



Dégradation photo-catalytique d'un colorant azoïque, orange de méthyle, par une suspension aqueuse de trioxyde de bismuth (photodegradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide)

A. Ammuri*, S. Hejiouej, K. Ziat et M. Saidi

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Maroc.

Received 7 Dec 2013, Revised 16 July 2014, Accepted 17 July 2014

* Corresponding author : ammuri1@gmail.com

Résumé

Deux échantillons de Bi_2O_3 ont été synthétisés par des méthodes de chimie douce (sol-gel et Co-précipitation). Ils ont été caractérisés par DRX et par IRTF. La cinétique de photo-dégradation de l'Orange de Méthyle (OM), sous irradiation UV, sur une suspension aqueuse de Bi_2O_3 à température ambiante est étudiée en fonction du pH initial. Les résultats obtenus montrent que l'oxyde préparé par la méthode sol-gel possède des propriétés photo-catalytiques plus intéressantes et que l'acidité du milieu accélère la photo-dégradation.

Mots clés : photo-catalyse, polluants, trioxyde de bismuth, Orange de Méthyle, irradiation UV.

Abstract

Two samples of Bi_2O_3 were synthesized by soft chemistry methods (co-precipitation and sol-gel). They were characterized by XRD and FTIR. The photo-degradation kinetics of Methyl Orange (MO), under UV irradiation, in an aqueous suspension at room temperature of Bi_2O_3 is studied as a function of the initial pH. The results obtained show that the oxide prepared by the sol-gel has very interesting properties and photo-catalytic acidity environment improves the photo-degradation.

Keywords: photo-catalysis, pollutants, bismuth trioxide, Methyl Orange, UV irradiation.

1. Introduction

Le secteur industriel est considéré comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, il génère de diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement. A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable des rejets chargés en colorants très toxiques et non biodégradables. Actuellement, la pollution est devenue un problème de grande ampleur, qui se pose à l'échelle mondiale. Le remède réside dans un traitement préalable des rejets industriels avant de les débarquer dans la nature.

La photo-catalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Depuis la découverte du phénomène de décomposition photo-catalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 et sous irradiation UV [1], la recherche de nouveaux matériaux photo-catalytiques, pouvant être employés dans la production d'une énergie propre [2] ou dans la dégradation des contaminants organiques [3; 4] et photo-réduction des métaux lourds [5; 6], n'a cessé d'évoluer.

La majorité des catalyseurs utilisés dans la photo-dégradation sont des oxydes de métaux de transition [7; 8]. Parmi ces oxydes, on trouve le trioxyde de bismuth qui est un semi-conducteur, avec une bande interdite de 2,72 eV [9]. Il pourra être utilisé dans la photo-dégradation des composés organiques en milieu aqueux sous irradiation UV [10], et même sous la lumière visible [11]. Cependant, il présente des phases métastables, qu'il est nécessaire de stabiliser avant toute application photo-catalytique.

La littérature montre que les oxydes ayant de grandes surfaces spécifiques révèlent de meilleures capacités photo-catalytiques [12]. Pour atteindre cet objectif dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse: la Co-précipitation et la méthode sol-gel.

2. Matériel et méthodes de synthèse

2.1 La synthèse

Des échantillons d'oxyde de bismuth, Bi_2O_3 , ont été synthétisés par deux méthodes différentes :

a) La méthode sol-gel : Des proportions stœchiométriques de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) et d'acide citrique sont dissoutes dans 100ml d'eau bi-distillée. La solution obtenue est portée à une température comprise entre 80 et 90°C sur une plaque chauffante avec une vigoureuse agitation magnétique. Un gel est obtenu après une durée de 2h. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est séché dans l'étuve pendant 8h à une température de 90°C. Le précurseur obtenu est broyé puis calciné à 600°C sous pression atmosphérique pendant 6h.

b) La méthode de Co-précipitation : le deuxième échantillon a été synthétisé en utilisant le trichlorure de bismuth BiCl_3 (Riedel-de Haën) comme produit de départ. À une solution aqueuse de Bi^{3+} obtenue par dissolution de BiCl_3 dans l'eau bi-distillée, est ajoutée petit à petit une solution d'ammoniaque jusqu'au pH=10. Le mélange est effectué sous agitation magnétique à température ambiante pendant une période de 2h. Un précipité de couleur blanche est formé. Il est lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à élimination totale des chlorures. Il est ensuite porté à 120°C dans l'étuve durant 8h. Enfin, l'échantillon est calciné à 600°C pendant 6h sous air.

Les deux échantillons ont été analysés par diffraction des RX sur un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO en utilisant la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ et par spectroscopie IRTF sur pastille de KBr en utilisant un spectromètre infra-rouge JASCO FT/IR-450 dans l'intervalle de longueurs d'onde 400-1000 cm^{-1} .

2.2 Réacteur photochimique

Le réacteur photo-catalytique est constitué d'un bûcher en pyrex, de capacité égale à 250 ml, placée dans un bain thermostaté à 25°C. Les rayonnements UV non plongeants provient d'une ampoule à vapeur de mercure 125 W, placée dans un tube de refroidissement en acier inoxydable. L'agitation de la suspension est réalisée par un agitateur magnétique supportant le réacteur. Pour toutes les expériences, aucune alimentation en air ou en oxygène n'est assurée, l'oxygène dissout est transféré à partir de l'air par la surface du réacteur.

2.3 Analyse de l'orange de méthyle

Avant d'aborder la réaction photo-catalytique, une masse de 150mg du catalyseur en poudre a été ajoutée à 100 ml de la solution de l'orange de méthyle (OM) de concentration 5mg/L. L'irradiation par les UV n'a été déclenché qu'après agitation magnétique de la suspension dans l'obscurité pendant 50 min, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Un échantillon de 5ml est prélevé de la solution puis centrifugé durant 10 mn. Ensuite, on mesure l'absorbance de la solution de l'OM après chaque intervalle de temps par un spectrophotomètre d'absorption de type JASCO V-630. On peut ainsi, en déduire la concentration en OM en fonction du temps. Après la mesure, chaque prélèvement est remis dans la solution. La dégradation de l'OM peut être calculée par l'équation suivante [13] :

$$\eta = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0$$

Où C_0 et A_0 sont la concentration initiale et l'absorbance de la solution de l'OM à 464 nm (longueur d'onde maximale d'absorption); C et A sont la concentration et l'absorbance de la solution de l'OM après irradiation.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation

3.1.1. Analyses par diffraction des rayons X

Les diagrammes de rayons X obtenus pour les deux poudres montrent des raies très fines indiquant une bonne cristallinité (Figure.1). L'analyse par diffraction des rayons X, montre l'existence d'une phase unique : $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS 00-027-0053). C'est la phase la plus stable de l'oxyde de bismuth à température ambiante. Elle cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$ du réseau monoclinique avec les paramètres de maille: $a=5,849\text{Å}$, $b=8,169\text{Å}$, $c=7,512\text{Å}$ et $\beta=112,98^\circ$ [14]. Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été réalisé en appliquant la relation de Scherrer [15]: $D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta)$ où λ , θ et β sont respectivement la longueur d'onde, l'angle de diffraction de Bragg et la largeur à mi-hauteur de la raie. Nous avons obtenu des valeurs comprises entre 20 et 103nm pour la poudre synthétisée par la méthode sol-gel, et des valeurs allant de 65 à 134nm pour celle préparée par la Co-précipitation.

3.1.2. Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infrarouges représentés sur la figure 2 pour les deux échantillons montrent l'existence de 5 bandes qui caractérisent la phase monoclinique de l'oxyde de bismuth. La région 420-470 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration d'élongation de la liaison Bi-O [16] et une autre bande autour de 543 cm^{-1} due au mode de vibration de déformation angulaire du groupe O-Bi-O.

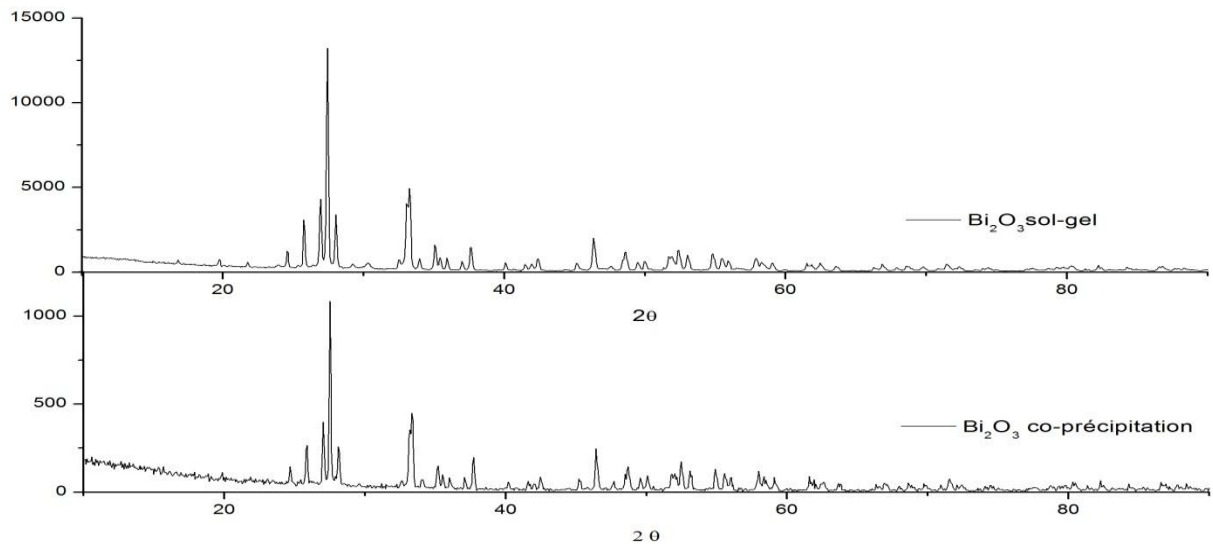


Figure.1 : Diffractogrammes de Bi_2O_3

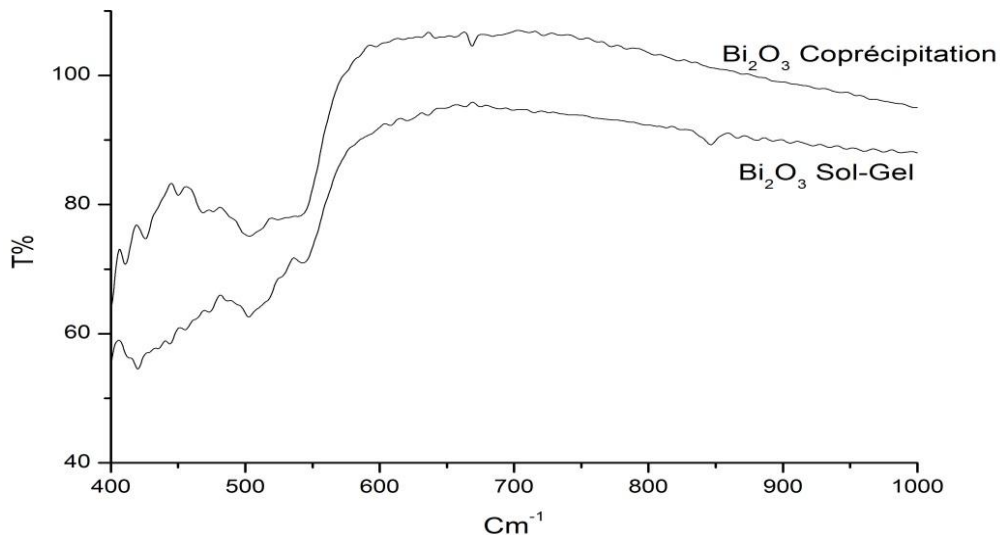


Figure.2 : Les spectres IR de Bi_2O_3

3.2. La photo-dégradation

La figure 3 présente la dégradation photo-catalytique en présence et en absence des photo-catalyseurs élaborés par les deux méthodes. Sous irradiation UV et en absence du catalyseur, la photo-dégradation ne dépasse pas 7% de la quantité initiale du colorant, celle-ci est due à la photolyse directe. Par contre, en présence de Bi_2O_3 et sous UV, on observe une disparition totale du colorant au bout de 80 min pour l'oxyde préparée par la méthode sol-gel et 160 min pour l'autre. Ceci permet de confirmer que l'activité photo-catalytique de la réaction est due à la présence de Bi_2O_3 qui va absorber les radiations UV pour produire des espèces très réactives (OH^\bullet) qui conduiront à la dégradation du colorant en solution. Le photo-catalyseur élaboré par la méthode sol-gel révèle une efficacité photo-catalytique supérieure à celle du catalyseur préparée par Co-précipitation. Celle-ci peut être due à la taille des particules beaucoup plus petite dans le cas du catalyseur obtenu par la méthode sol-gel.

3.2.1. L'ordre de la photo-dégradation

Le tracé de $\ln(C_0/C_t)=f(t)$, avec C_0 et C_t , respectivement, la concentration initiale et la concentration de l'OM au temps t d'irradiation, illustrant la cinétique de dégradation de OM est donné sur la figure 4. Les courbes obtenues sont strictement linéaires avec des coefficients de corrélation respectivement de 0,9935 pour l'échantillon sol-gel et 0,9878 pour celui de la Co-précipitation. Ces droites montrent que la réaction de photo-dégradation mise en jeu dans ce travail obéit à une cinétique du premier ordre.

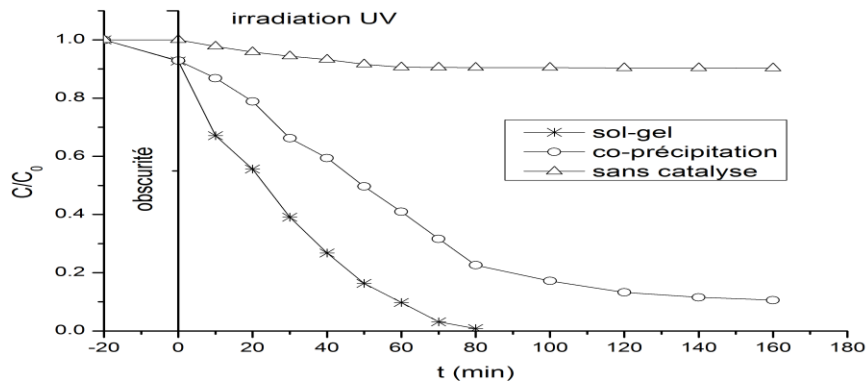


Figure.3 : La cinétique de photo-dégradation de l'OM.

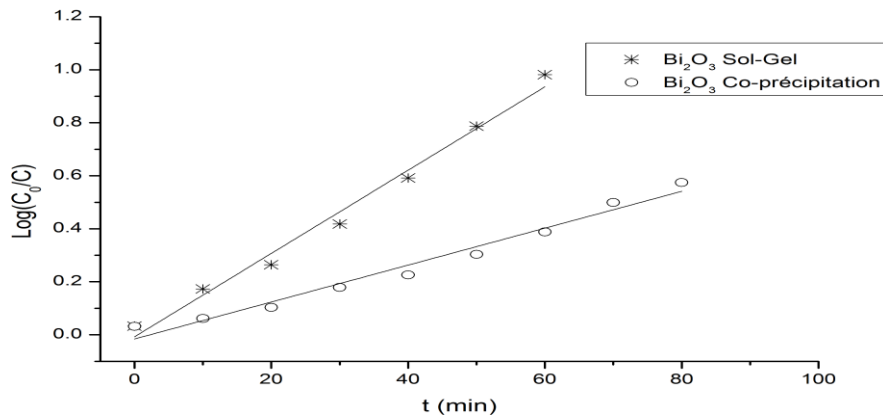


Figure.4 : Ln (C_0/C) en fonction du temps d'irradiation

La constante de vitesse apparente (k_{app}) déterminée est de $0,015 \text{ min}^{-1}$ pour Bi_2O_3 sol-gel et $0,069 \text{ min}^{-1}$ pour l'autre. Ce résultat montre bien que le colorant OM se dégrade plus vite en présence de Bi_2O_3 sol-gel. Le reste de ce travail portera uniquement sur ce dernier.

3.2.2. Efficacité du photo-catalyseur

L'application industrielle d'un photo-catalyseur et sa rentabilité résident dans sa stabilité. Le test d'efficacité par recyclage, montre que l'oxyde Bi_2O_3 conserve la même performance photo-catalytique après trois tests photo-catalytiques (Figure.5).

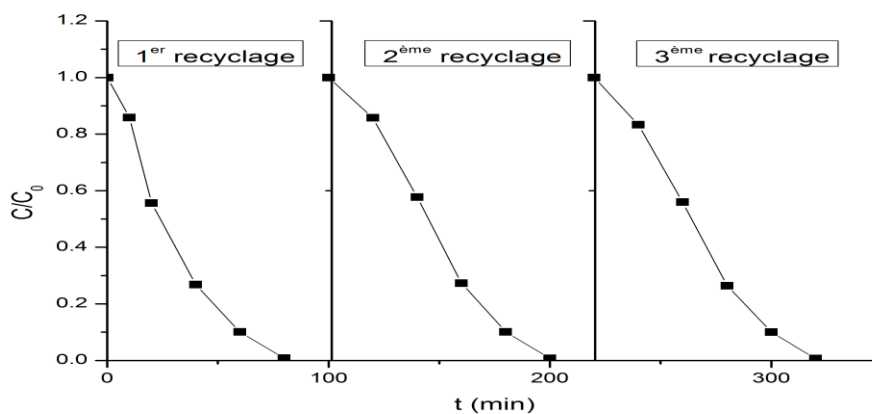


Figure.5 : Efficacité du photo-catalyseur

3.3. Influence du pH initial sur la photo-dégradation de l'OM

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du Bi_2O_3 . Le pH pour lequel la charge de surface d'un oxyde est nulle, est appelé Point de Zéro Charge (pH_{PZC}), il vaut 9,7 pour le Bi_2O_3 [17]. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du Bi_2O_3 , la surface du photo-catalyseur est chargée négativement. Elle est de charge positive pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} . Ceci pourra être expliqué par la figure 6.

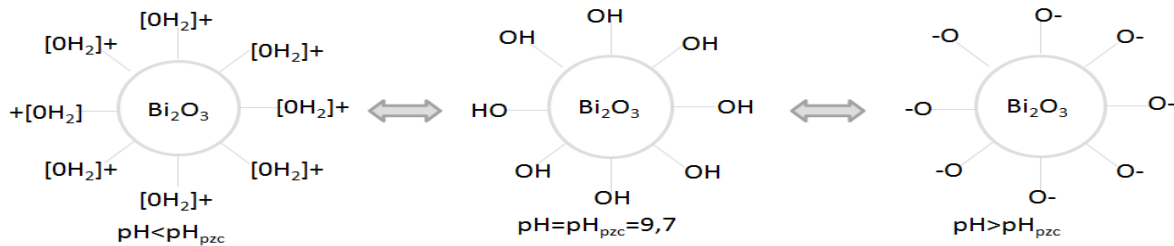


Figure.6: La charge de surface d Bi_2O_3 en fonction du pH.

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la photo-dégradation de l'OM en présence de Bi_2O_3 , nous avons choisis trois solutions de pH 4, 8 et 11. Ces valeurs sont ajustées par addition de HNO_3 (1N) ou NaOH (1N), tout en gardant les concentrations, la température (25°C) et la vitesse d'agitation constantes.

Les résultats représentés sur la figure 7 montrent que l'efficacité catalytique augmente avec la diminution du pH. La photo-décomposition maximale de l'OM est observée à $\text{pH} = 4$. L'effet du pH initial de la solution sur la photo-décomposition est très important car il influe sur la charge électrique de surface du catalyseur. En effet, en milieu acide, une forte adsorption du colorant sur la surface de l'oxyde est observée, celle-ci est, probablement, due à l'attraction électrostatique de la charge positive de Bi_2O_3 et la charge négative du colorant. Cependant, la vitesse de la photo-dégradation diminue avec l'augmentation du pH ($\text{pH} > 9$)

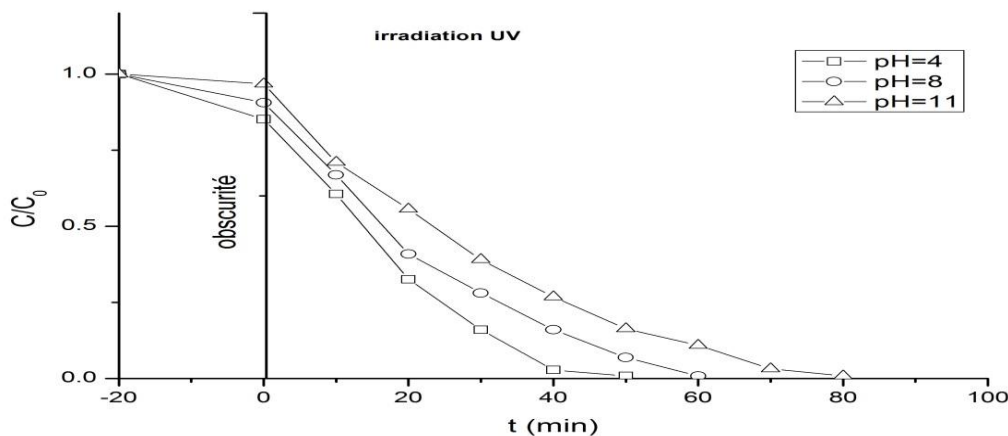


Figure.7: Influence du pH sur la photo-dégradation de l'OM.

Conclusion

Ce travail montre que l'oxyde de bismuth synthétisé par chimie douce (sol-gel ou Co-précipitation) est constitué d'une seule phase de structure monoclinique plus stable à basse température. Les différents tests photo-catalytiques donnent des résultats très intéressants, en particulier pour l'oxyde préparé par sol-gel présentant des particules de tailles plus petites:

- en présence de Bi_2O_3 et sous UV, on observe une disparition totale du colorant au bout de 80 min,
- l'efficacité de Bi_2O_3 est mise en évidence par recyclage, car il conserve la même performance photo-catalytique même après divers tests,
- la cinétique de photo-dégradation de l'OM sur Bi_2O_3 est du premier ordre avec une constante de vitesse de $0,015 \text{ min}^{-1}$ pour Bi_2O_3 ,
- l'acidité accélère la dégradation de l'OM sur Bi_2O_3 .

References

1. Akira H., Kenichi F., *nature* 238 (1972) 37.
2. Yingxuan Li, Gang Chen, Hongjie Zhang, Zushun Lv, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 2652
3. Kako T., Kikugawa N., Ye J., *Catalysis Today* 131 (2008) 197
4. Lin X., Huang X., Wang W., Shan Z., Shi J., *Dyes and Pigments* 78 (2008) 39
5. Vignesh K., Priyanka R., Rajarajanc M., Suganthia A., *Materials Science and Engineerin B* 178 (2013)149
6. Yang J. ; Dai J. ; Li J., *Environ Sci Pollut Res* 20 (2013) 2435
7. Saison T., Chemin N., Chaneac C., Durupthy O., Ruaux V., Mariey L., Mauge F., Beaunier,P. and Jolivet J-P., *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5657
8. Pouredetal H. R., Kadkhodaie A., *Chinese Journal of Catalysis* 31 (2010) 1328
9. Zhihui A.,Yu H., Shuncheng L., Lizhi Z., *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2044
10. Wang Q., Hui J., Yang L., Huang H., Cai, Yin S., *Applied Surface Science* 289 (2014) 224
11. Cheng L., Kang Y., *Journal of Alloys and Y. Compounds* 585 (2014) 85
12. Solarska R., Heel A., Ropka J., Braun A., Holzer L., Ye J., Graule T., *Applied Catalysis A: General*382 (2010) 190
13. Yang Y., Zhang G., Yu S., Shen X., *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 171
14. Sillen L., Kemi A., *Mineralogi och Geologi*, 12A (1937) 1
15. Cullity B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company, (1978)
16. Xiao F, Mao J-W., Cao D. , Shen X., Ren F-Z., *Minerals Engineering* 35 (2012) 9
17. Brito S. L. M., Gouvêa D., Ganzella R., *Cerâmica* 51 (2005) 30

(2014) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>