

Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogeno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile

J.L. Lucas Vaz¹, A. Boussaoud², Y. Ait Ichou² et M. Petit-Ramel^{1,*}

¹Laboratoire d'Instrumentation et de Chimie Analytique en Solution-LICAS, Université Claude Bernard - Lyon 1, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²Laboratoire de Chimie-Physique, Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Agadir, BP. 28/S - 80000, Agadir, Maroc

Abstract. In oxygenated aqueous solutions, the photocatalytic degradation of uracil and its halogenated homologous is achieved on irradiated titanium dioxide. The kinetics of disappearance and mineralisation in carbon dioxide, ammonium, and nitrate ions are established. In presence of chloride, carbonate, sulphate and nitrate ions, photodisappearance of uracil is inhibited. This can be due to a partial blockage of catalyst active sites by these ions or their reaction with the oxidizing radicals such as HO₂[•] or OH[•]. It is reported that, at pH lower than 6, disappearance kinetics of this pollutant is reduced.

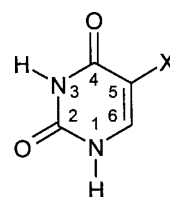
Key words. Anions – pH – photomineralization – TiO₂ – uracil.

Introduction

Des solutions alternatives aux procédés existants de traitement de l'eau sont développés en prévision d'une plus sévère réglementation concernant la protection de l'environnement. La photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques [1,2]. Le principe de la méthode repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur, semi-conducteur, est irradié par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite [3,4]. Les radicaux formés, très réactifs, tels que HO₂[•] et OH[•], induisent alors des réactions d'oxydation de molécules organiques par hydroxylation ou des réactions de décarboxylation [5-6].

Les nombreux travaux consacrés à la dégradation oxydante des polluants des eaux par photocatalyse hétérogène, montrent que, pour la plupart des composés [7,8], la minéralisation peut être atteinte, sauf pour les herbicides de type atrazine, simazine et triétazine [9], ainsi que pour certains composés chlorofluorocarbonés [10] incomplètement dégradables.

Notre étude a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane pour la dégradation et la minéralisation de l'uracile (I) et de ses dérivés halogénés (II-V), en dioxyde de carbone, ions ammonium et nitrate. En considérant l'uracile comme molécule de référence des dérivés pyrimidiques, nous avons étudié l'influence du pH et l'effet des anions hydrogencarbonate, chlorure, nitrate et sulfate, sur sa vitesse initiale de disparition.



X :	X :
H (I)	Br (IV)
F (II)	I (V)
Cl (III)	CH ₃ (VI)

Les bases pyrimidiques, provenant de la décomposition des acides nucléiques, sont présentes dans les eaux naturelles et les sédiments. L'uracile (I) et la thymine (VI) ont été mises en évidence dans les eaux de rivières [11]. Le 5-bromo-uracile (IV) et le 5-iodo-uracile (V) sont produits par une algue marine, *Corallina pilulifera*, par halogénéation enzymatique [12] de l'uracile (I). De même, tous les 5-halogeno-uraciles sont produits par halogénéation chimique dans des milieux riches en ions halogénures [13,14]. Ces produits de substitution, indésirables, sont connus pour être mutagènes et tératogènes [15,16] lorsqu'ils sont incorporés à l'ADN comme substituants de la thymine (VI).

En outre, le cycle pyrimidique sert de base à la production de nombreux herbicides, qui, du fait de leur usage fréquent, persistent dans l'environnement à des teneurs excédant parfois la limite supérieure autorisée.

Réactifs – Matériels et mode opératoire

Réactifs

L'uracile et les 5-halogeno-uraciles sont des produits Janssen purs à 99 %, contrôlés potentiométriquement.

* Correspondance et tirés-à-part.

Reçu le 29 mai 1997; révisé le 24 décembre 1997; accepté le 6 Janvier 1998.

Le photocatalyseur est le dioxyde de titane « Degussa P25 ». Il présente une surface spécifique d'environ $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une masse volumique de $3,85 \text{ g cm}^{-3}$. Il est constitué essentiellement d'anatase (80 %) et de rutile. La largeur de la bande interdite de l'anatase est d'environ 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 390 nm.

La soude et l'acide nitrique utilisés pour ajuster le pH initial, sont des produits Merck. L'hydroxyde de baryum, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, pur à 98 %, provient de la société Janssen.

Matériels et mode opératoire

Le photoréacteur à immersion, en pyrex, d'un volume de deux litres est alimenté en oxygène à l'aide d'un diffuseur muni d'un embout fritté de 3 centimètres de diamètre et d'une porosité moyenne de $10 \mu\text{m}$. Son diamètre intérieur est de 15 cm et la largeur de la couronne irradiée est de 5 cm. Il comprend quatre entrées périphériques permettant, par exemple, des mesures protométriques et oxymétriques. Un puits central est réservé à une lampe plongeante à vapeur de mercure haute pression (HPK 125 W Philips), refroidie par une circulation d'eau dans une double paroi en Pyrex qui élimine les radiations infrarouges, ne laissant ainsi passer que des radiations de longueur d'onde supérieure à 290 nm. Le flux photonique incident, déterminé par actinométrie à l'oxalate d'uranyle est de $2,1 \times 10^{19} \text{ photon s}^{-1}$.

Une étude réalisée par Aliskandarani et al. [17] a montré que la vitesse de dégradation maximale de l'uracile, considéré comme polluant de référence pour le photoréacteur expérimental, est obtenue lors de l'irradiation de 1 litre de solution, contenant un mélange de 10^{-3} moles d'uracile et 0,5 gramme de dioxyde de titane, agités à $1250 \text{ trs min}^{-1}$. En outre, un débit de 12 litres par heure d'oxygène est nécessaire pour en maintenir la saturation au sein du mélange réactionnel.

La suspension est d'abord agitée à l'obscurité pendant deux heures, période nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur le dioxyde de titane. Le pH initial des solutions irradiées est ajusté à 6, par addition d'acide nitrique. Le point de charge nulle du TiO_2 étant obtenu pour pH 6,3 la surface du catalyseur est, dans ce cas, considérée comme neutre [18].

La cinétique de disparition des bases pyrimidiques est suivie jusqu'à 240 minutes d'irradiation. Les prises d'essai, filtrées sur des disques microfiltres Wattman $0,45 \mu\text{m}$, sont ensuite analysées par chromatographie liquide à haute performance. Le chromatographe utilisé est un GILSON type 302 avec injection isocratique, et est équipé d'un détecteur UV à longueur d'onde variable, d'une boucle d'injection de $20 \mu\text{L}$ et d'une colonne ($25 \text{ cm} \times 0,46 \text{ cm}$), constituée de silice greffée octadécyle C18 Nucléosil, ayant une granulométrie de $5 \mu\text{m}$. La phase mobile est un mélange eau/méthanol avec une proportion volumique (90/10). L'élution se fait avec un débit fixé à 1 mL min^{-1} .

La quantité de gaz carbonique dégagée au cours du processus de photodégradation des polluants est déterminée par une méthode conductimétrique, selon le protocole opératoire préconisé par Chemseddine et al. [19].

Le dosage des ions nitrate et ammonium est effectué par électrophorèse capillaire. L'analyseur est un Q4000 Waters,

comprenant un tube capillaire en silice fondue ($40 \text{ cm} \times 75 \mu\text{m}$), auquel est appliqué un potentiel de 20 KVolt. La détection se fait en UV inverse, à 185 nm pour les ions ammonium et à 254 nm pour les ions nitrate.

Résultats et discussion

Photodégradation de l'uracile (I) et de ses dérivés halogénés (II-V)

Afin de contrôler le phénomène de photocatalyse des composés étudiés, nous avons vérifié que, dans nos conditions opératoires, la photolyse directe de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles était négligeable. Le pyrex élimine, en effet, les photons susceptibles d'exciter directement l'uracile ou ses dérivés halogénés, dont la longueur d'onde d'absorption maximale à pH 6 se situe entre 260 nm pour l'uracile et 270 nm pour le 5-iodo-uracile [20].

À titre d'exemple, en l'absence de TiO_2 , la disparition de l'uracile n'est que de 2 %, après trois heures d'irradiation (Fig. 1). Par contre, en présence de catalyseur, l'uracile a totalement disparu après deux heures d'irradiation.

Les 5-halogéno-uraciles se dégradent plus lentement que l'uracile. Les vitesses initiales, V_0 , les temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ et les temps de disparition de 99 % des composés irradiés illustrent ces observations (Tab. I). Dans le cas des 5-halogéno-uraciles, la résistance à la dégradation photocatalytique diminue avec l'augmentation de l'électronégativité de l'halogène.

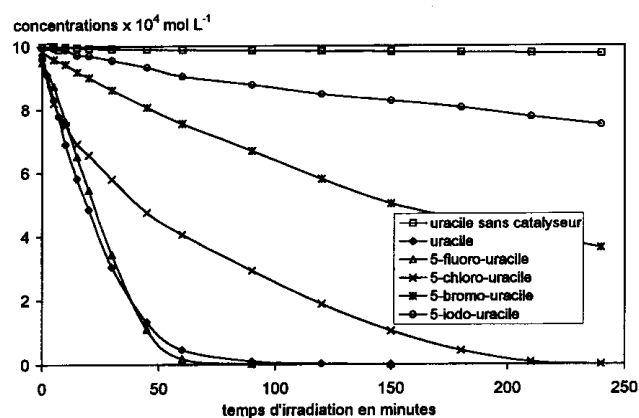


Fig. 1. Cinétiques de photodégradation sur TiO_2 de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles.

Tableau I. Dégradation de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles.

substrat	$V_0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^3$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$t_{0,99} \text{ (min)}$
uracile	0,0268	32,9	21	95
5-fluoro-uracile	0,0238	30,4	22,8	170
5-chloro-uracile	0,0180	14,9	46,5	230
5-bromo-uracile	0,0037	4,1	169,0	910
5-iodo-uracile	0,0012	1,4	495,1	1600

Comme dans le cas de nombreux polluants [21,22], la dégradation par photocatalyse hétérogène de l'uracile et de ses dérivés halogénés suit une cinétique d'ordre 1, pour des temps d'irradiation inférieurs à 30 minutes. Si C et C_0 représentent respectivement la concentration restante et la concentration initiale de chaque composé, la fonction $\ln C_0/C = f(\text{temps})$ est linéaire (Fig. 2) et permet de calculer les constantes de vitesse, k , rassemblées dans le tableau I. Après trente minutes d'irradiation, l'apparition des intermédiaires de réaction ayant des concentrations non négligeables, ralentit la cinétique de dégradation des composés de départ.

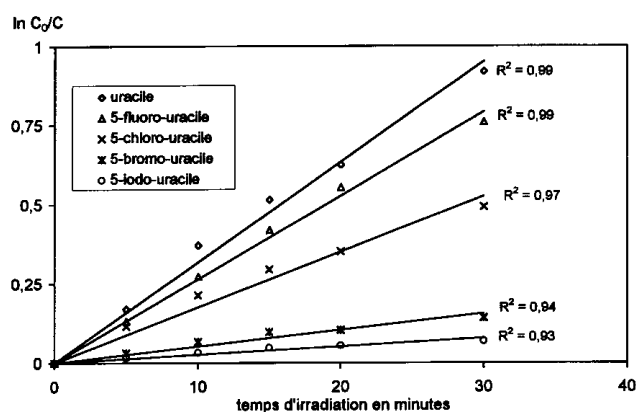


Fig. 2. Variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps.

Minéralisation du carbone

Nous avons suivi la cinétique de minéralisation du carbone et mesuré la vitesse initiale d'apparition du dioxyde de carbone (V_{0,CO_2}) et le pourcentage de conversion (τ_{CO_2}) après 600 minutes d'irradiation (Tab. II). Pour un temps déterminé, la comparaison des courbes de dégradation et de minéralisation (Fig. 3) montre que la vitesse d'apparition de CO_2 est toujours inférieure à la vitesse de disparition du composé dégradé. D'autre part, les dérivés halogénés se minéralisent plus difficilement que l'uracile, avec des vitesses d'apparition de CO_2 décroissantes du 5-fluoro-uracile au 5-iodo-uracile.

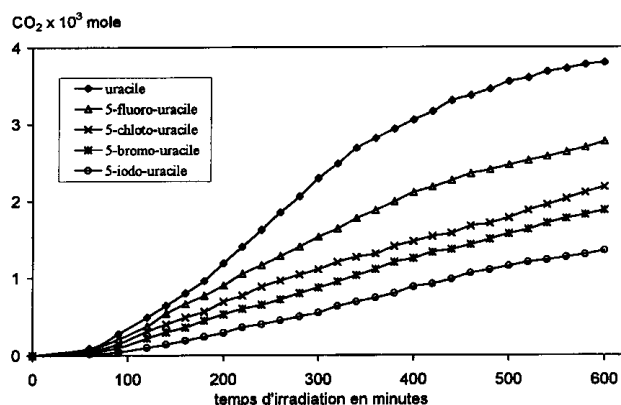


Fig. 3. Cinétique d'apparition du dioxyde de carbone lors de la photominéralisation de l'uracile et des 5-halogéno-uraciles.

Minéralisation de l'azote

Nous avons suivi, par électrophorèse capillaire, la minéralisation de l'azote organique de l'uracile (I) et des 5-halogéno-uraciles (II-V). Les figures 4 et 5 montrent qu'il y a formation simultanée d'ions NH_4^+ et NO_3^- , avec, dans le cas de l'uracile, des vitesses initiales de formation (V_{0,NH_4^+} et V_{0,NO_3^-}) respectivement de $1,36 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et $2,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Ces vitesses restent stables pendant 10 heures d'irradiation. Nous pouvons noter que la formation d'ions nitrate augmente plus rapidement que celle des ions ammonium. Ce comportement, déjà signalé dans la littérature [23], est lié non seulement à la nature de l'atome d'azote dans le composé mais encore au temps d'irradiation. Lorsque le cycle contient un ou plusieurs hétéroatomes d'azote, la dégradation conduit à la coexistence d'ions ammonium et d'ions nitrate. Les premiers demeurent prépondérants lorsque le composé initial azoté est linéaire ou ramifié.

Le pourcentage de conversion globale de l'azote (τ_{NT}) est la somme du pourcentage de conversion en ions nitrate ($\tau_{NO_3^-}$) et du pourcentage de conversion en ions ammonium ($\tau_{NH_4^+}$). Après 25 heures d'irradiation, la minéralisation globale de l'azote varie de 6 % à 95 % selon le substrat.

Effet du pH sur la photodégradation de l'uracile

Le pH initial de la solution est ajusté par addition d'acide nitrique ou de soude. L'agitation du mélange à l'obscurité

Tableau II. Apparition du dioxyde de carbone et des ions ammonium et nitrate.

substrat	V_{0,CO_2} $mmol L^{-1} min^{-1}$	τ_{CO_2} %	V_{0,NO_3^-} $mmol L^{-1} min^{-1}$	V_{0,NH_4^+} $mmol L^{-1} min^{-1}$	$\tau_{NO_3^-}$ %	$\tau_{NH_4^+}$ %	τ_{NT} %
uracile	0,0029	98	0,0233	0,0136	79	16	95
5-fluoro-uracile	0,0021	69	0,017	0,0100	27	12	39
5-chloro-uracile	0,0018	54	0,006	0,0043	14	8	22
5-bromo-uracile	0,0012	47	0,005	0,003	8	2	10
5-iodo-uracile	0,0008	33	0,002	0,001	4	2	6

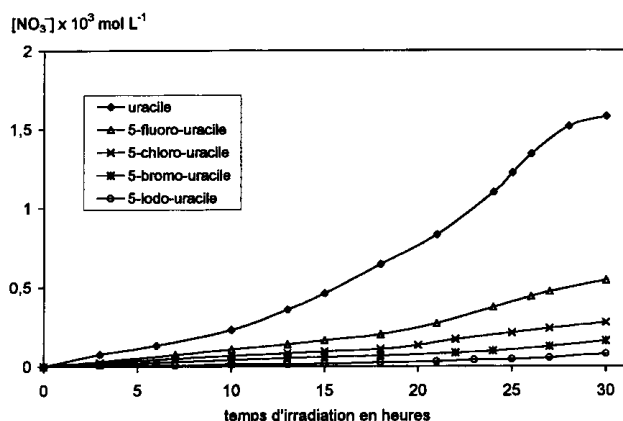


Fig. 4. Cinétiques de photominéralisation de l'azote en ions nitrate.

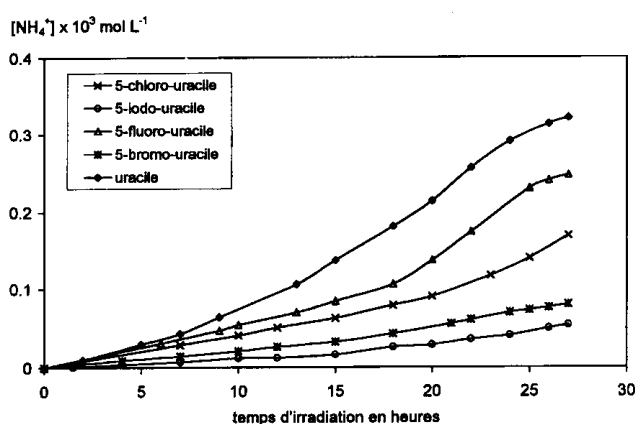


Fig. 5. Cinétiques de photominéralisation de l'azote en ions ammonium.

pendant 120 minutes conduit à un faible pourcentage d'adsorption de l'uracile, allant de 1 % à pH 3 jusqu'à s'annuler au-delà de pH 9 (Tab. III).

Le tableau III montre la dépendance de la vitesse initiale de photodégradation vis-à-vis du pH initial du mélange réactionnel. Pour les pH inférieurs à 6, la vitesse initiale de dégradation croît avec le pH. Il faut noter qu'à pH 3 la diminution de la concentration des ions OH^- et des radicaux OH° , provoque une baisse d'efficacité de la photocatalyse [24,25].

Au delà de pH 6, la vitesse de dégradation diminue régulièrement, contrairement à ce qui est observé pour certains polluants se décomposant plus facilement en milieu basique [26,27].

Dans notre cas, l'uracile (pK_a 9,17) se déprotonne et se charge négativement pour des pH basiques [20]. Il en est de même pour le dioxyde de titane [18] et la répulsion entre l'anion uracile et les particules de TiO_2 diminue la vitesse initiale de disparition de l'uracile. Le maintien à pH 6 correspond donc au domaine où les deux effets, accélérateur et inhibiteur, se conjuguent pour une efficacité optimale de la photodégradation de l'uracile.

Effet de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile

La cinétique de disparition de l'uracile peut être modifiée par quelques anions communément présents dans les eaux, tels que les ions hydrogencarbonate, nitrate, chlorure et sulfate. L'addition de ces ions à une concentration $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition de l'uracile (Tab. III).

Ces effets peuvent s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur et par la compétition de réaction avec les radicaux oxydants. Les ions chlorure et hydrogencarbonate associent les deux effets [28, 29] et réagissent selon les équations suivantes :



Les ions sulfates sont adsorbés à la surface de TiO_2 et par suite réagissent avec les trous-positifs [23] :



Concernant les ions nitrate, il a été montré qu'ils s'adsorbent faiblement à la surface du dioxyde de titane [30] et ont, de ce fait, peu d'incidence sur la photodégradation de l'uracile, ce qui justifie l'acidification par l'acide nitrique.

Conclusion

L'étude de l'influence du pH sur la dégradation de l'uracile montre que sa vitesse initiale de dégradation est maximum à pH 6.

Durant les 30 premières minutes d'irradiation, l'uracile et les 5-halogéno-uraciles se dégradent en présence du dioxyde

Tableau III. Pourcentage d'adsorption et vitesse initiale de dégradation de l'uracile en fonction du pH en absence et en présence de quatre sel de sodium à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

pH	3	4	6	8	9	10
pourcentage d'uracile adsorbé sans anion	1	1,2	1,4	1,6	0,4	0
V_0 sans anion ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,017	0,019	0,026	0,022	0,022	0,019
V_0 avec Cl^- ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)			0,016			
V_0 avec SO_4^{2-} ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)			0,012			
V_0 avec HCO_3^- ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)				0,009		
V_0 avec NO_3^- ($\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)			0,022			

de titane irradié par des rayonnements UV, selon une cinétique apparente d'ordre 1. Les dérivés halogénés présentent une vitesse de dégradation plus faible que celle de l'uracile : la substitution de l'atome d'hydrogène en C₅ par un atome d'halogène diminue la réactivité du cycle pyrimidique vis-à-vis des radicaux oxydants produits sur la surface du catalyseur.

La présence d'anions carbonate, sulfate ou chlorure entraîne une diminution de la vitesse initiale de disparition de l'uracile. Cette inhibition partielle de la dégradation peut s'expliquer, soit par une adsorption compétitive entre le polluant lui-même et les ions additionnés, soit par une réaction d'oxydation de ces anions par les espèces oxydantes photo-générées.

Références

- Percherancier, J. P.; Chapelon, R.; Pouyet, B. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *87*, 261-266.
- Amalric, L.; Guillard, C.; Pichat, P. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1995**, *85*, 257-262.
- Eisenhauer, H. R. *Water Research* **1971**, *5*, 467-473.
- Serpone, N.; Sauve, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *94*, 191-203.
- Davis, A. P.; Huang, C. P. *Wat. Res.* **1991**, *25*(10), 1273-1278.
- Muneer, M.; Das, S.; Manilal, V. B.; Haridas, A. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1992**, *63*, 107-114.
- Mills, A.; Sawunyama, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *84*, 305-309.
- Chen, H. Y.; Zabara, O.; Bouchy, M.; Thomas, F.; Bottero, J. Y.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *85*, 179-186.
- Hustert, K.; Zepp, R. G. *Chemosphere* **1992**, *24*(3), 335-341.
- Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *Environmental Sci. Tech.* **1991**, *25*(9), 1522-1529.
- Moris, J.C.; Ram, N.; Baum, B.; Wajon, E. Report to the US Environment Protection Agency, EPA, N°600, 1980; pp 2-80-031.
- Itoh, N.; Yamada, H. *Biochemistry* **1987**, *26*, 282-289.
- Singh, U. P.; Ghose, R.; Ghose, A. K. *Transition Met. Chem.* **1988**, *13*, 50.
- Aliskandarani, M.; Vernus, E.; Comel, C.; Jose, J.; Petit-Ramel, M. *Analisis* **1995**, *23*, 17.
- Southworth, G.; Gehrs, C. W. *Water Res.* **1976**, *10*, 967-971.
- Noskov, V.; Matsuda, A.; Hayatsu, H. *Mut. Res.* **1994**, *308*, 43-51.
- Aliskandarani, M.; Dupuy-Maillard, C.; Petit-Ramel, M.; Brun, H.; Pouyet, B.; Percherancier, P. *Vect. Environ.* **1996**, *29*(2), 57-64.
- Jaffrezic-Renault, N.; Pichat, P.; Foissy, A.; Mercier, R. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2733-2738.
- Chemseddine, A.; Boehm, H. P. *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 295-311.
- Lucas Vaz, J. L.; Atbir, T.; Albourine, A.; Petit-Ramel, M. *Analisis* **1996**, *24*, 303-306.
- Percherancier, J. P.; Chapelon, R.; Pouyet, B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *87*, 261-266.
- Marci, G.; Sclafani, A.; Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *89*, 69-74.
- Low, G. K.-C.; McEvoy, S. R.; Matthews, R. W. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 460-467.
- Terzian, R.; Serpone, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *89*, 163-175.
- D'oliveira, J.-C.; Al-sayed, G.; Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 990-996.
- D'Oliveira, J.-C.; Guillard, C.; Maillard, C.; Pichat, P. *J. Environ. Sci. Health* **1993**, *A28*, 941-947.
- Augugliaro, V.; Palmisano, L.; Sclafani, A.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; *Toxicol Environ. Chem.* **1988**, *16*, 89-95.
- Abdullah, M.; Low, G. K. C.; Matthews, R. W. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6820-6825.
- Glaze, W. H.; Kang, J.-W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 1573-1580.
- D'Oliveira, J.-C.; Al-Sayyed, G.; Pichat, P. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 990-994.