



Available online at <http://www.ifgdg.org>

Int. J. Biol. Chem. Sci. 11(3): 1373-1385, June 2017

ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)

International Journal  
of Biological and  
Chemical Sciences

**Original Paper**

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

## Dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile par un système UV-A/TiO<sub>2</sub> : effet de la concentration du catalyseur et du polluant, du pH et des matrices de dilution

Roland Kossonou N'GUETTIA<sup>1,2\*</sup>, Bertrand GOMBERT<sup>2</sup>, Baba Donafologo SORO<sup>1</sup>,  
Sory Karim TRAORE<sup>1</sup> et Nathalie VEL LEITNER KARPEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences de l'Environnement, Université Nangui Abrogoua,  
02 BP 802 Abidjan, Côte d'Ivoire.

<sup>2</sup>Université de Poitiers, CNRS, UMR 7285 IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers),  
TSA 41105, 1 rue Marcel Doré, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

\* Auteur correspondant ; E-mail : [rolandkossonou@yahoo.fr](mailto:rolandkossonou@yahoo.fr); Tél : +225 48 53 40 09

### REMERCIEMENTS

Nous remercions les acteurs du projet AMURGE (Appui à la modernisation et à la réforme des universités et grandes écoles de Côte d'Ivoire) pour leur contribution financière à la réalisation de ces travaux.

### RÉSUMÉ

Les résidus de médicaments anticancéreux font partie des micropolluants émergents souvent détectés dans les écosystèmes aquatiques. L'objectif de cette étude était de préciser l'influence de la concentration en catalyseur (TiO<sub>2</sub>) et de la nature des matrices d'eaux de dilution sur la dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile (20 mg.L<sup>-1</sup>). Pour cela, des expériences de photocatalyse ont été effectuées avec des suspensions de TiO<sub>2</sub> à des concentrations comprises entre 0,1 ; 0,5 ; 1,0 g.L<sup>-1</sup> dans des matrices d'eau ultra pure et d'eau de robinet. Les résultats ont montré que plus de 80% d'abattement sont obtenus après 200 min d'irradiation (UV-A) dans les matrices d'eau ultra pure pour des concentrations de 0,1 g.L<sup>-1</sup> à 1 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Par contre, ce taux d'abattement est de 33% et 75% pour ces mêmes concentrations dans les matrices d'eau de robinet. La forte concentration en ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de l'eau du robinet est vraisemblablement responsable de la diminution de la vitesse constatée, les ions hydrogénocarbonate agissant comme des pièges à radicaux. La variation du pH de 3 à 10 a montré une vitesse optimale pour un pH = 5,8. Egalement, dans l'eau usée, les résultats se sont montrés similaires à ceux obtenus dans l'eau de robinet.

© 2017 International Formulae Group. All rights reserved.

**Mots clés** : 5-fluorouracile, UV-A/TiO<sub>2</sub>, eau ultra pure, eau bicarbonatée, eau usée.

### Photocatalytic degradation of 5-fluorouracil by a UV-A / TiO<sub>2</sub> system: effect of catalyst concentration and pollutant, pH and dilution matrices

### ABSTRACT

Residues of anticancer drugs are among the emerging micropollutants often identified in aquatic ecosystems. The aim of this study was to explain the influence of the concentration of the catalyst (TiO<sub>2</sub>) and of water matrix composition on the photocatalytic degradation of 5-fluorouracil (20 mg.L<sup>-1</sup>). For this purpose,

© 2017 International Formulae Group. All rights reserved.

2967-IJBCS

DOI : <https://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v11i3.36>

photocatalytic tests were carried out with suspensions of titanium dioxide at concentrations between 0.1 to 1.0 g.L<sup>-1</sup> in ultrapure water and tap water (water with high calcium hardness: with a hydrotimetric parameters > 35° F). The results showed that more than 80% after 120 min of irradiation (UV-A) in ultra-pure at concentrations of 0.1 g L<sup>-1</sup> to 1 g L<sup>-1</sup> of TiO<sub>2</sub>. However, this rate is 33% and 75% for these same concentrations in tap water matrices. The high concentration of bicarbonate ions in tap water (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) is probably responsible for the decrease in the observed velocity, as the bicarbonate ions act as radical traps. The results in the wastewater matrix are same with those obtained in the tap water. The pH variation from 3 to 10 showed the optimum rate at pH 5.8.

© 2017 International Formulae Group. All rights reserved.

**Keywords:** 5-fluorouracil, UV-A/TiO<sub>2</sub>, ultra-pure water, drinking water, treated wastewater.

## INTRODUCTION

La présence de molécules pharmaceutiques dans certains écosystèmes aquatiques est une problématique émergente en chimie de l'environnement. Appartenant à plusieurs classes thérapeutiques, ces composés ont été détectés à des concentrations de l'ordre ng.L<sup>-1</sup> au µg.L<sup>-1</sup> en fonction du type d'eau (Heberer et Stan, 1997; Kümmerer et al., 1998; Besse et al., 2012; Verlicchi et al., 2012).

Parmi ces classes de molécules pharmaceutiques se trouvent les médicaments anticancéreux dont l'origine hospitalière constitue l'une des principales sources d'émission dans ces milieux aquatiques environnementaux. Cette origine hospitalière est liée aux traitements de chimiothérapie administrés aux patients atteints de cancers. Ces molécules utilisées au cours des thérapies se retrouvent dans les effluents liquides des formations de santé (Mahnik et al., 2004). La nature potentiellement cancérigène, génotoxique, mutagène et teratogène de ces molécules ont été signalées dans plusieurs études (Buerge et al., 2006; Johnson et al., 2008; Kümmerer et al., 2014). Ainsi, des médicaments anticancéreux tels que le 5-fluorouracile (5-FU) sont parfois détectés à des concentrations allant de 4 à 150 µg.L<sup>-1</sup> dans les eaux usées des stations d'épuration et parfois dans les eaux de surface (Zhang et al., 2013; Booker et al., 2014). Les stations d'épurations classiques de type boues activées

n'éliminent que très partiellement ces molécules (souvent moins de 30%).

Face à cette problématique, les procédés d'oxydation avancée sont étudiés dans le but d'éliminer efficacement les résidus pharmaceutiques des eaux résiduaires (Buerge et al., 2006; Jelic et al., 2011). Un procédé d'oxydation avancée tel que la photocatalyse du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) semble présenter un intérêt réel pour de telles applications. Le dioxyde de titane est peu toxique, peu coûteux et en outre, il a une plus grande stabilité chimique et physique que de nombreux autres photocatalyseurs (Herrmann, 1999; Gaya et Abdullah, 2008).

Des études ont été consacrées à l'oxydation photocatalytique avec le dioxyde de titane de ces molécules anticancéreuses dans des matrices modèles (eau ultra pure) (Jácome-Acatitla et al., 2014; Lutterbeck et al., 2015).

La présente étude se propose d'étudier la dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile dans plusieurs matrices de dilution: eau ultra pure, eau dure calcique, eau usée. L'influence de certains paramètres tels que la concentration en catalyseur, des matrices de dilution ainsi que celle du pH ont été étudiées.

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Réactifs et solutions

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité et de pureté supérieure à 98%. Le 5-fluorouracile (5-FU) provient de Sigma-

Aldrich (Steinheim, Allemagne). Les molécules pharmaceutiques ont été utilisées dans cet état de pureté. L'acétonitrile et l'acide formique de qualité HPLC grade, l'acide orthophosphorique et l'hydroxyde de sodium ont été fournis par Carlo Erba Reagents (France). Le dioxyde de titane utilisé est du P25 (fourni par Evonik Industries, auparavant il était produit par la société Degussa) sous forme cristalline anatase (80%) et rutile (20%). Il a été utilisé comme tel.

### Réacteur photocatalytique

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées au sein d'un réacteur fermé cylindrique (volume 2 litres avec une température réglée à 25 °C). Le dioxyde de titane a été utilisé en suspension (sous agitation magnétique). Une lampe à lumière noire UV-A (Sylvania, 8 W, 365 nm) a été logée dans un tube en quartz et insérée verticalement dans le réacteur. Cette lampe présente une bande d'émission resserrée autour de 365 nm. La puissance d'émission de cette lampe a été déterminée par actinométrie au ferrioxalate de potassium (Parker, 1953). La valeur de l'actinométrie est de  $4,65 \cdot 10^{-5}$  Einstein.s<sup>-1</sup>.

### Protocole expérimental

Les expériences de dégradation photocatalytiques ont été réalisées en présence de 0,1 ; 0,5 et 1 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Avant exposition à l'irradiation de la lampe, la suspension a été agitée à l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre un équilibre d'adsorption entre la surface du catalyseur et la molécule pharmaceutique. Les différentes solutions irradiées ont été préparées soit avec de l'eau ultra pure, soit avec une eau très carbonatée (eau du réseau d'adduction de Poitiers) ou encore avec de l'eau prélevée en sortie de station d'épuration. Les échantillons prélevés pour le suivi de la cinétique de dégradation de la molécule modèle par chromatographie liquide ont été filtrés à

travers un filtre cellulosique à seringue (0,45 µm). Chaque expérience réalisée a été répétée trois fois.

Pour l'influence du pH, des solutions d'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 mol.L<sup>-1</sup> ont été utilisées pour ajuster le pH des solutions de 5-fluorouracile.

### Matrices de dilution

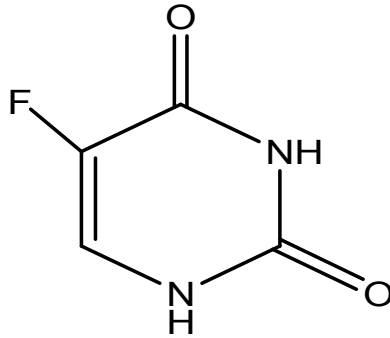
Les solutions ont été préparées dans des matrices d'eau purifiée, d'eau du réseau de distribution pour la consommation humaine (eau potable du réseau de la ville de Poitiers, France) et d'eau usée prélevée en sortie de station de traitement d'épuration (de la ville de saint-Julien l'Ars, dans la Vienne en France). L'eau ultra pure a été obtenue par un dispositif RX75/Synergy 185 (Millipore) et présente une résistivité de 18 MΩ.cm et une teneur en carbone organique dissous (COD) inférieure à 0,1 mg C.L<sup>-1</sup>. Les caractéristiques de l'eau potable de la ville de Poitiers et de l'eau usée traitée sont indiquées dans le Tableau 2.

### Techniques analytiques

Un système de chromatographie liquide haute performance (Alliance 2695 WATERS) couplé à un détecteur à barrette de diodes (WATERS 2998 PDA) a été utilisé pour l'identification et la quantification du 5-fluorouracile. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure acidifiée avec de l'acide formique (0,1%) et d'acétonitrile acidifiée avec de l'acide formique (0,1%). La séparation a été effectuée avec une colonne Kromasil de type C18 (250 mm x 4,6 mm, 5 µm) en mode gradient pendant 20 min.

Pour le dosage des ions dans les matrices d'eau de robinet et d'eau usée, une chromatographie ionique de modèle DIONEX ICS 3000 a été utilisée et pour la mesure du carbone organique dissous (COD), un COT mètre de modèle TOC-CV (SHIMAZU).

**Tableau 1:** Structures et propriétés chimiques du 5-fluorouracile.

Paramètres	5-fluorouracile
N° CAS	51-21-8
Formule	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Structure chimique	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	130,08
pKa	8,02 (Zhang et al. 2013)
Solubilité dans l'eau (mg.L <sup>-1</sup> ) à 25°C	111 (Zhang et al. 2013)

**Tableau 2 :** Caractéristiques de l'eau potable et de l'eau usée en sortie de station.

Paramètres	Eau potable	Eau usée traitée
pH	7,58 ± 0,23	7,50 ± 0,75
Conductivité (μS.cm <sup>-1</sup> )	678 ± 15	560 ± 10
TAC (°F)	29 ± 0,1	21 ± 0,52
TH total (°F)	33 ± 0,45	16 ± 0,83
Ions chlorures (Cl <sup>-</sup> , mg.L <sup>-1</sup> )	22 ± 0,32	74 ± 0,34
Ions calcium (Ca <sup>2+</sup> , mg. L <sup>-1</sup> )	124 ± 0,56	60 ± 0,77
Ions magnésium (Mg <sup>2+</sup> , mg. L <sup>-1</sup> )	9 ± 0,03	3 ± 0,45
Carbone organique dissous (mg. L <sup>-1</sup> )	< 0,3	< 40

## RESULTATS

### Effet de la concentration du catalyseur

Pour étudier l'effet de la concentration du TiO<sub>2</sub> sur la dégradation du 5-fluorouracile, des expériences ont été réalisées dans des solutions préparées avec l'eau ultra pure en présence de 0,1 ; 0,5 et 1,0 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> sous irradiation de la lampe UV-A. Les résultats

sont présentés sur la Figure 1. Les résultats ont montré que par photolyse directe, la concentration du 5-fluorouracile n'a pas évolué. Par contre, par photocatalyse, après l'ajout du catalyseur en suspension dans les différentes solutions de 5-fluorouracile, le milieu réactionnel est laissé à l'obscurité pendant une durée de 30 minutes: cela

correspond aux temps d'abscisses négatives sur la Figure 1. Pendant cette période, les résultats ont montré qu'il n'y a pas d'élimination significative des concentrations initiales du 5-fluorouracile par adsorption sur la surface catalyseur (TiO<sub>2</sub>) à l'obscurité. L'abscisse de temps t = 0 correspond au début de l'exposition de la solution à la source lumineuse. C'est donc le début du test de photocatalyse proprement dit. Les résultats montrent une diminution rapide de la concentration en 5-fluorouracile et supérieurs à 99,99% dès 180 minutes d'irradiation pour toutes les concentrations de TiO<sub>2</sub>.

En effet, en photocatalyse, il est admis que pour  $C < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction est alors d'ordre apparent. Ainsi, en milieu aqueux dilué, l'équation 1 est généralement vérifiée pour déterminer les constantes cinétiques d'ordre 1 (Herrmann, 2005).

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app} \times t \quad [\text{Eq. 1}]$$

Où C<sub>0</sub> est la concentration initiale du polluant, C<sub>t</sub>, la concentration à un instant et k<sub>app</sub>, la constante apparente et t la durée des expériences. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.

Les constantes cinétiques apparentes obtenues sont :  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivement pour 0,1 ; 0,5 et 1,0 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Ces résultats ont indiqué que la vitesse de disparition du 5-fluorouracile atteint un optimum pour 0,1 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> dans ces conditions opératoires. Au-delà de cette concentration de TiO<sub>2</sub>, cette vitesse diminue pour 0,5 g.L<sup>-1</sup> et 1,0 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>.

Aussi, l'effet de la concentration du catalyseur a été étudié lors de la photocatalyse du 5-fluorouracile en solution dans une eau bicarbonatée calcique (eau de robinet). Cette eau de robinet a été préalablement filtrée sur une cartouche de charbon actif pour éliminer le chlore résiduel (HClO/CIO<sup>o</sup>). La Figure 3 présente les cinétiques de disparition du 5-fluorouracile au cours du temps d'irradiation dans cette matrice de dilution.

A la différence de ce qui a été lors de la photocatalyse dans l'eau ultra pure, l'efficacité du procédé dans les matrices d'eau

de robinet augmente en fonction de la concentration TiO<sub>2</sub> au cours de l'irradiation. Ainsi, pour comparer plus facilement les résultats avec ceux obtenus dans l'eau ultra pure et dans l'eau de robinet, des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 sont déterminées par régression linéaire de l'évolution du logarithme de la concentration du 5-fluorouracile. En termes d'étude cinétique, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé en catalyse hétérogène. Un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood suppose une réaction entre les espèces adsorbées à la surface du catalyseur. La vitesse de réaction (v<sub>0</sub>) peut alors s'exprimer selon l'équation 2:

$$v_0 = kK_L C / (1 + kK_L C) \quad [\text{Eq. 2}]$$

Où k est la constante réelle de vitesse, K<sub>L</sub> est la constante d'adsorption à l'équilibre, et C, est la concentration instantanée. Mais Daneshvar et al. (2004) proposent d'utiliser une équation modifiée de Langmuir-Hinshelwood pour évaluer l'influence de la masse de TiO<sub>2</sub> :

$$v_0 \approx kK [\text{TiO}_2] / (1 + kK [\text{TiO}_2]) \quad [\text{Eq. 3}]$$

$$v_0 \approx kK [\text{TiO}_2] = k_{app} [\text{TiO}_2] \quad [\text{Eq. 4}]$$

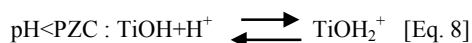
k<sub>app</sub> : Constante cinétique apparente d'ordre 1  
Les résultats expérimentaux sont illustrés sur la Figure 4.

Les résultats ont montré que les vitesses de disparition du 5-fluorouracile dans l'eau du robinet varient linéairement par rapport à la masse de catalyseur. Cependant, nous avons constaté ces vitesses de disparition du 5-fluorouracile sont très faibles dans l'eau du robinet par rapport à celles observées des matrices eau ultra pure. Cette différence observée serait due à la composition chimique de chaque matrice.

### Influence du pH

Le pH peut affecter la charge superficielle du catalyseur et les structures des composés organiques à dégrader (Equations 4

et 5). Cela crée des interactions électrostatiques entre ces différentes espèces ioniques en solution et par conséquent, influe sur la variation la vitesse de disparition des composés organiques en solution (Herrmann, 1999).



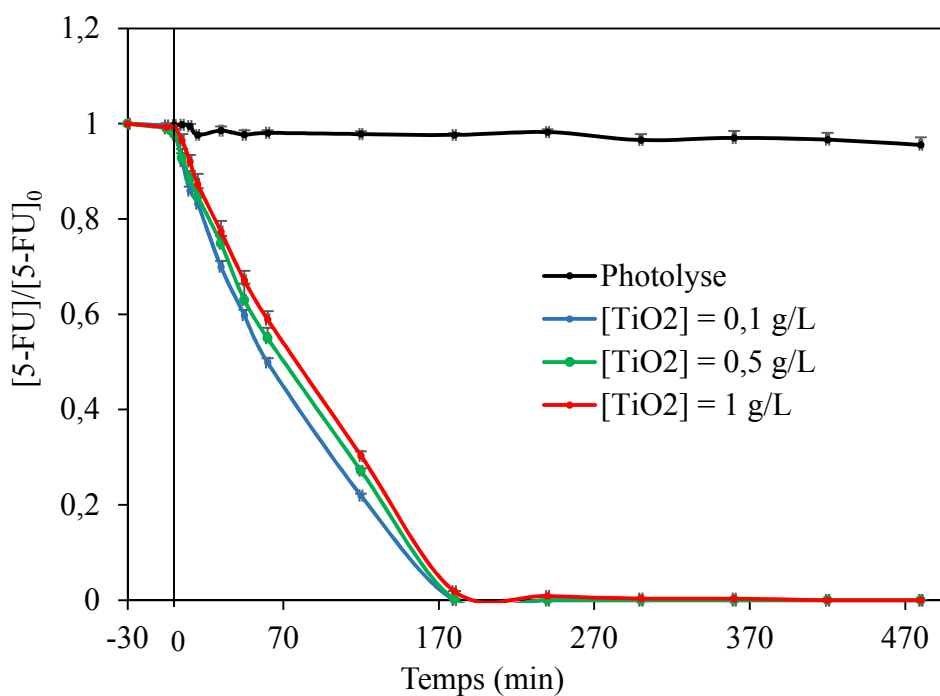
Dans cette étude, l'influence du pH sur les vitesses de disparition du 5-fluorouracile a été suivie pour une gamme de pH 3 ; 5,8 ; 7,5 et 10 en présence de 0,1 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Cette gamme de pH a été choisie en fonction du pKa du 5-fluorouracile. L'évolution des vitesses de disparition du 5-fluorouracile en fonction du pH dans des matrices d'eau ultra pure sont illustrées sur la Figure 5.

Les valeurs des vitesses de dégradation obtenues sont 1,04 ± 0,06 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, 1,63 ± 0,034 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, 1,5 ± 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> et 1,14 ± 0,021 mol.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> respectivement

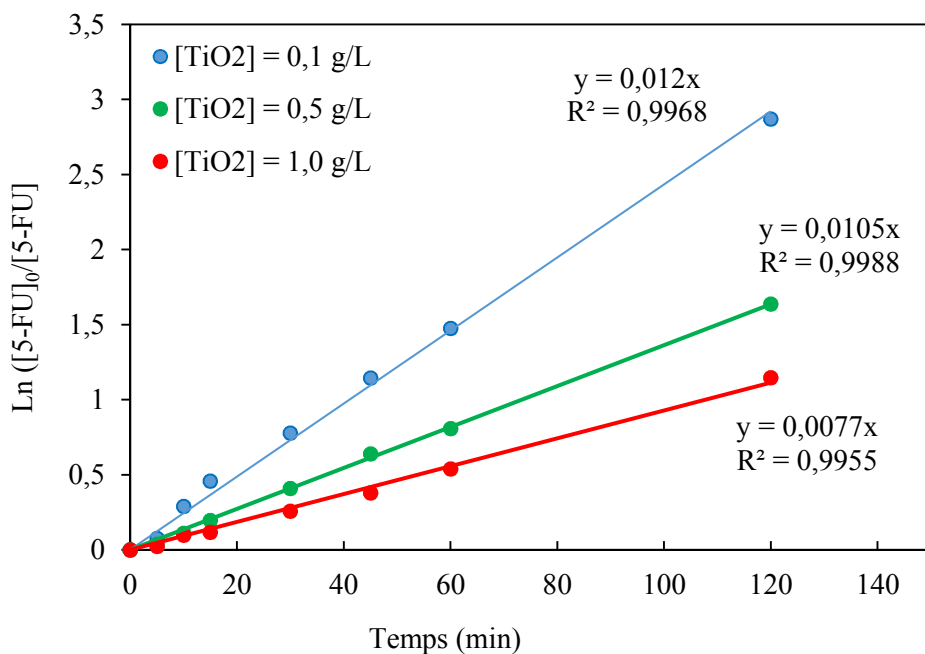
pour pH = 4 ; 6 ; 7,5 et 10. En effet, il a été observé que pour des valeurs de pH = 4 à 5,8, la vitesse de dégradation du 5-fluorouracile augmente. Par contre, au-delà de valeurs de pH = 7,5 et 10, cette vitesse diminue.

#### Effet de la matrice de dilution

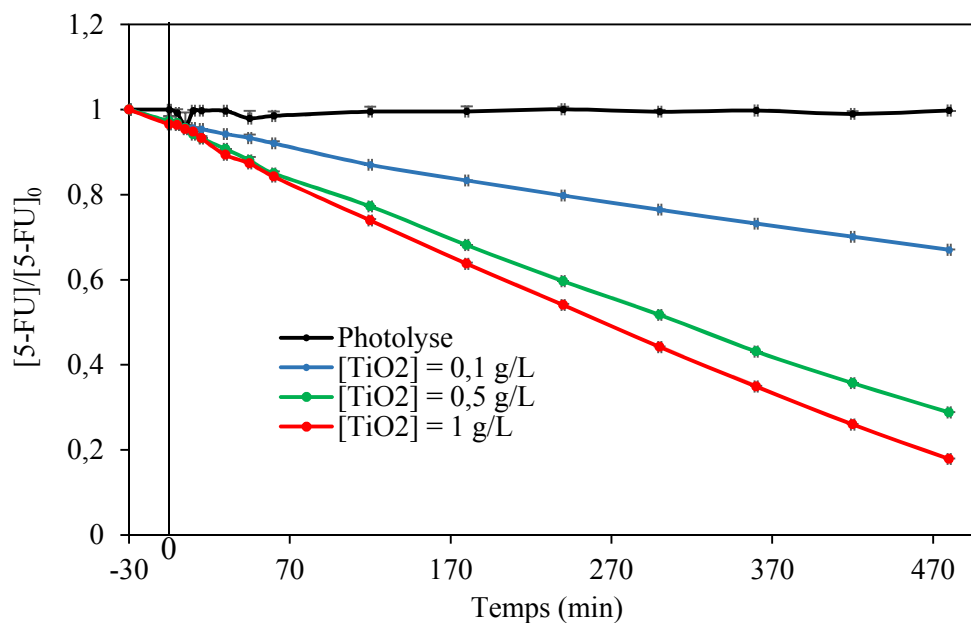
Afin d'étudier l'influence de la composition de l'eau de dilution, des expériences de photocatalyse du 5-fluorouracile (en présence de 0,5 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>) ont été réalisées dans l'eau ultra pure, l'eau de robinet et l'eau usée prélevée en sortie de station d'épuration après traitement. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Les valeurs des vitesses de dégradation sont 7.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, 2.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> et 3.1.10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> respectivement les matrices d'eau ultra pure, d'eau de robinet et d'eau usée. Ces résultats montrent que le 5-fluorouracile est dégradé plus rapidement dans l'eau pure que l'eau de robinet et l'eau usée.



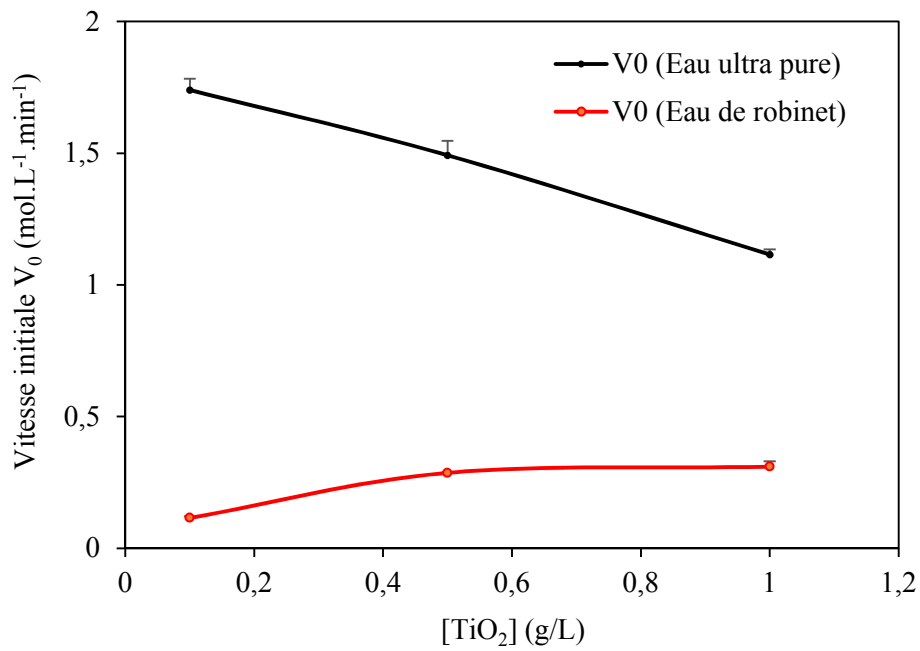
**Figure 1** : Effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation du 5-fluorouracile [5-FU] = 20 mg.L<sup>-1</sup> pH = 5,8 ; T= 25 °C.



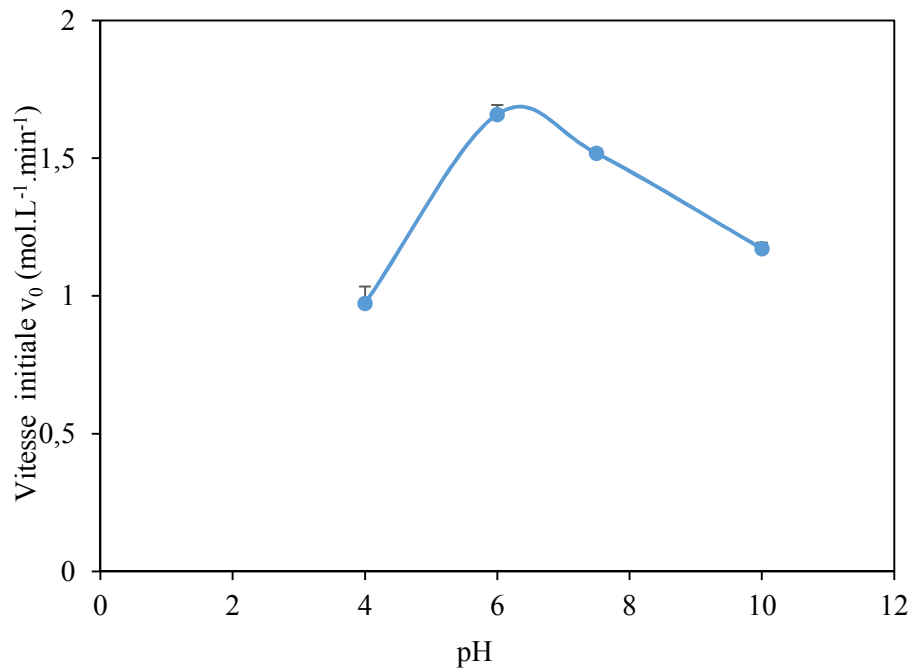
**Figure 2 :** Evolution du  $\text{Ln} ([5\text{-FU}]_0/[5\text{-FU}])$  en fonction de la durée d'irradiation.



**Figure 3 :** Effet de la concentration du  $\text{TiO}_2$  sur les cinétiques de dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile dans des matrices d'eau de robinet  $[5\text{-FU}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,5$  ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 4 :** Evolution de la vitesse de disparition du 5-fluorouracile dans des matrices d'eau ultra pure et d'eau de robinet ([5-FU] = 20 mg.L<sup>-1</sup>; T = 25 °C).



**Figure 5.** Effet du pH sur la cinétique de dégradation du 5-fluorouracile dans l'eau ultra pure, [FU] = 20 mg.L<sup>-1</sup> [TiO<sub>2</sub>] = 0,1 mg.L<sup>-1</sup>, T = 25 °C.



**Tableau 3** : Paramètres cinétiques dans les matrices de dilution, pH = 7,5 ; [5-FU] = 20 mg.L<sup>-1</sup>, [TiO<sub>2</sub>] = 0,5 g.L<sup>-1</sup>.

Matrices de dilution	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup>	v <sub>0</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
Eau ultra-pure	7.10 <sup>-3</sup> ± 0,0016	86	0,99	1.10 <sup>-3</sup> ± 0,003
Eau de robinet	2,2.10 <sup>-3</sup> ± 0,002	315	0,99	3,1.10 <sup>-5</sup> ± 0,002
Eau usée	3,1.10 <sup>-3</sup> ± 0,0018	316	0,98	2,8.10 <sup>-5</sup> ± 0,001

### DISCUSSION

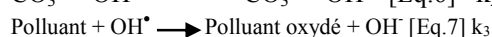
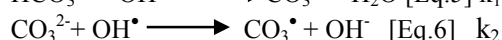
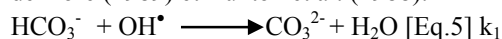
Les vitesses d'oxydation et l'efficacité de la photocatalyse dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres (Gaya et Abdullah, 2008 ; Herrmann, 2005). Dans cette étude, l'effet de la dose de catalyseur, de la matrice et du pH ont été étudiés au cours de la dégradation du 5-fluorouracile. Aussi, des expériences de photolyse directe ont été réalisées.

Les expériences de photolyse directe ont indiqué que la concentration initiale du 5-fluorouracile n'a pas évolué. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Lin et Lin (2014). Ces auteurs ont aussi montré que cette molécule ne peut se dégrader par photolyse directe dans des conditions similaires puisque cette molécule anticancéreuse ne possède de chromophores qui absorbent dans notre domaine l'UVA.

Par photocatalyse, les résultats ont montré que la vitesse maximale est atteinte pour 0,1 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Ces résultats sont similaires à ceux de Xekoukoulotakis et al. (2011) ; Hapeshi et al. (2010) ; Abellán et al. (2009). Ces auteurs ont montré que cette efficacité traduit une production abondante de radicaux hydroxyles. Cette efficacité serait due à un accroissement de la surface exposée du TiO<sub>2</sub>. Mais au-delà de cette concentration de catalyseur, la vitesse de dégradation du 5-fluorouracile diminue. Cette diminution serait attribuée à une diminution de la production des radicaux OH<sup>•</sup>. Cette diminution pourrait être attribuée à l'excès de catalyseur dans ces

solutions. Cet excès crée une turbidité qui limite la transmission de la lumière à l'intérieur de la solution, ce qui conduit à une plus faible intensité lumineuse atteignant la surface du catalyseur, comme l'ont montré Yang et al. (2008), Elmolla et Chaudhuri (2010), et Giraldo et al. (2010).

Les expériences de dégradation du 5-fluorouracile réalisées dans des matrices d'eau de robinet dopées ont montré une diminution de l'efficacité de ce procédé par rapport aux matrices d'eau ultra pure pour les mêmes concentrations de TiO<sub>2</sub>. Cette diminution de l'efficacité photocatalytique du 5-fluorouracile serait due à une faible production des radicaux hydroxyles. Cette faible production des radicaux met en évidence la présence d'un inhibiteur de l'activité photocatalytique. Cette inhibition serait due à la présence des ions hydrogénocarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) présentes dans cette eau qui est très bicarbonatée et calcique. En effet, les carbonates pourraient constituer des pièges pour radicaux OH<sup>•</sup>. Il se crée une compétition entre les carbonates et la molécule du 5-fluorouracile vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Cette compétition est décrite par les équations 5 et 6 selon les études de Doré (1989) et Buxton et al. (1988).



$$k_1 = 8,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} < k_3 < 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

L'autre paramètre qui a été suivi est le pH. En effet, du fait de la nature du catalyseur utilisé, toute variation du pH affecte le point isoélectrique ou la charge de surface de ce catalyseur. Des études ont utilisé le point de charge nulle ( $pH_{ZC}$ ) du  $TiO_2$  pour étudier l'impact du pH sur la performance de l'oxydation photocatalytique (Toor et al., 2006; Ochuma et al., 2007; Sleiman et al., 2007). Le  $pH_{ZC}$  du dioxyde de titane est compris entre 6,25-6,9 (Kosmulski, 2006). Dans cette étude, à  $pH = 5,8$  ( $pH < pH_{ZC}$ ), les résultats ont montré une vitesse maximale. En effet, cette valeur de pH, serait due à la densité des ions  $H^+$  dans la couche de diffusion du  $TiO_2$  augmente dans ces conditions légèrement acides. Cette augmentation de la densité de cette couche facilite la migration du 5-fluorouracile à la surface du  $TiO_2$ . Ce qui permet sa dégradation rapide. Mais, à pH très acide,  $pH = 4$ , l'excès des ions  $H^+$  diminue la vitesse de réaction car les particules de  $TiO_2$  ont tendance à s'agglomérer. Aussi, pour des pH légèrement basique ( $pH = 7,5$ ) ou très basique ( $pH = 10$ ), cette densité des ions  $H^+$  diminue au fur à mesure que le pH augmente. C'est pourquoi, la vitesse de disparition baisse également pour des valeurs de  $pH = 7,5$  et 10. Ces résultats similaires ont été obtenus par Konstantinou et Albanis (2004), Lin et Lin (2014), et Koltsakidou et al. (2017).

Enfin, les expériences réalisées dans différentes matrices d'eau ont permis d'obtenir les valeurs des constantes cinétiques qui sont  $7.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $2.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $3,1.10^{-3} \text{ min}^{-1}$  respectivement pour les matrices d'eau ultra pure, d'eau de robinet et d'eau usée. Ces résultats montrent une différence de vitesse de dégradation du 5-fluorouracile dans ces matrices. Cette différence des vitesses de disparition du 5-fluorouracile est liée à la composition chimique des matrices irradiées. Ces résultats sont en accord avec ceux de Pereira et al. (2013), et Sheng et al. (2013). Ces auteurs ont indiqué que les ions  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  qui sont abondants dans l'eau de robinet ou la matière organique présente dans

l'eau usée peuvent piéger les radicaux  $OH^\bullet$  ou se fixer sur les trous  $h^+$ . Aussi, ces effets d'ions et surtout des anions dans une matrice d'eau sont complexes en raison de la capacité de certains d'entre eux à rivaliser avec les composés organiques pour les espèces oxydantes, comme l'ont montré Calza et al. (2006) ou à adsorber sur les sites de surface actifs du catalyseur en fonction de la force ionique. Ces mécanismes peuvent réduire l'activité catalytique globale et donc la vitesse de dégradation de molécules organiques, comme l'ont montré Dionysiou et al. (2000).

### Conclusion

La dégradation photocatalytique du 5-fluorouracile a été réalisée dans des matrices d'eau ultra pure (comme matrice modèle), d'eau du robinet (eau de consommation) et d'eau usée. Cependant, l'efficacité de ce procédé photocatalytique est affectée par la qualité physicochimique des matrices de dilution et du pH.

### CONFLIT D'INTÉRÊTS

Tous les auteurs déclarent qu'il n'y a pas de conflit d'intérêts sur cet article.

### CONTRIBUTIONS DES AUTEURS

RKN, BG et BDS ont participé aux travaux de recherche et à la rédaction de cet article. SKT et NVLK ont supervisé ces travaux de recherche respectivement à Abidjan et à Poitiers.

### REFERENCES

- Abellán MN, Giménez J, Esplugas S. 2009. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis Today*, **144**(1–2): 131–136.
- Besse JP, Latour JF, Garric J. 2012. Anticancer drugs in surface waters: what can we say about the occurrence and environmental significance of cytotoxic, cytostatic and endocrine therapy drugs?

- Environment International*, **39**(1): 73–86.
- Booker V, Halsall C, Llewellyn N, Johnson A, Williams R. 2014. Prioritising anticancer drugs for environmental monitoring and risk assessment purposes. *Science of The Total Environment*, **473–474**: 159–170.
- Buerge IJ, Buser HR, Poiger T, Müller MD. 2006. Occurrence and Fate of the Cytostatic Drugs Cyclophosphamide and Ifosfamide in Wastewater and Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, **40**(23): 7242–7250. <https://doi.org/10.1021/es0609405>
- Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross A. B. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$ ) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**(2): 513–886.
- Calza P, Sakkas V, Medana C, Baiocchi C, Dimou A, Pelizzetti E, Albanis T. 2006. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **67**(3–4): 197–205.
- Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/ $\text{TiO}_2$  process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **168**(1–2): 39–45.
- Dionysiou DD, Suidan MT, Bekou E, Baudin I, Lâiné JM. 2000. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **26**(3): 153–171.
- Dore M. 1989. *Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux*. Technique et Documentation Editeur: Paris.
- Elmolla ES, Chaudhuri M. 2010. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ $\text{TiO}_2$  and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Desalination*, **252**(1–3): 46–52.
- Gaya UI, Abdullah AH. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**(1): 1–12.
- Giraldo AL, Peñuela GA, Torres-Palma RA, Pino NJ, Palominos RA, Mansilla HD. 2010. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  in suspension. *Water Research*, **44**(18): 5158–5167.
- Hapeshi E, Achilleos A, Vasquez MI, Michael C, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D, Kassinos D. 2010. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. *Water Research*, **44**(6): 1737–1746.
- Heberer T, Stan HJ. 1997. Determination of clofibrac acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **67**(1–4): 113–124.
- Herrmann JM. 2005. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis*, **34**(1–4): 49–65.
- Herrmann JM. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various

- types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53**(1): 115–129.
- Jácome-Acatitla G, Tzompantzi F, López-González R, García-Mendoza C, Alvaro JM, Gómez R. 2014. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **277**: 82–89.
- Jelic A, Gros M, Ginebreda A, Cespedes-Sánchez R, Ventura F, Petrovic M, Barcelo D. 2011. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, **45**(3): 1165–1176.
- Johnson AC, Jürgens MD, Williams RJ, Kümmerer K, Kortenkamp A, Sumpter JP. 2008. Do cytotoxic chemotherapy drugs discharged into rivers pose a risk to the environment and human health? An overview and UK case study. *Journal of Hydrology*, **348**(1): 167–175.
- Koltsakidou A, Antonopoulou M, Evgenidou E, Konstantinou I, Giannakas AE, Papadaki M, Lambropoulou DA. 2017. Photocatalytic removal of fluorouracil using TiO<sub>2</sub>-P25 and N/S doped TiO<sub>2</sub> catalysts: A kinetic and mechanistic study. *Science of The Total Environment*, **578**: 257–267.
- Konstantinou IK, Albanis TA. 2004. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**(1): 1–14.
- Kosmulski M. 2006. pH-dependent surface charging and points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, **298**(2): 730–741.
- Kümmerer K, Erbe T, Gartiser S, Brinker L. 1998. AOX - Emissions from hospitals into municipal waste water. *Chemosphere*, **36**(11): 2437–2445.
- Kümmerer K, Haiß A, Schuster A, Hein A, Ebert I. 2014. Antineoplastic compounds in the environment-substances of special concern. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**(15): 14791–14804
- Lin HHH, Lin AYC. 2014. Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO<sub>2</sub> in an aqueous environment. *Water Research*, **48**: 559–568.
- Lutterbeck CA, Machado ÊL, Kümmerer K. 2015. Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*, **120**: 538–546.
- Mahnik S, Rizovski B, Fuerhacker M, Mader R. 2004. Determination of 5-fluorouracil in hospital effluents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **380**(1): 31–35.
- Ochuma IJ, Fishwick RP, Wood J, Winterbottom JM. 2007. Optimisation of degradation conditions of 1, 8-diazabicyclo [5.4. 0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a concurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**(3): 259–268.
- Parker CA. 1953. A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 220: 104–116.
- Pereira JHOS, Reis AC, Queirós D, Nunes OC, Borges MT, Vilar VJP, Boaventura RAR. 2013. Insights into solar TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and

- oxytetracycline. *Science of The Total Environment*, **463–464**: 274–283.
- Sheng H, Li Q, Ma W, Ji H, Chen C, Zhao J. 2013. Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO<sub>2</sub>: Common effect of anions for high hole-availability by water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **138–139**: 212–218.
- Sleiman M, Vildoza D, Ferronato C, Chovelon JM. 2007. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**(1): 1–11.
- Toor AP, Verma A, Jotshi CK, Bajpai PK, Singh V. 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, **68**(1): 53–60.
- Verlicchi P, Al Aukidy M, Zambello E. 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. *Science of The Total Environment*, **429**: 123–155.
- Xekoukoulotakis NP, Drosou C, Brebou C, Chatzisyneon E, Hapeshi E, Fatta-Kassinos D, Mantzavinos D. 2011. Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, **161**(1): 163–168.
- Yang L, Yu LE, Ray MB. 2008. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Research*, **42**(13): 3480–3488.
- Zhang J, Chang VWC, Giannis A, Wang JY. 2013. Removal of cytostatic drugs from aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment*, **445–446**: 281–298.