



Dégradation photochimique du colorant alizarine par des nanomatériaux à base de TiO₂ ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr³⁺ préparés en milieu polyol (Photochemical degradation of alizarin dye using nanomaterials based on TiO₂ or ZnO alone or modified with Pr³⁺ prepared by polyol method)

L. Ben Ali¹, M. Dakkach^{2*}, M. Khaddor¹, A. Atlamsani², M. Soussi El Begrani²

¹Laboratoire de physico-chimie des Matériaux, Substances Naturelles et l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaâdi Tétouan.

²Laboratoire des Matériaux et Systèmes Interfaciaux, Faculté des Sciences de Tétouan, Université Abdelmalek Essaâdi Tétouan.

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

* Corresponding author: Email: mdakkach@yahoo.fr; Tel: (+212) 0648667254

Résumé

L'objectif de cette étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée, à savoir, la photocatalyse hétérogène, pour le traitement des eaux contenant le colorant alizarine (dénommé aussi : 1,2-dihydroxyanthraquinone), utilisé fortement par les industries textiles. Dans le domaine de la photocatalyse en milieu hétérogène, de nouveaux photocatalyseurs nanostructurés à base de TiO₂ ou ZnO modifiés par le Pr(III) ont été synthétisés par la méthode polyol. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, MET, spectrophotométrie Raman et EDX. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de contrôler la taille et la morphologie de nanoparticules de nos photocatalyseurs, comme, le taux d'hydrolyse, la température de la réaction et les oxydants. La taille la plus faible, de nos catalyseurs étudiés, a été obtenue pour le TiO₂ modifié par le Pr(III) (12 nm). L'efficacité photocatalytique a été testée par oxydation d'alizarine. Les photocatalyseurs à base de ZnO décolorent totalement la solution, et possèdent une efficacité photocatalytique supérieure à celle obtenue en utilisant le TiO₂ ou Pr³⁺-TiO₂.

Mots clés : Praseodyme, ZnO, TiO₂, procédé polyol, dégradation photocatalytique

Abstract

The objective of this study is to apply an advanced oxidation process, i.e. the heterogeneous photocatalysis for water treatment containing alizarin dye (also known as 1,2-dihydroxyanthraquinone) used widely by the textile industries. In the field of heterogeneous photocatalysis medium, new nanostructured photocatalysts based on TiO₂ or ZnO modified with the Pr(III) were synthesized by the polyol method. These photocatalysts were fully characterized by XRD, TEM, EDX and Raman spectrophotometry. Several parameters were studied in order to control the size and morphology of nanoparticles of our photocatalysts, as the rate of hydrolysis, the reaction temperature and oxidizing agents. The lowest size of our catalysts studied, was obtained for the TiO₂ modified by the Pr(III) (12 nm). The photocatalytic efficiency was tested by oxidation of alizarin. The photocatalysts based on ZnO have completely discolored the solution, and have a photocatalytic efficacy superior to that obtained using the TiO₂ or Pr³⁺-TiO₂.

Keywords: Praseodymium, ZnO, TiO₂, polyol preparation, photocatalytic degradation

1. Introduction

Les rejets colorés posent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques [1,2]. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résiduaires provenant des effluents d'industrie de textile, de la tannerie ou de l'imprimerie.

La photocatalyse hétérogène, en vogue actuellement, apparaît comme une alternative technologique ; en effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [3,4]. Le procédé photocatalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de photocatalyseur (gap et texture). Les photocatalyseurs les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) [5-10]. Le TiO₂ est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace grâce à sa forte activité photocatalytique, de plus il est non

toxique, stable et bon marché [11-14]. Le ZnO possède une bande interdite (gap) similaire à celle de TiO₂ (3,2 eV), ce qui a fait récemment de cet oxyde, un objet d'une recherche intense en raison de ses propriétés remarquables et ses applications multiples [15-17]. Cependant, la grande énergie du gap de ces deux oxydes limite considérablement l'utilisation de la lumière solaire ou artificielle. Plusieurs études récentes ont été menées afin d'augmenter le domaine d'absorption de TiO₂ et ZnO [18-28]. Parmi les différentes méthodes décrites dans la littérature, on cite le dopage de ces oxydes par les terres rares [29-32]. Ces dernières ont montré une grande capacité pour inhiber la recombinaison de paires e⁻ - trou photogénérés, pour adsorber différentes substances organiques et par conséquent faciliter la dégradation de polluants [33-40]. A notre connaissance, le dopage de ZnO par le praséodyme (Pr³⁺-ZnO) n'a pas été décrit précédemment. Pour la modification de TiO₂ par le Pr (Pr³⁺-TiO₂) a été cité seulement deux fois [41,42], avec des méthodes de synthèse différentes à celle développée au cours cette étude.

Dans ce travail, nous avons synthétisé les nanomatériaux de ZnO, TiO₂, Pr³⁺-ZnO et Pr³⁺-TiO₂ par le procédé polyol [43-45]. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, microscopie électronique à transmission (TEM) et spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). Les propriétés photocatalytiques ont été évaluées pour la dégradation d'un colorant anthraquinonique, appelé alizarine (schéma 1) [46]. Ce colorant a été choisi à cause de sa forte utilisation dans l'industrie textile, sa grande stabilité chimique et sa toxicité. Une étude comparative de l'activité photocatalytique de différents composés préparés a été examinée.

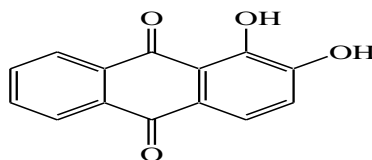


Schéma 1 : Structure d'alizarine

2. Partie Expérimentale

2.1. Préparation des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs nanostructurés de ce travail ont été préparés par la méthode dite polyol. Les nanoparticules de ZnO ont été préparés à partir d'un précurseur de sel d'acétate de zinc di-hydraté (1,36 mmol) dissous dans 30 ml d'éthylène glycol (EG), sous le flux de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Un volume d'eau distillée est ajouté de façon à obtenir un taux d'hydrolyse constant, égal à 10. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux. A l'ébullition, un précipité blanc lait apparaît indiquant la formation de la phase d'oxyde de zinc. Le mélange est maintenu à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement à température ambiante, la poudre d'oxyde de zinc est récupérée par centrifugation en lavant à l'éthanol. Plusieurs facteurs gouvernant la réaction, tel que le taux d'hydrolyse, ont été améliorés afin d'obtenir des tailles minimum des particules.

Pour la synthèse des nanoparticules de TiO₂, nous avons retenu les mêmes conditions optimales obtenues dans la synthèse de l'oxyde de ZnO. Le précurseur de départ est le tétraisopropyl orthotitanate (C₁₂H₂₈O₄Ti).

Dans le cas de la synthèse d'une poudre mixte des oxydes de zinc et de praséodyme (Pr³⁺-ZnO) ou de TiO₂ et de Pr (Pr³⁺-TiO₂), nous avons procédé de la même façon que précédemment mais avec un rapport atomique $\frac{n_{ZnO} + n_{Pr}}{n_{Ti}} = 10$. Les

précurseurs de départ pour le Pr³⁺-ZnO sont : le sel d'acétate de zinc di-hydraté et le nitrate de praséodyme, et pour le Pr³⁺-TiO₂ ce sont : le tétraisopropyl orthotitanate et le nitrate de praséodyme.

2.2. Réactions photocatalytiques

Les tests photocatalytiques sont réalisées dans un ballon de 250 ml relié à un réfrigérant, la photolyse est effectuée par une lampe de type UV (HPK 125), en position axiale, qui émet un rayonnement à 254 nm, avec une puissance de 40 W. Les solutions aqueuses sont préparées à une concentration de 0,1 mM, en dissolvant 0,01 g d'alizarine dans 100 ml d'eau distillée. Par la suite, on introduit une quantité catalytique des nanoparticules étudiées, par exemple 0,1 g de ZnO. Avant l'irradiation du milieu réactionnel par la lampe UV, la solution est placée sous ultrasons pendant 2 minutes, puis elle est mise sous agitation magnétique à l'abri de la lumière durant 30 minutes, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption de différentes espèces. Durant la photolyse on prélève, à des intervalles de temps croissants, environ 5 mL de la solution qu'elle devrait être centrifugée et filtrée pour éliminer les particules du catalyseur. Le filtrat obtenu est porté à l'analyse par un spectrophotomètre d'absorption Uv-visible de type JASCO V-630 à double faisceaux avec des cuves en quartz, à une longueur d'onde de 430 nm. Le filtrat est également analysé par chromatographie liquide à haute performance (CLHP), en utilisant une phase mobile de méthanol/eau/acide phosphorique (8:1:1, v/v) avec un débit de 1,2 mL/min. La concentration de la matière organique éliminée a été déterminée à partir des courbes d'étalonnage d'alizarine par les techniques d'analyse étudiées : Uv-visible et CLHP.

3. Résultats et discussion

3.1. Synthèse de nanoparticules étudiées

La synthèse de nanoparticules par la méthode polyol n'obéit pas à une règle générale. De ce fait, l'obtention d'une phase à l'échelle nano exige, en plus de la valeur de taux d'hydrolyse qui semble déterminante, une maîtrise des facteurs mis en jeu. Au cours de notre manipulation les facteurs qui nous ont paru importants sont : la température de la réaction et les oxydants. Afin d'optimiser les facteurs gouvernant la synthèse de nos photocatalyseurs, nous avons choisi la préparation de ZnO comme modèle (schéma 2).

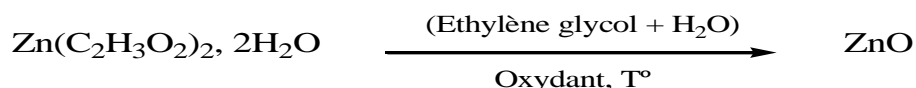


Schéma 2 : Synthèse de l'oxyde de zinc

3.1.1. Taux d'hydrolyse

Les études menées ont montré que le paramètre clé dans ce genre de synthèses polyol est le taux d'hydrolyse, h , défini comme étant le rapport entre la quantité d'eau présente dans le milieu et la quantité de cations métalliques [47].

Dans notre cas nous avons testé trois valeurs de taux d'hydrolyse ($h = 10, 30$ ou 80). En effet, des expériences préliminaires ont montré que pour $h = 10$, du zinc métallique se forme avec la phase oxyde et la taille moyenne de particules à l'ordre de 60 nm. Pour $h = 30$, la formation de l'oxyde de zinc ZnO est accompagnée par une autre phase d'acétate de zinc. Dans le cas de $h = 80$, il se forme une seule phase de ZnO mais la taille moyenne de particules est d'ordre 80 nm. Il serait donc préférable de travailler avec un taux d'hydrolyse est égal à 10 .

3.1.2. Température de la réaction

L'effet de la température sur la synthèse de nanoparticules ZnO a été examiné. Dans ce sens, nous avons choisi trois températures ; inférieure, égale ou supérieure au point d'ébullition du solvant de la réaction (éthylène glycol). De bons résultats ont été obtenus pour une température de 160 °C, car le rendement de la réaction était le meilleur (50%).

3.1.3. Oxydants

Pour examiner l'influence de l'oxydant sur la taille de particules et la phase de ZnO, nous avons testé deux oxydants propres ; l'oxygène moléculaire (O_2) et l'eau oxygénée (H_2O_2). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Influence des oxydants sur la synthèse de l'oxyde ZnO^a

Oxydant	Phase (s) obtenue (s)	Taille moyenne de particules (nm)
O_2	ZnO	60
H_2O_2	(ZnO, H_2O) + ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$, H_2O)	32

^a Conditions de réaction : acétate de zinc ($1,36$ mmol), EG (30 mL), $h = 10$, $T^\circ = 160^\circ\text{C}$, Oxydant ($2,04$ mmol).

Dans le cas de l'oxydant H_2O_2 , la taille de particules est à l'échelle nano mais l'oxyde de ZnO obtenu n'est pas pur. Il s'avère alors que l'oxygène moléculaire est l'oxydant approprié pour cette synthèse.

3.2. Caractérisation de nanoparticules étudiées

3.2.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme X représenté sur la figure 1a, dans un domaine angulaire en 2θ allant de 26 à 86° , montre bien que le composé synthétisé est l'oxyde de zinc de type Würtzite, avec des raies intenses et symétriques indiquant une bonne cristallinité du composé. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X est relativement large ce qui montre que la taille des cristallites de l'oxyde ZnO est à l'ordre nano.

L'identification de la phase présente dans notre échantillon synthétisé a été effectué à l'aide du logiciel PCPDFWIN (ICSD using POWD-12++, 1997). Ce logiciel permet de comparer les raies spectrales DRX de l'échantillon étudié avec celles de sa base de données.

Le diffractogramme X du composé TiO_2 est représenté sur la figure 1b, dans un domaine angulaire en 2θ allant de 20 à 90° . Les résultats obtenus montrent que l'oxyde synthétisé est bien cristallisé et constitué de deux phases ; le

rutile et l'anatase. Les deux phases s'indexent dans une symétrie tétragonale avec un empilement structural différent. La poudre synthétisée montre l'existence de deux variétés : 8 % d'anatase (A) et 92 % de rutile (R). Dans nos conditions opératoires, la variété rutile est la structure la plus stable.

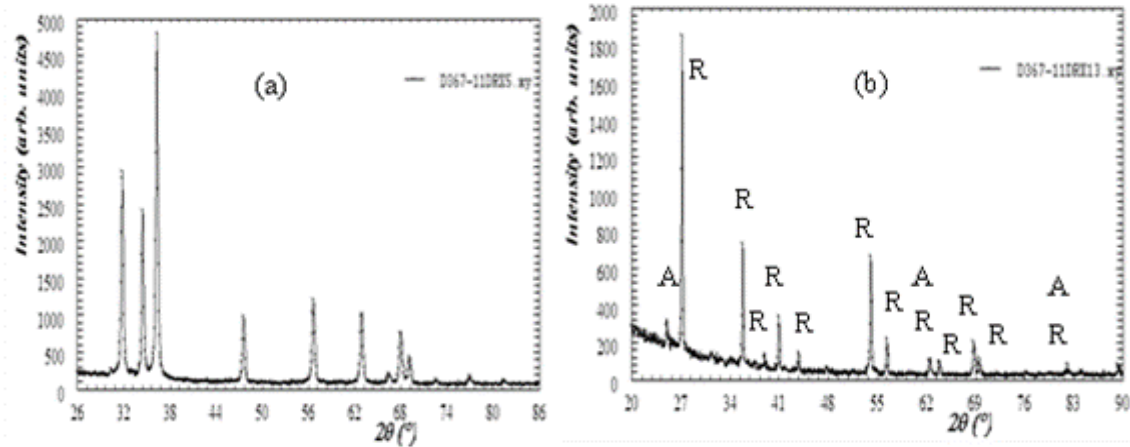


Figure 1 : Spectres DRX de ZnO (a) et de TiO₂ (b) préparés. A : Anatase et R : Rutile.

3.2.2. Spectroscopie Raman

L'étude par spectroscopie Raman indique les différentes raies caractéristiques des échantillons étudiés. Le tableau 2 regroupe les modes de vibration observés pour le TiO₂ et ZnO synthétisés en milieu polyol.

Tableau 2 : Fréquences des différentes bandes Raman de TiO₂ et ZnO préparés

Echantillon	Fréquence (cm ⁻¹)	Mode de vibration
TiO ₂ (Rutile)	145	B1g
	448	Eg
	515 (Anatase)	A1g
	611	A1g
ZnO (Wurtzite)	100	E2
	240	B1
	422	E1(TO)
	437	E2
	540	B1
	575	E1(LO)

Le tableau 2 montre les principales modes vibrationnels de TiO₂ de type rutile. De plus à 515 cm⁻¹, nous remarquons la présence d'une seule raie caractéristique à l'anatase, ceci explicite que cette variété est présentée en faible quantité. Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. De même pour ZnO, où la présence des raies à 100 cm⁻¹ et à 437 cm⁻¹, de mode de vibration E2, sont caractéristiques à la structure wurtzite [48].

La raie principale Eg de rutile est située à 145 cm⁻¹, elle est légèrement décalée et élargie par rapport au TiO₂ de grandes tailles de cristallites (143 cm⁻¹) [49,50]. Ceci est expliqué par la diminution de la taille des cristallites ce qui entraîne, à la fois, un décalage de quelques cm⁻¹ vers les énergies plus hautes de la vibration Eg, ainsi qu'un élargissement de cette raie. Le confinement dimensionnel semble être à l'origine de ce phénomène [51]. Ce décalage est également observé pour le matériau nanostructuré de ZnO.

La figure 2 présente les spectres Raman des poudres mixtes de Pr³⁺-TiO₂ et de Pr³⁺-ZnO. Les principaux modes de vibration de rutile et de ZnO sont observés, avec une remarque sur la modification dans les positions et les intensités d'un certain nombre de raies. Ceci est probablement dû aux interactions entre les deux phases existant dans la poudre mixte.

Sur les deux spectres Raman de nos échantillons modifiés, nous observons l'apparition d'une nouvelle raie vers 660 cm⁻¹. Cette bande pourrait être attribuée aux modes vibrationnels des ions Pr³⁺.

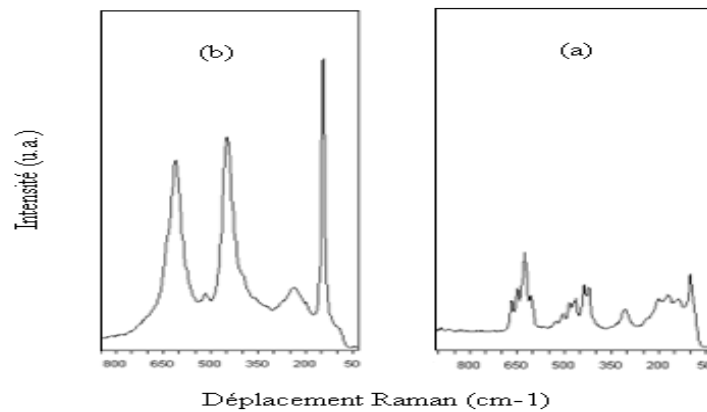


Figure 2 : Spectres Raman des poudres mixtes de Pr³⁺-ZnO (a) et de Pr³⁺-TiO₂ (b).

3.2.3. Spectroscopie EDX

La figure 3 présente les spectres EDX des oxydes TiO₂ et ZnO, ainsi que leurs formes modifiées par le praséodyme : Pr³⁺-TiO₂ et Pr³⁺-ZnO.

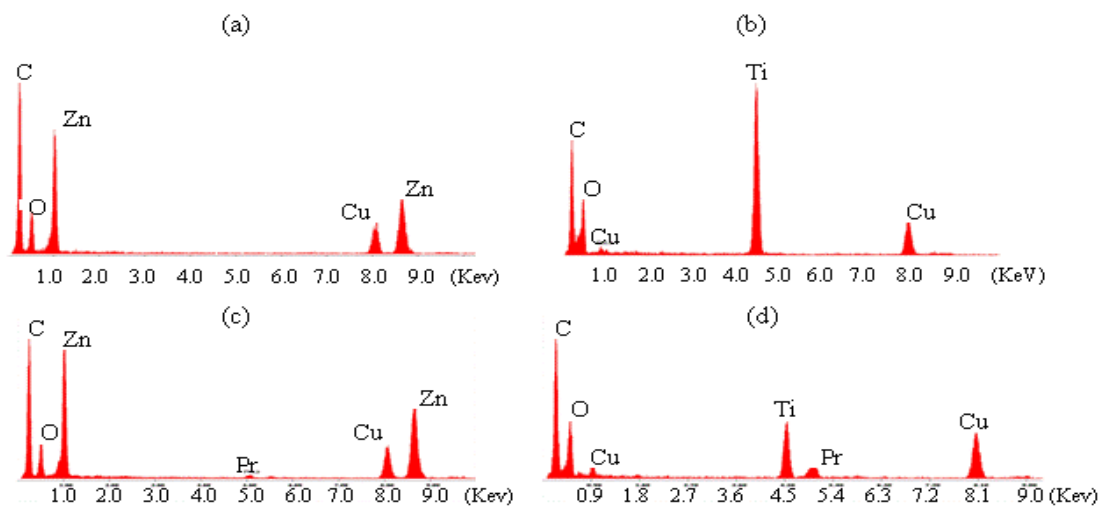


Figure 3 : Spectres de EDX de ZnO (a), de TiO₂ (b), de Pr³⁺-ZnO (c) et de Pr³⁺-TiO₂ (d).

La figure 3b illustre la présence des pics d'émission de rayons X de Ti et O avec une concentration atomique de 66,2% et 33,8%, respectivement. Cela est en bon accord avec la composition chimique de TiO₂. La figure 3a confirme la structure ZnO du matériau synthétisé, par l'existence des éléments Zn et O avec une concentration atomique d'environ 55% et 45%, respectivement. Dans les figures (c, d), nous remarquons l'apparition d'un nouveau pic à 5,00 KeV qui correspond à l'élément Pr. Ces résultats montrent clairement la présence de praséodyme dans les oxydes modifiés : Pr³⁺-TiO₂ et Pr³⁺-ZnO. Dans tous les spectres, nous remarquons la présence des pics correspondants aux Cu et C. Ces deux éléments proviennent de la grille de porte échantillon. Il est à noter qu'aucune autre impureté n'a été observée, ceci montre la grande pureté de nos échantillons synthétisés.

3.2.4. Microscopie électronique à transmission

La taille des particules ainsi que leur morphologie ont été étudiées par le MET. La figure 4 présente les analyses par microscopie électronique à transmission de différents échantillons préparés.

La micrographie MET de ZnO préparé (figure 4a) montre une poudre bien cristallisée qui est constitué par des particules de formes sphériques ou pseudo-sphérique, mais très agglomérée, avec une taille moyenne de cristallites d'environ 60 nm. Globalement, la distribution de taille des cristallites semble irrégulière. La modification de ZnO par le Pr n'a pas montré un changement sur la morphologie des particules. Ces dernières ont conservé leurs formes sphériques qui se rassemblent pour former des agglomérats.

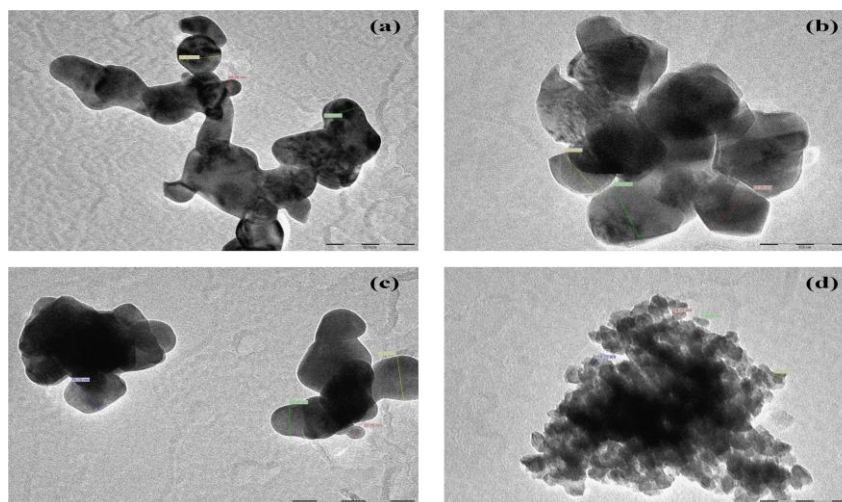


Figure 4 : Images de MET de ZnO (a), TiO₂ (b), Pr³⁺-ZnO et de Pr³⁺-TiO₂ (d).

La taille moyenne de cristallites est d'ordre de 65 nm (figure 4c). L'analyse d'image MET de la poudre de TiO₂ montre que les grains sont bien cristallisés et bien dispersés. Les particules observées ont une forme hexagonale avec une taille moyenne de cristallites d'environ 75 nm (figure 4b). Après la modification de TiO₂ par le Pr, la morphologie de l'échantillon a été changée, donnant lieu à des grains épitaxiés. Des agglomérats d'une vingtaine de nanomètres sont visibles mais aussi des grains d'une dizaine de nanomètres. L'imprégnation des ions Pr³⁺ dans le TiO₂ a diminué considérablement la taille de particules qui ont devenu d'ordre de 12 nm (figure 4d).

3.4. Activités photocatalytiques

Généralement, l'activité catalytique d'un catalyseur est influencée par les conditions réactionnelles. Ainsi, pour mettre au point la minéralisation totale d'alizarine, nous avons considéré l'oxyde de zinc synthétisé comme photocatalyseur modèle pour étudier l'optimisation des conditions expérimentales. Différents paramètres ont été examinés (schéma 3).

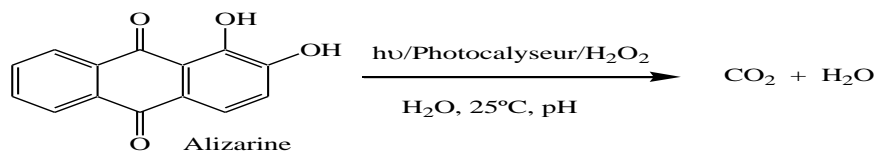


Schéma 3 : Photodégradation d'alizarine

Pour toutes les expériences, nous nous intéressons uniquement à la disparition du polluant alizarine en fonction du temps d'irradiation, sans tenir en compte les photoproduits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation.

3.4.1. Effets de l'oxydant H₂O₂ et de recuit du catalyseur

Les cinétiques de la photodégradation d'alizarine en fonction de différentes concentrations de H₂O₂ ont été suivies par la technique Uv-vis. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 5.

Nous remarquons que l'activité de photodégradation de système H₂O₂/UV est presque inactive vis-à-vis l'élimination du polluant en solution. Pour le procédé photocatalytique ZnO/H₂O₂/UV, on peut constater que la cinétique de la photodégradation d'alizarine va d'autant plus rapide que la concentration en H₂O₂ augmente.

C'est l'oxyde de zinc calciné à 700 °C qui minéralise le plus rapidement et quasi totalement l'alizarine.

Cependant, la dégradation du polluant est moins rapide dans le cas d'oxyde de zinc non calciné. Ceci montre que le traitement thermique affecte davantage l'activité photocatalytique du ZnO.

A partir de résultats obtenus, nous avons constaté que l'activité photocatalytique du système ZnO calciné/UV est semblable au système ZnO calciné/H₂O₂/UV. Cela montre que l'ajout de l'oxydant H₂O₂ n'améliore pas la cinétique de photodégradation. Ainsi, la suite de tests photocatalytiques sera effectuée en absence de l'eau oxygénée.

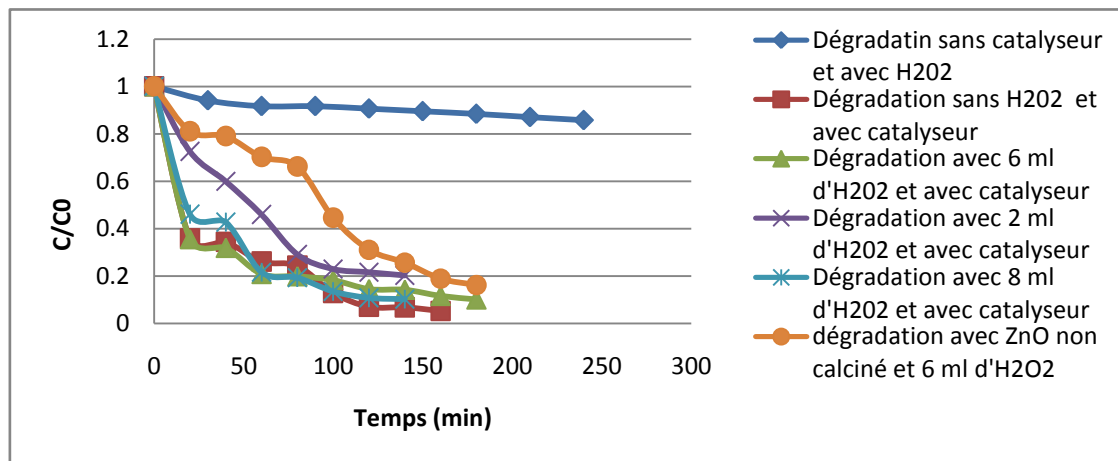


Figure 5 : Influence de H₂O₂ sur l'activité photocatalytique de ZnO calciné à 700°C.

3.4.2. Effet du pH

Sur la figure 6 sont représentées les cinétiques de la photodégradation d'alizarine en fonction du temps de l'irradiation pour différents pH. Le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique ou bien de l'ammoniaque concentrés.

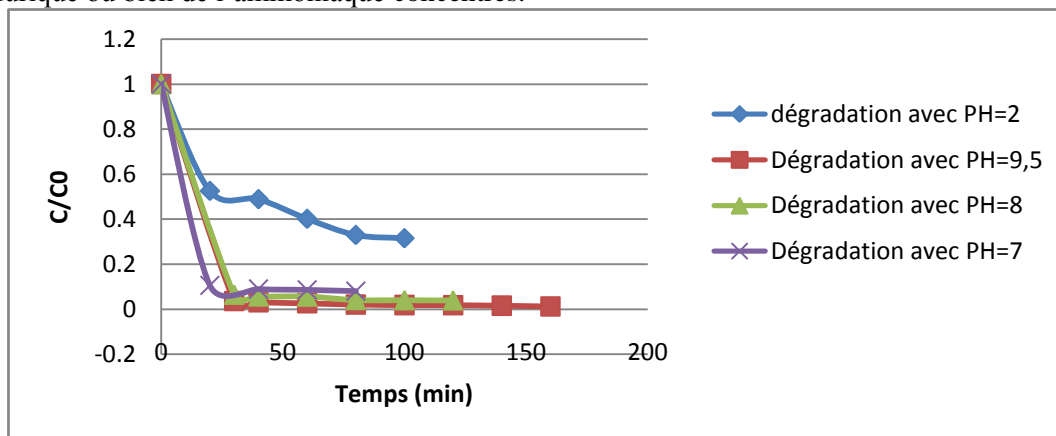


Figure 6 : Influence du pH sur l'activité photocatalytique de ZnO calciné à 700 °C.

L'eau usée des industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets d'industries textiles et de la génération des radicaux hydroxyles.

On peut remarquer que la cinétique de la photodégradation d'alizarine est proportionnelle au pH de la solution. En effet, en milieu alcalin l'élimination presque totale du polluant (>99%) est atteinte après une courte durée d'irradiation (20 min). Cependant, en milieu acide la cinétique de la disparition d'alizarine est environ cinq fois plus lente. Cette diminution de la cinétique de dégradation, en milieu acide, pourrait être s'expliquer par de forte répulsion, et ainsi de faible adsorption, entre les ions d'alizarine formés et la surface de ZnO.

3.4.3. Photodégradation d'alizarine par les oxydes étudiés

Le tableau 3 représente les résultats de la photodégradation d'alizarine par les différents catalyseurs étudiés dans ce travail.

Tableau 3 : Photodégradation d'alizarine par les oxydes ZnO, Pr³⁺-ZnO, TiO₂ ou Pr³⁺-TiO₂^a

Catalyseur	Concentration finale d'alizarine (mol/L)	Durée d'irradiation (min)	Pourcentage d'alizarine éliminé (%)
ZnO	0	20	>99
Pr ³⁺ -ZnO	0	20	>99
TiO ₂	79 10 ⁻⁶	180	80
Pr ³⁺ -TiO ₂	4,7 10 ⁻⁶	180	98

^aconditions de dégradation optimales : catalyseur calciné à 700 °C (0,1 g), alizarine (4.10^{-4} M), eau distillée (100 ml), $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=9,5$, UV.

Dans ces conditions expérimentales, les échantillons à base de ZnO possèdent l'activité photocatalytique la plus importante pour dégrader le colorant alizarine, dans un temps trop court (20 min). Le TiO_2 possède l'activité photocatalytique la plus faible pour l'élimination du polluant en solution. Toutefois, la modification de TiO_2 par le Pr a permis une décoloration quasi-totale de la solution. L'augmentation de l'activité photocatalytique de Pr^{3+} - TiO_2 , par rapport à TiO_2 , pourrait être s'expliquer par la faible taille des cristallites (12 nm) et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique [41]. De plus, la présence de l'ion Pr^{3+} pourrait favoriser la séparation des paires électrons - trou photo-induits, ce qui conduit à l'amélioration de l'activité photocatalytique [41].

3.4.4 Recyclage du ZnO

L'avantage de la catalyse hétérogène réside, entre autres, dans la facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser [52]. Ainsi, après la première utilisation du ZnO, nous l'avons séché à environ 80°C durant toute la nuit afin d'éliminer toutes les molécules d'eau ou organiques. Le catalyseur régénéré par le protocole décrit ci-avant est réutilisé dans les mêmes conditions que le premier test. La figure 7 illustre les résultats obtenus.

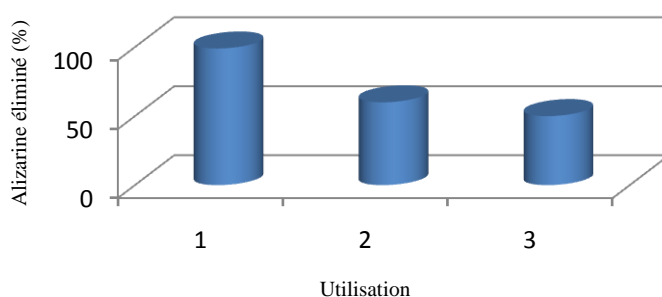


Figure 7 : Influence de recyclage sur l'activité photocatalytique de ZnO

Nous observons que l'activité photocatalytique du ZnO est pratiquement retrouvée après trois réactions de dégradation successives. La diminution d'activité observée est par l'effet de perte de masse du catalyseur au cours de recyclage.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé de nouvelles nanoparticules à base de TiO_2 et ZnO modifiés par le praséodyme en utilisant la méthode polyol. Nous avons démontré que l'imprégnation de Pr dans le TiO_2 a diminué considérablement la taille de particules, et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique. Tous nos systèmes photocatalytiques ont montré une bonne activité vis-à-vis la dégradation du colorant alizarine. La décoloration totale a été obtenue par les photocatalyseurs à base de ZnO (ZnO et Pr^{3+} - ZnO) en milieu alcalin. L'effet de l'ajout de Pr a été observé clairement dans le cas de TiO_2 ; où l'élimination d'alizarine a été passé de 80% pour TiO_2 au 98% pour Pr^{3+} - TiO_2 . D'après nos résultats, il s'avère que l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau est une technique très prometteuse ; de point de vue économique et environnemental.

Références

- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W., *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- Bukallah S. B., Rauf M. A., Ashraf S. S, *Dyes Pigments* 72 (2007) 353.
- Fernandez-Garcia M., Martinez-Arias A., Iglesias-Juez A., Belver C., Hungria A. B., Conesa J. C., Soria J., *J. Catal.* 194 (2000) 385.
- Joshi K. M., Shrivastava V. S., *Inter. J. Environ. Sci.* 2 (2011) 8.
- Kormann C., Bahnemann D. W., *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 798.
- Liu H. -L., Yang T. C. -K., *Process. Biochem.* 39 (2003) 475.
- Pelizzetti E., Minero C., Piccinini P., Vincenti M., *Coord. Chem. Rev.* 125 (1993) 183.
- Kostedt W. L., Ismail A. A., Mazyck D. W., *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1483.
- Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. Y., Bahnemann D. W., *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- Villasenor J., Reyes P., Pecchi G., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 105.
- Mahmoodi N. M., Arami M., Limaee N.Y., Tabrizi N.S., *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 159.
- Li X. Z., Li F. B., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2381.
- Erdal K., Sibel I. H., Ibrahim Y., Ali S., Oktay E., *J. Hazard. Mater.* 119 (2005) 109.

14. Mahmoodi N. M., Arami M., *J. Photochem. Photobiol. A* 182 (2006) 60.
15. Hirschwald W., Bonasewicz P., Ernst L., Grade M., Hofmann D., Krebs S., Littbarski R., Neumann G., Grunze M., Kolb D., Schulz H. J., *Curr. Topics Mater. Sci.* 7 (1981) 143.
16. Ozgur U., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S. J., Morkoc H., *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 041301.
17. Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M. V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65.
18. Li X. Z., Li F. B., Yang C. L., Ge W. K., *J. Photochem. Photobiol. A* 141 (2001) 209.
19. Yang J., Dai J., Li J., *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8965.
20. Wu J., Liu Q., Gao P., Zhu Z., *Mat. Res. Bull.* 46 (2011) 1997.
21. Wu L., Yu J. C., Fu X. Z., *J. Mol. Catal. A* 244 (2006) 25.
22. Yu J. C., Wu L., Lin J., Li P. S., Li Q., *Chem. Commun.* (2003) 1552.
23. Ho W. K., Yu J. C., Lin J., Yu J. G., Li P. S., *Langmuir* 20 (2004) 5865.
24. Anpo M., Takeuchi M., *J. Catal.* 216 (2003) 505.
25. Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483.
26. Sakthivel S., Kisch H., *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 487.
27. Lettmann C., Hinrichs H., Maier W. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3160.
28. Cho Y. M., Choi W. Y., Lee C. H., Hyeon T., Lee H. I., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 966.
29. Xiao Q., Si Z. C., Zhang J., Xiao C., Tan X. K., *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 62.
30. Parida K. M., Sahu N., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 287 (2008) 151.
31. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., Braun A. M., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1544.
32. Xie Y. B., Yuan C. W., *Appl. Catal. B* 46 (2003) 251.
33. Anandan S., Vinu A., Sheeja Lovely K. L. P., Gokulakrishnan N., Srinivasu P., Mori T., Murugesan V., Sivamurugan V., Ariga K., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 149.
34. Parida K. M., Sahu N., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 287 (2008) 151.
35. Zhang Y. H., Zhang H. X., Xu Y. X., Wang Y. G., *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3490.
36. Li J. H., Yang X., Yu X. D., Xu L. L., Kang W. L., Yan W. H., Gao H. F., Liu Z. H., Guo Y. H., *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3731.
37. Li F. B., Li X. Z., Ng K. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 1.
38. Parida K. M., Sahu N., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 287 (2008) 151.
39. Ranjit K. T., Willner I., Bossmann S. H., Braun A. M., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1544.
40. Li J. H., Yang X., Yu X. D., Xu L. L., Kang W. L., Yan W. H., Gao H. F., Liu Z. H., Guo Y. H., *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3731.
41. Liang C., Liu C., Li F., Wu F., *Chem. Eng. J.* 147 (2009) 219.
42. Su W., Chen J., Wu L., Wang X., Wang X., Fu X., *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2008) 264.
43. Feldmann C., Jungk H. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 359.
44. Figlarz M., Fiévet F., Lagier J- P., *Brevet européen N° 0113281, USA N°4539041* (1985).
45. Poul L., Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Villain F., *J. Sol-Gel Sci. & Technology*, 26 (2003) 261.
46. J. Sanyova, *thèse de doctorat*, fac du Bruxelles (2000).
47. Palchik O., Zhu J., Gedanken A., *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1251.
48. Arguello C. A., Rousseau D. L., Porto S. P. S., *Phys. Rev.* 181 (1969) 1351.
49. Porto S. P. S., Fleury P. A., Damen T. C., *Phys. Rev.* 154 (1967) 522.
50. Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321.
51. Gupta S. K., Desai R., Jha P. K., Sahoo S., Kirin D., *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 350.
52. (a) Dakkach M., Atlamsani A., Sebti S., *C. R. Chimie* 15 (2012) 482. (b) Dakkach M., Mahha Y., Atlamsani A., Sebti S., *Phys. Chem. News* 44 (2008) 80.

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