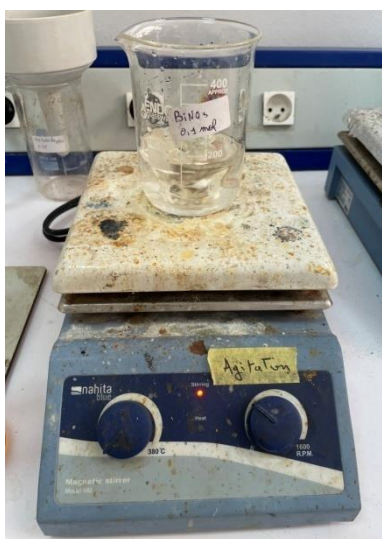

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

En deuxième lieu de ce chapitre ; concerne d'étudier les différentes techniques de caractérisation des nanoparticules élaborées.

Ce chapitre est consacré en premier lieu d'étudier en détail le protocole d'élaboration et caractérisation des nanoparticules d'oxyde de bismuth par la technique de Co-précipitation et les appliqués dans l'élimination des colorants par adsorption, et pour réaliser cette élimination nous avons utilisé le colorant « Le Bleu de méthylène ».

### II.1 Matériel et Méthode :

Avant de commencer la manipulation il est nécessaire de connaître les différents matériels et produits utilisés, ces derniers sont représentés dans le tableau ci-dessous

Appareil utilisé	Description	Image
<b>Agitateur magnétique</b>	Un agitateur magnétique :(VWR ADVANCED (VMS-C4)). Cet agitateur a une plaque-chauffante en vitrocéramique ou la température maximale est limitée à 550°C et il a une capacité de 5 L. La précision de contrôle dans les milieux de la sonde de température est de $\pm 0.5$ °C.	
<b>Balance analytique</b>	Une balance analytique : (OHAUS ADVENTURER). Sa précision d'affichage : $10^{-4}$ g, et sa portée maximale : 220 g.	

<b>Mortier et pilon</b>	Un mortier-pilon	
<b>Centrifugeuse</b>	Une centrifugeuse : (CENTRIFUGE MODEL 800D). Sa force de centrifugation maximale est de : 4000 <i>tr/min</i> , sa capacité est de 20 <i>ml</i> × 6, et sa minuterie jusqu'à 60 <i>minutes</i> .	
<b>Four électrique</b>	Un four électrique : (Nabertherm GMBH B-180 ). Sa température maximale est de 1200 °C.	

**Tableau II.1.** Caractéristiques des appareils/équipements utilisés:(Appareil utilisé, son Description sa photo).

### II.1. 1 Principe de Co-précipitation :

La Co-précipitation est basée sur la précipitation simultanée de plus d'une substance (sels) à l'aide d'un agent de précipitation.

### ***SEL + SOLVANT + REDUCTEUR + SURFACTANT***

**Le sel :** Est le précurseur contenant le métal à obtenir. Dans notre cas on a utilisé le nitrate de Bismuth fer qui est largement utilisé dans de nombreux travaux de recherche similaire, il donne des résultats satisfaisants et qui est relativement peu coûteux.

- **Le solvant** : Peut-être l'eau ou un milieu organique (un polyol par exemple), et doit être polaire (possède un moment dipolaire élevé) pour pouvoir rompre les liaisons du sel pour le dissoudre. Dans notre cas, on a utilisé l'eau.
- **Le réducteur** : Doit être choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes (cations) pour qu'ils précipitent en particules métalliques. Dans notre cas, on a utilisé l'hydroxyde de sodium qui est une base très forte (plus l'agent réducteur est fort plus sont petites les nanoparticules) qui joue aussi le rôle de réducteur dans la première étape puisque c'est lui la cause d'apparition des ions de  $Fe^{2+}$ .
- **Le stabilisant** : C'est un agent stabilisant des particules métalliques obtenues et, il se greffe à la surface pour éviter que les particules s'agglomèrent qui est assuré par l'ajout de NaOH qui a un rôle réducteur/stabilisant.

### II.2 Protocole expérimental d'élaboration des nanoparticules d'oxyde de bismuth Par la méthode de Co-précipitation :

Notre matériau est synthétisé par la méthode de Co-précipitation les produits de départ utilisés sont : le nitrate de bismuth  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  chlorure de fer II  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (deux précurseurs) ; l'eau distillée comme solvant.

#### II.2.1 La procédure

Dans un bécher contient **100mL** d'eau distillée on ajoute **9,7g** de nitrate de bismuth  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  avec l'acide chlorhydrique HCL, on met le mélange obtenu dans un agitateur pendant 15 min (solution 1)

Ensuite dans un autre bécher contient **100mL** d'eau distillée on ajoute **1,98g** de chlorure de Fer (II)  $FeCl_2$ , on met le tout sous agitation magnétique pendant 15 min (solution 2).

Après on mélange les deux solutions ensemble sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à température entre **80°C** et **100°C**, on ajoute l'hydroxyde de sodium NaOH dissout dans l'eau distillée goutte à goutte avec la burette ; et on mesure le pH au fur et à mesure jusqu'à ce que le pH devienne neutre ; lorsque la réaction est finie le mélange obtenu reste sous agitation pendant 20min, le précipité obtenu est séparé par filtration, lavé plusieurs fois avec l'eau distillée, puis séché ; Enfin, il est broyé pour avoir une poudre fine.

**II.2.2 Protocole utilisé** : Le schéma suivant est le résumé du protocole lors la production de nos poudres :

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

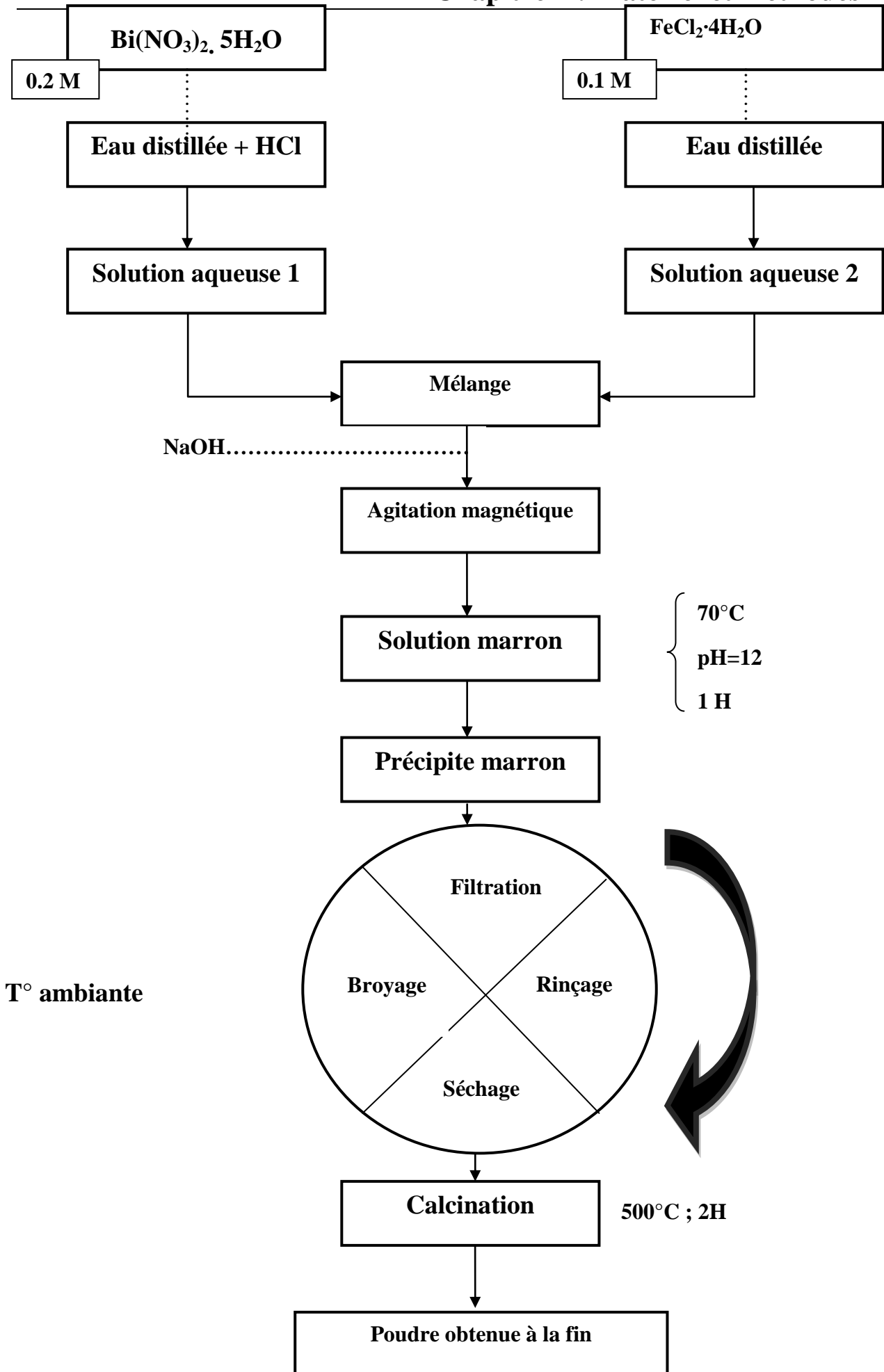


Figure II.1: Organigramme de la synthèse de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_5\text{H}_2\text{O}$  par Co-précipitation

### II.3 Technique de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimique sont utilisés dans la caractérisation de nos particules élaboré .Dans notre travail, nous avons utilisé les techniques suivantes : Spectroscopie infrarouge (ATR) ; diffraction de rayon x (DRX) ; l' UV-visible UV

#### II.3.1 Spectroscopie infrarouge FTIR :

- **Principe :**

La spectroscopie infrarouge « *ATR est un mode de FTIR (Attenuated Total Reflection)* » est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire. Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement.. Le spectre IR caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence.

- **Appareillage :**

L'appareil utilisé est un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier « ou *FTIR : Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* » mode ATR de marque Agilent Cary 630 FTIR spectromètre de type Thermo Nicolet disponible au laboratoire du centre de recherche en technologies industrielles à Chéraga. Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , (la figure II.2).



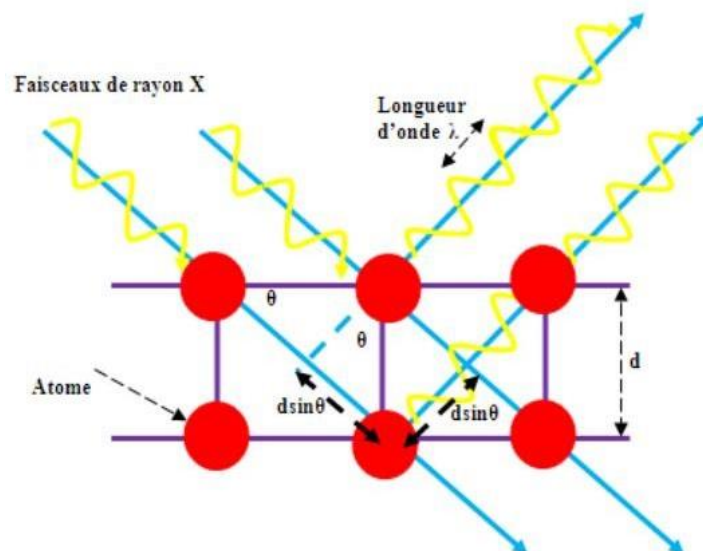
**Figure II.2:** l'appareil du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier-ATR



### II.3.2 Diffraction de rayon X (DRX) :

- **Principe :**

La diffraction des rayons X (DRX) « *on utilise aussi souvent l'abréviation en anglais XRD pour X-ray diffraction* » est une technique analytique qui permet de déterminer la structure cristalline et la taille des grains et les textures, basée sur la diffraction des rayons X sur l'interaction d'un échantillon avec les atomes d'un matériau. Son principe est simple et peut se résumer ainsi : lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est irradié sur un matériau poly cristallin, une partie de celui-ci est réfléchié par les plans atomiques de certains cristaux, mesurant ainsi la diffraction de la photo aux rayons X. , l'incidence du faisceau par rapport au plan atomique doit se produire à un angle spécifique (condition de Bragg). En fait, les ondes réfléchies doivent être en phase afin d'interférer de manière constructive avant de pouvoir être mesurées par le détecteur, comme le montre **la Figure II.3**



**Figure II.3 :** Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plan (hkl).

Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme [27] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

$d_{hkl}$  = la distance entre deux plans cristallographiques .

$\theta$  = l'angle de diffraction (rad),

$n$  = l'ordre de la diffraction ,

$\lambda$  = la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

- **Appareillage :**

Les analyses de l'échantillon ont été réalisées au niveau de centre de recherche en technologie industrielle de chéraga CRTI .

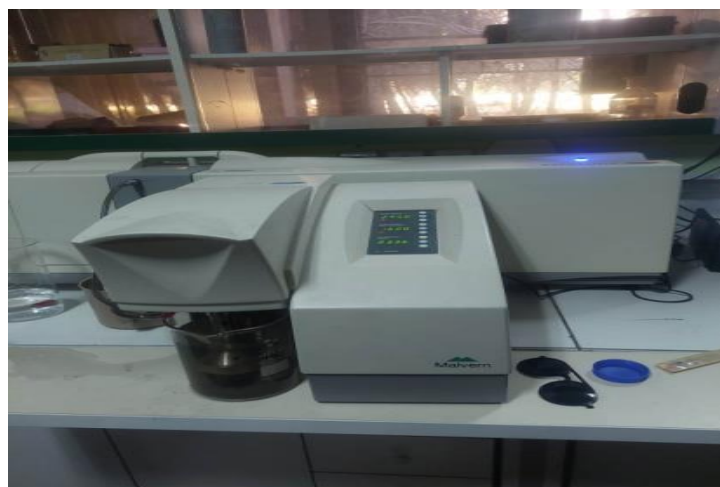
Nos mesures ont été effectués sur un diffractomètre de type (BRUKER D2 PHASER 2G) comme le montre la figure suivante :



**Figure II.4 :** L'appareil de la diffractomètre par rayon X de type BRUKER  $D_2$  PHASER 2G.

### II.3.3 Principe de granulométrie laser :

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leurs rayons, et qui permet également de déterminer leur fréquence statistique en fonction de leur taille. La granulométrie laser permet la mesure des tailles comprises entre quelques dizaines de nm à 1 mm. Elle convient donc particulièrement aux suspensions de polymères, à tout type de poudres minérales, émulsion.



**Figure II.5 :** L'appareil de granulométrie laser

### II.3.4 Spectroscopie UV-Vis :

- **Principe :**

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse qui renseigne sur la quantité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde elle permet la détermination des bandes d'absorption de l'échantillon lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de l'ultra-violet (200 - 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750- 1400 nm). Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière ( $I$ ) passant au travers d'un échantillon et compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans cuve identique ( $I_0$ ). Le rapport  $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance  $A$ , quand à elle, elle, est déterminée à partir de la transmittance par la relation [28] :

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = -\log T$$

$T$  = est la transmittance définie par la relation suivante  $T = \left( \frac{I_0}{I} \right)$ .

Avec :

$I_0$  = intensité lumineuse incidente

$I$  = intensité lumineuse transmise .

- **La loi de Béer-Lambert**, indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Loi de Béer-Lambert})$$

$A$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$c$ : concentration de la substance absorbante (mol.cm<sup>-3</sup>).

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

$l$ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

Equation de rendement :  $I = \frac{|A-A_0|}{A_0} \times 100$

- **Appareillage :**

Les analyses de l'échantillon d'oxyde de bismuth, ont été réalisés au niveau d'institut **PASTEUR**

Nos mesures ont été effectuées sur un spectroscopie UV-visible de type (*JENWAY 6305 UV/Vis*) comme le montre la figure suivante :



**Figure II.6 :** l'appareille de la spectroscopie UV-visible de type « *JENWAY 6305 UV/Vis* ».

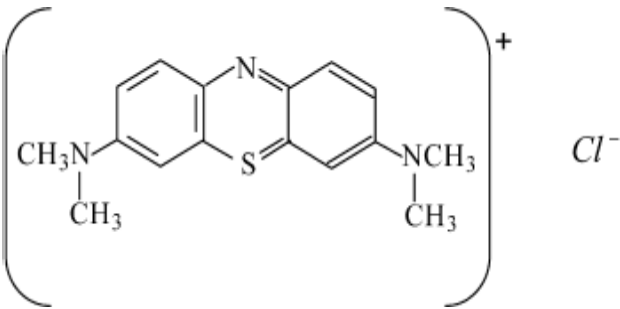
### II.4 Application par Adsorption des colorants :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'absorption des colorant par l'oxyde de bismuth, et le colorant sélectionné pour notre étude sont *le Bleu de Méthylène*

- **Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est caractérisé par la formule chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , à l'état solide on le trouve sous forme de poudre vert foncé inodore. En contact de l'eau il donne une couleur bleu à la solution ; sa masse molaire est de 320 g / mol . Ce colorant est largement utilisé dans le domaine chimique, biologique, médical, l'art dentaire et l'industrie des textiles.

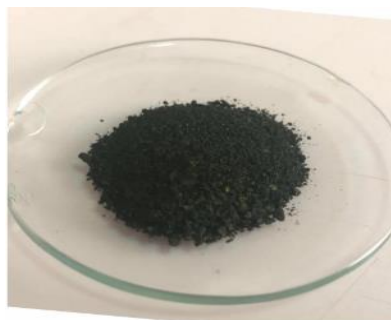
#### II.4.1 Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène :

<b>Nom</b>	<b>Bleu de méthylène</b>
<b>Famille</b>	Colorants Basiques
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3S$
<b>Appellation chimique (IUPAC)</b>	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium Ou chlorure de methylthioninium
<b>Structure</b>	
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319.852
$\lambda_{\max}$ (nm)	660
<b>Dimensions (Å°)</b>	15 ( diameter )
<b>Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C</b>	40
<b>pH</b>	5.9
<b>Point de fusion (°C)</b>	180

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène

### II.4.2 Préparation de solution mère de bleu de Méthylène :

Dans un bécher contient 1 litre d'eau distillé on dissoudre 10mg de bleu de Méthylène (couleur bleu foncé ) la solution obtenus est parfaitement agitée pour garantir son homogénéisation avant son utilisation.



**Figure II.7 :** solution de bleu de méthylène.



**Figure II.8 :** le bleu de méthylène

- **II.5 Le protocole d'application des nanoparticules d'oxyde de bismuth élaboré à l'adsorption du colorant Bleu de méthylène :**

On prend un volume de 20ml de la solution mère préparée précédemment de (bleu méthylène) et on la met dans un bécher qui contient une quantité ( 0.1) g de poudre élaborée « Oxyde de bismuth » ensuite on met le bécher sous agitation magnétique pendant 20min et chaque 5 min on change la quantité de la poudre ( 0.1g \_ 0.2g 0,05g - ) ; après on met toute la solution dans la centrifugeuse pendant 15 min sous une vitesse de 4000 tr/min .

***Chapitre 3 : Résultats et  
discussions***

### III.1 Résultats des Analyses par diffraction des rayons x :

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la phase et la taille des cristallites.

Selon les résultats de DRX, on peut obtenir des informations sur la phase des cristaux qui permet de distinguer la composition chimique obtenu.

Les courbes montrent que la structure du composé préparé est une structure spinelle, les positions et l'intensité de tous les pics, indiquent que la structure cristalline des nanoparticules préparées favorise la formation de cette phase. Selon la carte JCPDS, les pics observés correspondent à la structure spinelle.

Identification de la phase : La figure ci-dessus montre les spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons produits. Ces courbes montrent de différents pics qui sont le résultat d'une phase formée. Nous avons identifié les multiples phases existantes en faisant référence aux fiches JCPDS incluses dans la base de données du logiciel High Score Plus

D'après le diffractogrammes figure nous avons constaté la présence de deux spectres qui sont bien cristallisés  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeBiO}_3$  en utilisant la base de données du logiciel High Score Plus.

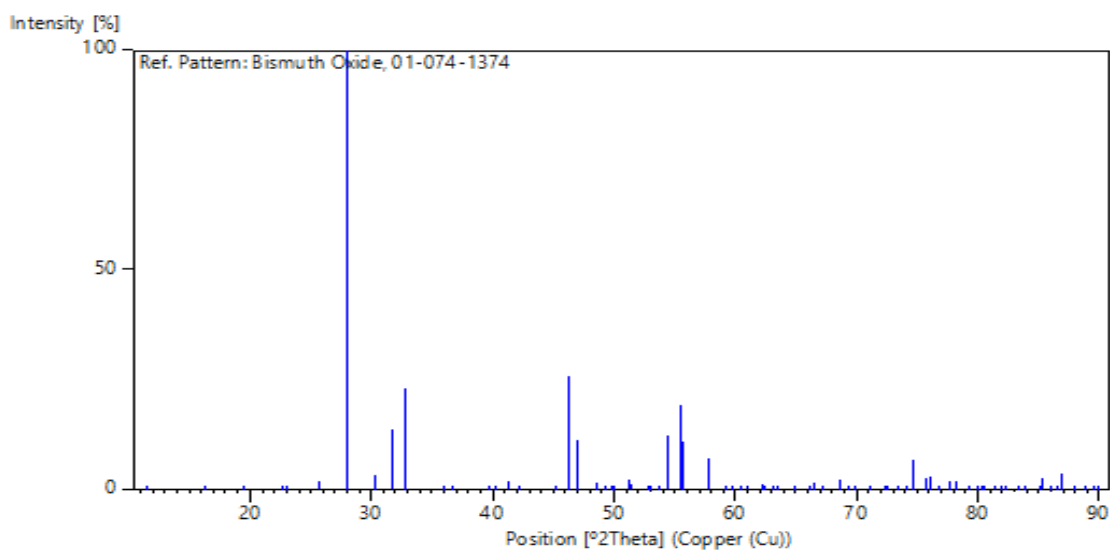
Détermination de la taille des cristallites : Afin de déterminer la taille cristalline de nos deux phases cristallins analysés toujours par diffraction des rayons X. cette technique a permis de définir la taille des cristallites grâce au logiciel « X Powder » qui nous a donné directement le résultat par la méthode de Scherrer.





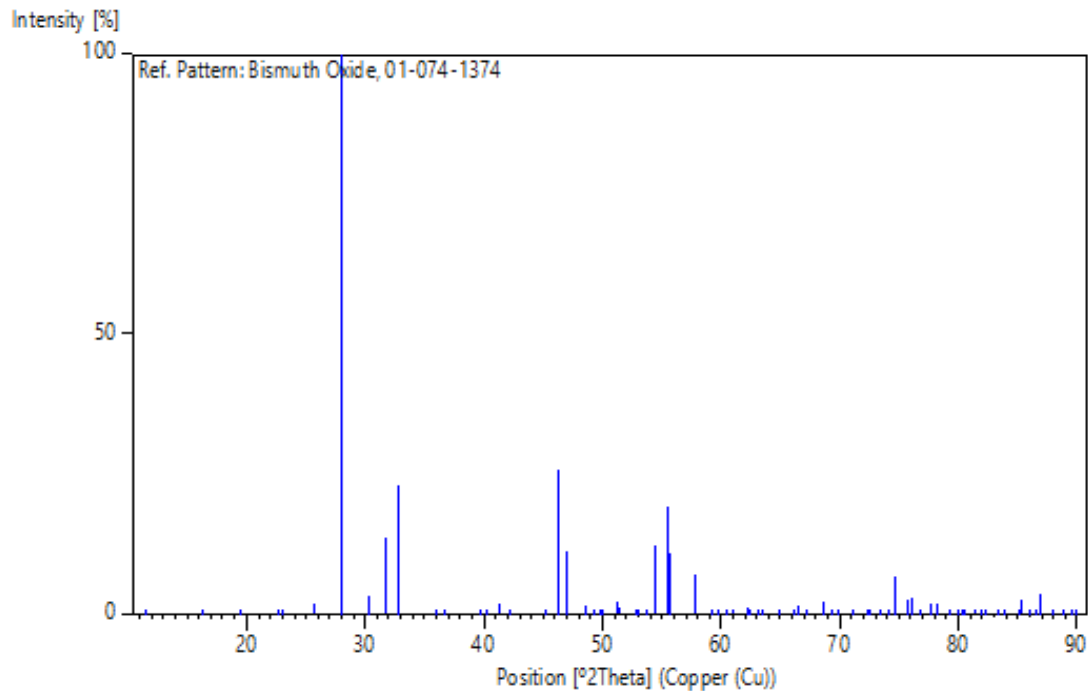
**Figure III.1** : Spectre Rayon X

(A)



**Figure III.2** : diffractogramme de nanoparticule bismuth- oxyde «*fiches JCPDS N°01-074-1374*»

(B)



**Figure III.3 :** diffractogramme de nanoparticule bismuth- Iron oxyde « *fiches JCPDS N°01-072-2035* »

A partir des résultats obtenus et la correspondance avec les données de références (JCPDS) « figure III.1 et figure III.2 et figure III.3 » nous constatons que notre échantillon élaboré indique que nous avons deux phases « *oxyde de bismuth* » et « *bismuth iron oxyde* », l'apparition des pics signifie que les nanoparticules sont de forme cristalline avec la présence des impuretés dues au mauvais séchage. Les tableaux ci-dessous présentent le nom et la formule chimique de la phase trouvée de notre échantillon.

### La première phase :

**Tableau III.1 :** Nom et formule de l'échantillon « phase 1 ».

Code de référence	01-074-1374
Nom composé	Oxyde de Bismuth
Nom ICSD	Oxyde de Bismuth
Formule empirique	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
Formule chimique	$\text{Bi}_2\text{O}_3$

**Tableau** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..2 : paramètre des mailles de l'échantillon« phase 1».

Système cristalline:	Tetragonal
Groupe spatial:	C-4b2
a (Å):	10.9300
b (Å):	10.9300
c (Å):	5.6200
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> ):	9.22
Volume de cellule (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	335.70
Z:	8.00
RIR:	21.62

### III.1.1 La taille des cristallites :

La taille de cristallites est déterminée généralement par la méthode de Scherrer grâce à en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons X, le calcul est basé sur l'équation suivante :

L'équation de Scherrer :

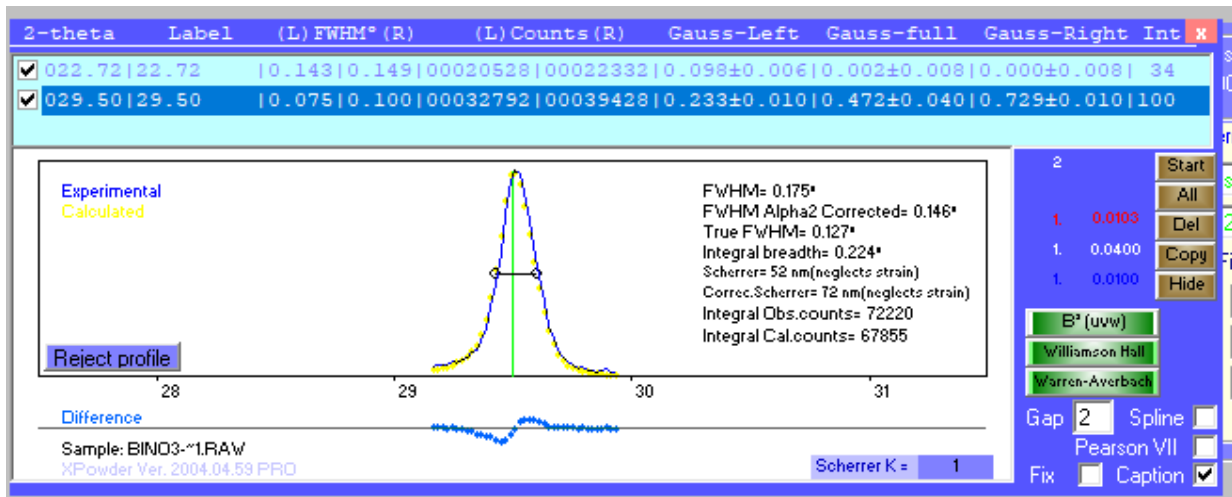
$$B = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

**B** : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

**λ** : la longueur d'onde du faisceau X

**D** : dimension moyenne des grains

**θ** : θ la position angulaire de raie



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..4 : la taille de cristallites par la méthode de Scherrer « phase1 ».

D'après les résultats donnés sur la **Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..4 la taille de cristallites selon Scherrer égale 52 nm

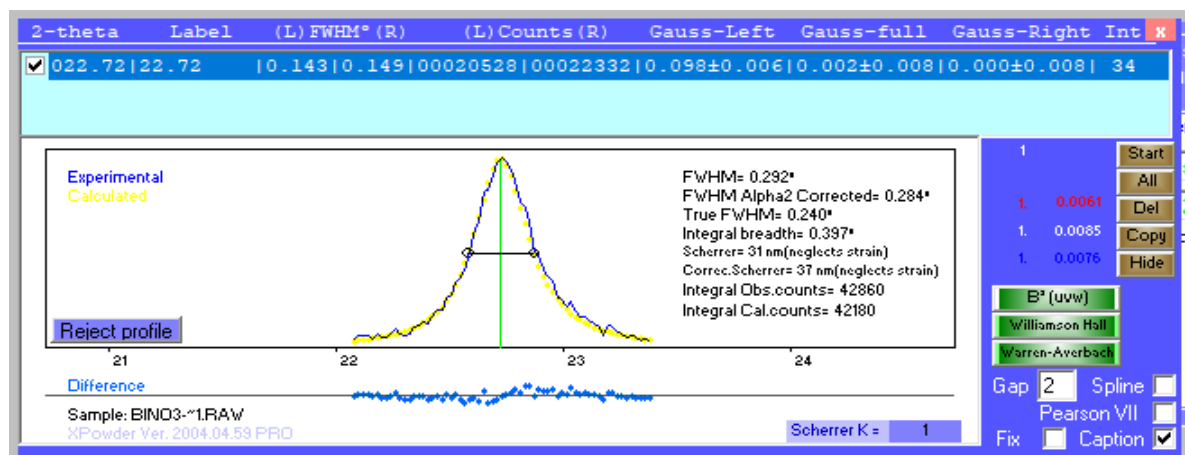
### la deuxième phase :

**Tableau III.3 :** Nom et formule de l'échantillon « phase 2 ».

Code de référence	01-072-2035
Nom composé	Oxyde de fer Bismuth
Nom ICSD	Trioxide de Bismuth et de fer
Formule empirique	BiFe <sub>3</sub>
Formule chimique	BiFe <sub>3</sub>

**Tableau III.4** : paramètre des mailles de l'échantillon « phase 2 ».

<b>Système cristalline:</b>	Rhombohedral
<b>Groupe spatial:</b>	R3m
<b>a (Å):</b>	5.5758
<b>b (Å):</b>	5.5758
<b>c (Å):</b>	6.9185
<b>Alpha (°):</b>	90.0000
<b>Beta (°):</b>	90.0000
<b>Gamma (°):</b>	120.0000
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>):</b>	8.36
<b>Volume de cellule (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>):</b>	186.28
<b>Z:</b>	3.00
<b>RIR:</b>	8.81



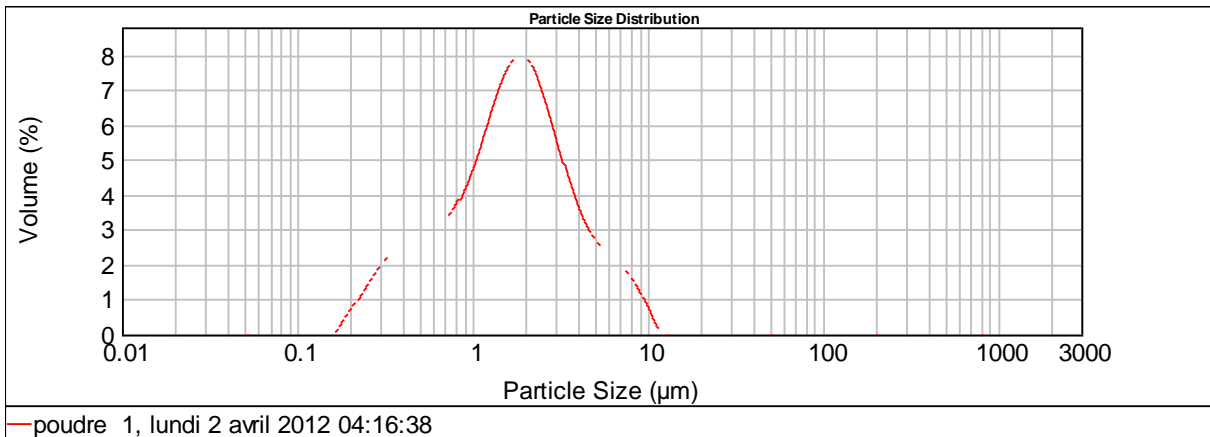
**Figure II.5**: la taille de cristallites par la méthode de Scherrer « phase 2 »

D'après les résultats donnés sur la **Figure II.5** la taille de cristallites selon Debye Scherrer égale 37 nm

### III.1.2 Résultats d'analyse granulométrie laser :

La **Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **II.6** Représente les résultats fournis par la granulométrie est la répartition en volume dans la population (taille d'échantillon) résultats indiquent une surface spécifique de  $5.69 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui suggère une structure poreuse ou une grande surface d'interaction des particules. La distribution des tailles de particules montre une gamme allant de  $0.436 \mu\text{m}$  à est  $04.725 \mu\text{m}$ , avec une médiane de  $1.678 \mu\text{m}$ . Cela suggère une distribution de taille relativement large avec une concentration de particules autour de la médiane : Le diamètre moyen en volume est de  $2.207 \mu\text{m}$ , Cela représente le diamètre moyen pondéré en volume. Le diamètre moyen pondéré en surface est de  $1.054 \mu\text{m}$ , Cela signifie qu'il tient compte de la contribution de la surface et volume des particules à la distribution.

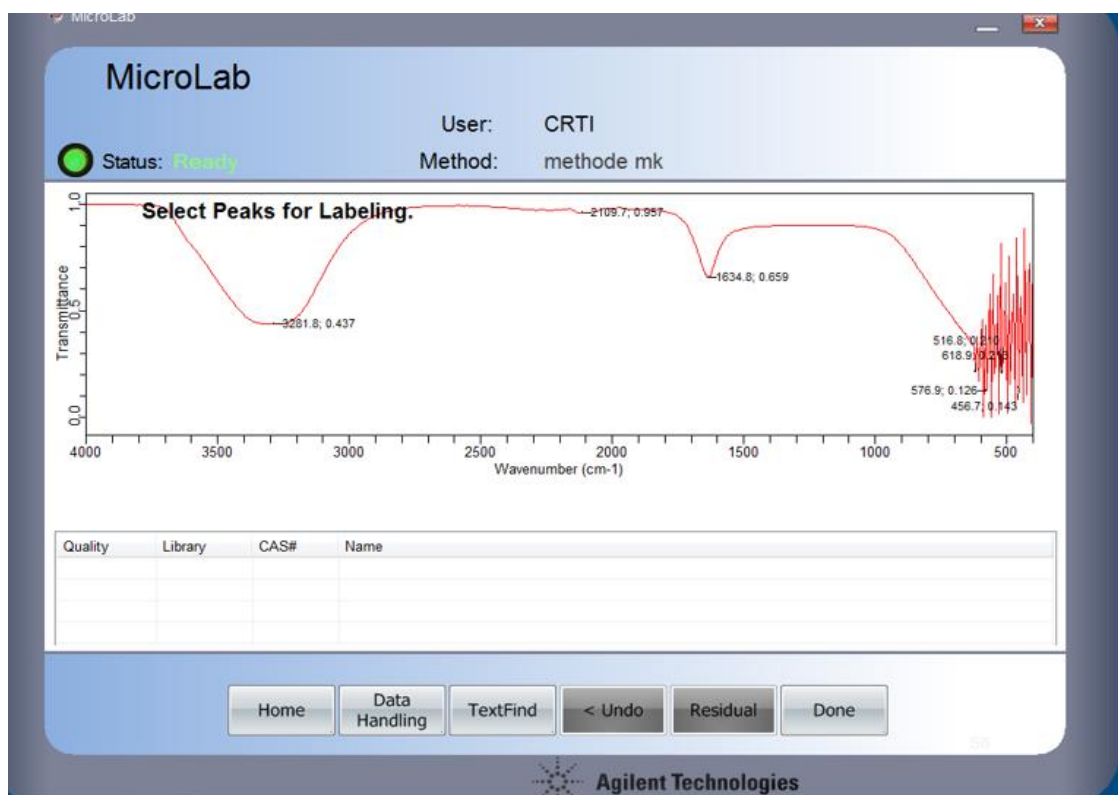
Ce paramètre donne une indication de la taille moyenne des particules en termes de surface et volume



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **II.6** : Analyse granulométrique de particules de l'oxyde de  $\text{FeBiO}_3$

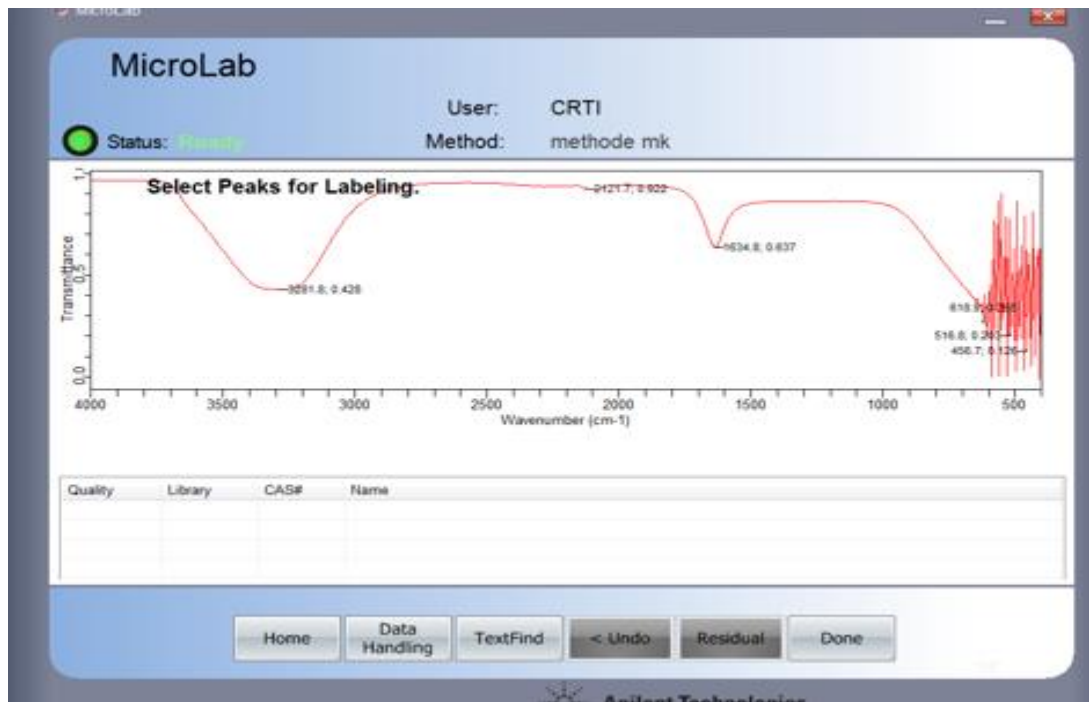
### III.3 Résultats des Analyse par Spectroscopie infrarouge a transformée de fourriers (FTIR-ATR) :

Nous présentons sur les figures suivantes les résultats des analyser de la solution d'échantillon par spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) dans la gamme  $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante.



**Figure III .7 :** Spectre ATR effectués à la solution mer de bleu méthylène

on remarque un pic de bande à  $3263.8\text{ cm}^{-1}$  la bande et attribuée la vibration d'élongation du groupement d'hydroxyde O-H, la bande située à  $1628,8$  et  $1634,8\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation du groupe C=C aromatique, les pics  $618,9$ ,  $516,8$  et  $456,7\text{ cm}^{-1}$  elles correspondent à la liaison O-M (oxyde métallique).



**Figure III 8 :** Spectre ATR effectués à 0,1g de solution bleu méthylène

Selon la **Figure III.7** et **Figure III.8** on remarque aucun changement du spectre ATR, implique que l'ajout de la poudre ne rentre pas en réaction avec le colorant (absence de nouveaux groupes fonctionnels)

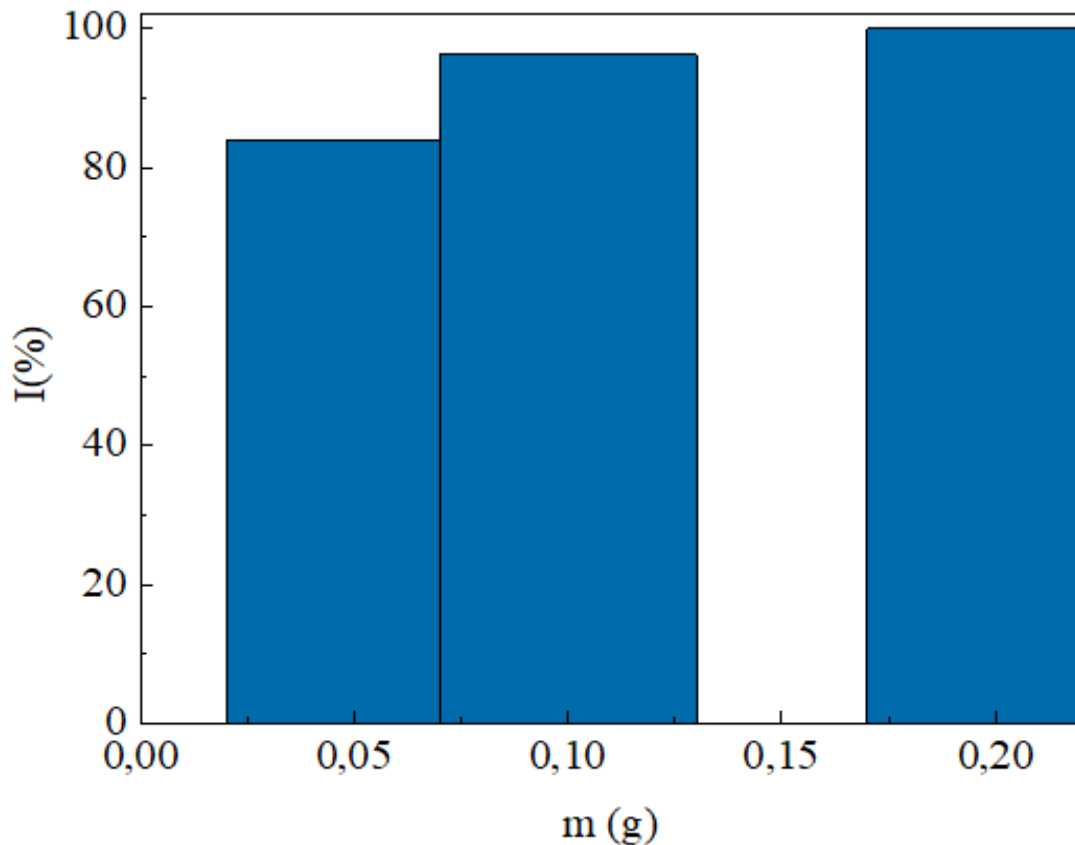


### III.4 Caractérisation de Spectroscopie UV-Visible :

Le tableau nous donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Ce tableau montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des BM augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé le Rendement d'élimination du colorant :

$$I\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

<b>m(g)</b>	<b>0,05</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>
<b>I(%)</b>	<b>84,00</b>	<b>96,18</b>	<b>100</b>



**Figure III 9** : représente le rendement en fonction des masses

La **Figure (III.9)** montre que le pourcentage d'élimination des BM est pratiquement (100%) pour la poudre élaborée, et la masse de la poudre élaborée qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 0,2 g.

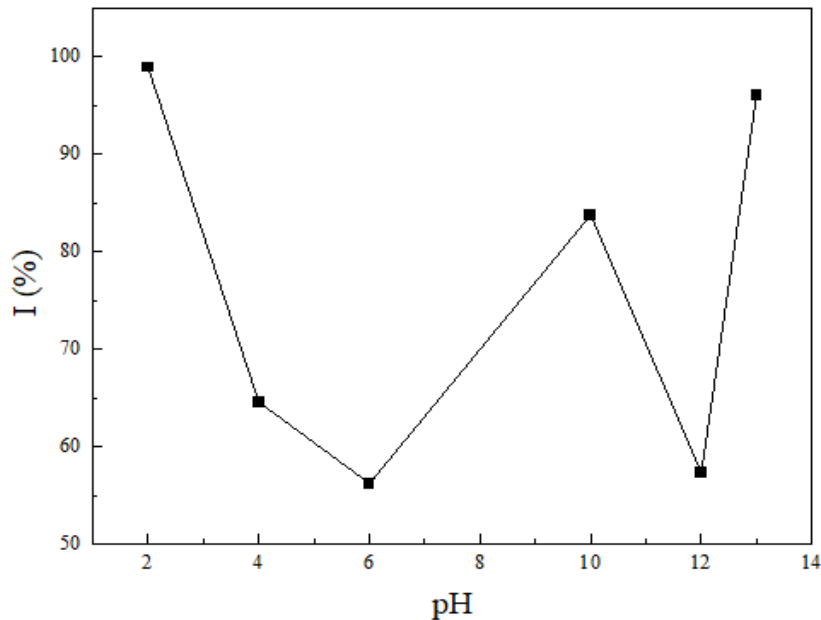
## Chapitre 3 : Résultats et discussions

### ➤ Effet de PH :

Le pH est un paramètre qui joue un rôle fondamental dans le processus d'adsorption. Il agit, à la fois, sur la charge superficielle de l'adsorbant et l'état d'ionisation de l'adsorbât.

L'étude de l'effet de pH sur la quantité adsorbée est réalisée ( 0.1g ) en variant le pH du milieu réactionnel de 2 à 13. Le tableau nous donne la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction du pH, Ce tableau montre que la quantité du BM adsorbée présente une symétrie par rapport au pH neutre.

pH	2	4	6	10	12	13
I (%)	98,89	64,57	56,21	83,76	57,3	96,06



**Figure III. 10 :** représente le rendement en fonction de PH

La courbe de la **Figure III.10** on remarque que la capacité d'adsorption augmente symétriquement par rapport au pH neutre. Nous ne concluons que la disponibilité des sites destinés à la réparation des colorants anioniques et cationiques.

### Conclusion générale :

Dans ce mémoire, nous avons présenté un aperçu détaillé des nanoparticules, de leurs types, leurs méthodes de synthèse, leurs caractérisations, leurs propriétés et leurs applications.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules de bismuth-fer par la méthode de Co-précipitation, et leurs applications pour l'élimination de colorants « *Le Bleu de Méthylène* » de l'eau à cause de sa toxicité et le danger qui peut l'entraîner, cette application est considérée comme un traitement des eaux.

Dans la partie expérimentale nous avons utilisé le nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  chlorure de fer II  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  comme des précurseurs principaux et mélangés ces derniers pour obtenir des nanoparticules métalliques de type  $\text{ABO}_3$  structure pérovskite.

La poudre obtenue a été caractérisée par différents techniques: Diffraction de rayons X et par Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier, et par la spectroscopie UV-visible. Ceci nous a permis d'étudier leur structure cristalline, leur composition chimique et leur taille. Les différents résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux conclusions suivantes :

D'après les résultats des analyses de diffraction des rayons X on a pu confirmer que les phases existantes dans les poudres synthétisées sont 1 « *oxyde de bismuth* » avec taille de cristallite de 52 nm selon la formule de cherrer et de 31nm pour la phase « *bismuth iron oxyde* ».

Les résultats fournis par la granulométrie indiquent une surface spécifique de 5.69  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui suggère une structure poreuse ou une grande surface d'interaction des particules avec un span de 2.557.

L'analyse par UV-visible a bien montre que: Les nanoparticules présentent une grande efficacité d'élimination de colorants, et ceci est expliquer par leurs adsorptions sur la surface de nos particules. La quantité de poudre et le pH jouent un rôle très important dans l'élimination de colorant.

Notre étude est limitée à la synthèse de nanostructure par la méthode Co precipitation et applique à l'élimination de *Bleu de Méthylène*. Néanmoins il est possible d'envisager d'autres applications qui pourrait aboutir à des résultats plus appropriés selon le domaine de recherche.

## Références Bibliographiques

- [1] Myriam Ricaud, Olivier Witschger, Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS), ED 6050, 2e édition, (2012).
- [2] "Les nanotechnologies et l'environnement | nanopinion | Les nanotechnologies: Vers où nous portent-elles ? Donnez votre avis.
- [3] C. Suryanarayana, " Nanocristalline materials, International Mater «. Reviews, vol Acccutz dux 40, 41-64 ( 1995)
- [4] "Nanomatériaux, nanoparticules. Terminologie et définitions - Risques - INRS." .
- [5] M. B. Souad, "Mémoire de fin d'études," 2018.
- [6] [www.Wikipédia/Bismuth-Nitrate-Pentahydrate.htm](http://www.Wikipédia/Bismuth-Nitrate-Pentahydrate.htm)
- [7] J.E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B48, 1993,7903.
- [8] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Souleston, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J38 2002, 1349.
- [9] CREPY M.N, « Dermatoses professionnelles aux colorants », Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [10] SWAMY. J «The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor», thèse doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [11] WELHAM A, «The theory of dyeing and the secret of life». J. Soc. Dyers Colour, vol 116, pp 140-143, (2000).
- [12] L'adsorption industrielle. M. Hemati, p3.
- [13] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience. International, Paris, 2000, P110
- [14] Association Intercommunale pour le Démergement et l'épuration des communes de la province de Liège.
- [15] Desjardins R. Le traitement des eaux 2ème édition revue (1990).
- [16] El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, (1999).
- [17] 20 Rachidi, 1994 ; Mekaoui, 2001.
- [18] BOUAZZA Fayza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, univ-tlemcen.dz, 01/2012, p 16.
- [19] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, Alternantherabettzichiana plant powder as lowcost adsorbent for removal of congoredfromaqueous solution, Int. J. ChemtechRes. 2 (2010) 842-850.
- [20] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin. Adsorption kinetics of maxilonblue GRL onto sepiolitefromaqueous solution, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 89-101.

- [21] Sana NOUACER, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau, Thèse de doctorat. P26.
- [22] Cardot C. Génie de l'environnement les traitements de l'eau procédés physicochimique est biologique, cours et problèmes résolus. Edition ellipses (1999).
- [23] Bouchemal F et Achour S. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (2007).
- [24] Edeline F. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, 4eme édition. COBEDOC. SPRI. Liège.
- [25] Riaz Q et Abdul Hameed R. study of adsorption by activated carbon from aqueous solutions (2002).
- [26] Gharsallah N. production of single cell protein from olive mill wastewater by yeasts. Environ.
- [27] F. Adeline. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie & technologie des réacteurs deuxième édition entièrement revue et complétée.
- [28] Kh. Fardjallah, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr Sr (Fe, Ni, Al) O<sub>3</sub>, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2017.
- [29] [www.Wikipédia/Bleu-de-méthylène.html](http://www.Wikipédia/Bleu-de-méthylène.html).