

Dégradation photochimique de l'ofloxacin : effet des concentrations de catalyseur et des matrices de dilution

Kossonou Roland N'GUETTIA^{1,4*}, Kouassi Narcisse ABOUA², Moussa DIARRA³,
Bertrand GOMBERT³, Ardjouma DEMBELE¹ et Karim Sory TRAORE²

¹ Laboratoire National d'Appui au Développement Agricole (LANADA), 04 BP 612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

² Université Nangui Abrogoua, UFR des Sciences et Gestion de l'Environnement, Laboratoire des Sciences de l'Environnement, 02 BP 802 Abidjan, Côte d'Ivoire

³ Université Jean Lorougnon GUEDE, UFR Environnement, Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement, Daloa, Côte d'Ivoire, 12 BP V 25 Daloa 12, Côte d'Ivoire

⁴ Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285, CNRS, F-86073, Poitiers, France

* Correspondance, courriel : rolandkossonou@yahoo.fr

Résumé

L'objectif de ce travail est de montrer le potentiel de dégradation photochimique de l'ofloxacin présente dans les eaux. Les expériences ont été réalisées dans un photoréacteur équipé d'une lampe UV-A. Les tests de photocatalyse (système UV-A / TiO₂) ont été effectués avec des suspensions de dioxyde de titane à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 g / L. Après 8 heures de photolyse (lampe UV-A seule), dans les conditions opératoires de l'étude, l'ofloxacin est éliminée dans l'eau ultra pure et l'eau potable à 38 % et 50 %. Les taux d'élimination obtenus dépendent de la qualité physicochimique des matrices. Par photocatalyse, plus de 80 % d'abattement sont obtenus. La vitesse de dégradation augmente pour des concentrations allant de 0,1 à 0,5 g / L de TiO₂ dans les solutions d'eau ultra pure mais cette vitesse diminue avec une suspension de 1,0 g / L de TiO₂. Dans l'eau du robinet et dans l'eau usée, cette vitesse de dégradation évolue dans l'ordre croissant des concentrations de TiO₂. Les résultats ont montré ainsi que l'influence sur l'activité photocatalytique des espèces ioniques telles que les ions HCO₃⁻ (agissant comme piège à radicaux), Ca²⁺ et la matière organique susceptible d'interférer avec la surface du catalyseur chargée négativement dans les conditions opératoires. Les résultats du carbone organique total ont montré 50 % de l'ofloxacin sont convertis en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O).

Mots-clés : *Ofloxacin, photodégradation, photocatalyse, matrices de dilution.*

Abstract

Photochemical degradation of ofloxacin : effect of catalyst concentrations and dilution matrices

The objective of this work is to show the potential of this ofloxacin photochemical degradation in water. Experiments were conducted in a photoreactor equipped with a UV - A light. (System UV-A / TiO₂) photocatalysis tests were carried out with suspensions of titanium dioxide at concentrations between 0.1 and

1 g / L. After 8 hours of photolysis (light UV-A only), in the operational conditions of the study, ofloxacin is eliminated in the ultrapure water and drinking water to 38 % and 50 %. Elimination rates obtained depend on the physicochemical quality of the matrices. By photocatalysis, more than 80 % abatement are obtained. Degradation speed for concentrations ranging from 0.1 to 0.5 g / L of TiO₂ in ultrapure water solutions but this speed decreases with a 1 g / L of TiO₂ suspension. In the tap water and waste water, this speed of degradation is changing in ascending order of TiO₂ concentrations. The results showed and the influence on the photocatalytic activity of ionic species such as ions HCO₃⁻ (acting as a trap for radicals), Ca²⁺ and the organic matter that is likely to interfere with the surface of the catalyst responsible negatively in operational conditions. The results of the total organic carbon showed 50% of ofloxacin are converted carbon (CO₂) and water (H₂O).

Keywords : *Ofloxacin, photodegradation, photocatalyst, dilution matrices.*

1. Introduction

Les antibiotiques sont un groupe synthétique anti microbien dont certains sont à large spectre. Le taux de consommation de ces antibiotiques est en constante augmentation en particulier pour les fluoroquinolones de troisième génération [1, 2]. Ces antibiotiques sont un groupe important de produits pharmaceutiques fréquemment détectés dans les stations d'épuration des eaux usées et les effluents des hôpitaux. Les teneurs détectées vont du nanogramme par litre jusqu'au microgramme par litre [3]. L'ofloxacin choisi pour cette étude est un antibiotique appartenant aux fluoroquinolones de deuxième génération. C'est un antibiotique synthétique à large spectre, largement utilisée pour le traitement de diverses infections bactériennes [4, 5]. Les concentrations dosées dans les eaux usées des stations de traitement sont comprises entre 53-1800 ng / L, dans les eaux usées des hôpitaux (25 000-35 000 ng / L) et les eaux de surface (10-535 ng / L) [6, 7]. Ces doses résiduelles d'ofloxacin dans la matrice aquatique entraînaient des alternances dans les gènes des microorganismes, augmentant par conséquent leur résistance aux médicaments administrés aux patients [8, 9]. Les techniques de traitement classique s'avèrent inefficaces pour éliminer complètement ces composés en raison de leur faible biodégradabilité. Il est donc impératif de développer une méthode efficace pour l'élimination complète de ces polluants pharmaceutiques des eaux usées. Ainsi, pour dégrader ces micropolluants, plusieurs techniques de traitements physicochimiques tels que les procédés d'oxydation avancée (POA) sont nécessaires [10].

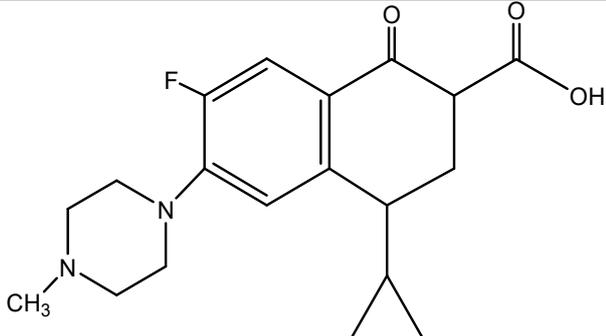
Les plus couramment utilisés pour l'élimination des antibiotiques dans les eaux usées sont l'ozonation, la sonolyse, le procédé photo Fenton et surtout la photocatalyse hétérogène [6, 11]. La photocatalyse hétérogène utilisant des catalyseurs à semi-conducteurs (BaTiO₂, CdO, CdSe, GaAs, SnO, SrTiO₂, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP et ZnS) a démontré son efficacité dans la dégradation d'une large gamme de matières organiques réfractaires en composés facilement biodégradables voire la minéralisation complète en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O) [12]. Parmi les catalyseurs à base de semi-conducteurs, le dioxyde de titane (TiO₂) présente le plus grand intérêt dans le domaine de la Recherche et Développement (R&D) de la technologie de photocatalyse. Cette forte attractivité de la communauté scientifique pour ce catalyseur est due à sa disponibilité sur le marché, son faible coût et sa stabilité chimique d'une part et d'autre part à une activité photocatalytique favorable au traitement des eaux usées. Au cours de ces dernières années, l'oxydation photocatalytique au TiO₂ a été étudiée pour la dégradation des colorants [13, 14], et pour les substances pharmaceutiques telles que des médicaments anti-inflammatoires ou des antibiotiques, etc. présents dans des matrices synthétiques aqueuses [15 - 17]. L'objectif du présent travail est de montrer l'intérêt des procédés photochimiques pour la dégradation de l'ofloxacin présente dans les matrices d'eau naturelles.

2. Matériel et méthodes

2-1. Réactifs et solutions chimiques

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité et de pureté supérieure à 98 %. L'ofloxacin (OFX) provient de Sigma-Aldrich (Sternheim, Allemagne) ces caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 1**. 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 est fourni par *Evonik Industries*.

Tableau 1 : *Caractéristiques physicochimiques de l'ofloxacin*

Structure chimique	
Formule chimique	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
Propriétés acides bases	$pK_{a1} = 6,05$ [4] $pK_{a2} = 8,11$ [4]
Solubilité dans l'eau (mg/ mL)	60 (pH = 2-5) [4] 4 (pH = 7) [4] 303 (pH = 9,8) [4]

2-2. Spectroscopie UV Visible

Pour tracer les spectres d'absorption UV visible de l'ofloxacin, des solutions d'ofloxacin de 20 mg/L (pH libre = 6) ont été préparées avec de l'eau ultra pure. Les spectres UV ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau de marque *SAFAS*. Pour l'étude de l'influence du pH sur les spectres UV visible d'absorption, les valeurs de pH sont 3 ; 6 et 11. Ces valeurs ont été choisies en fonction du pKa de l'ofloxacin.

2-3. Conditions opératoires

Les expériences photochimiques ont été effectuées dans un réacteur cylindrique de 2 litres en verre borosilicaté discontinu entouré d'un film de plastique noir. La lampe UV-A (Sylvania, 8 W, 365 nm) a été logée dans un tube en quartz et insérée verticalement au centre du réacteur. Un barreau d'agitation magnétique a été placé dans le fond du réacteur pour maintenir le mélange de solution uniforme. La température a été maintenue à 25 °C en utilisant un bain thermostaté. Les procédés photochimiques qui ont été utilisés pour la dégradation de l'ofloxacin sont la photolyse directe et la photocatalyse du TiO_2 .

2-3-1. Photolyse directe

Cette photolyse a consisté à l'irradiation (avec la lampe UVA seule) des matrices dopées à différentes concentrations préparées à partir de 20 mg/L l'ofloxacin. L'objectif est de connaître la contribution de la

photolyse directe au cours de la dégradation de cette molécule. Des prélèvements instantanés de 1 mL à l'aide de pipette ont été effectués aux instants 0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 120 ; 180 ; 240 ; 300 ; 360 ; 420 et 480 min dans des vials pour être analysés à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance.

2-3-2. Photocatalyse de TiO_2

Pour les expériences de photocatalyse, nous avons couplé à la lampe UVA du dioxyde de titane (TiO_2). Le dioxyde de titane de type Degussa P 25 a une surface spécifique moyenne (BET) de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce cristal (TiO_2) composé de 80 % d'anatase et 20 % de rutile a été utilisé sous cette forme. La dégradation de l'ofloxacin s'est déroulée dans des matrices aqueuses dopées à 20 mg/L avec des doses de TiO_2 respectives de 0,1 g/L, 0,5 g/L et 1 g/L. Cela a pour but d'étudier les cinétiques de dégradation individuelles des différentes molécules dans des matrices synthétiques ou des matrices réelles. Comme dans la photolyse, les prélèvements instantanés de 1 mL à l'aide de pipette ont été effectués aux instants 0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 30 ; 45 ; 60 ; 120 ; 180 ; 240 ; 300 ; 360 ; 420 et 480 minutes. Ces échantillons sont filtrés sur des filtres cellulose dans des vials pour être injectés dans un chromatographe liquide haute performance.

2-3-3. Matrices d'eaux irradiées

Les matrices d'eau irradiées utilisées sont composées de l'eau ultra pure (EUP), de l'eau de robinet (ER) et de l'eau usée prélevée en sortie de station d'épuration. L'objectif est d'évaluer l'effet de certaines matrices aqueuses environnementales sur l'efficacité du procédé photochimique. L'eau ultra pure est de qualité Milli Q, (résistivité $< 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, COD $< 0,1 \text{ mgC/L}$). Cette eau a été utilisée comme une matrice modèle. L'eau de robinet provient du réseau de distribution d'eau potable de la ville de Poitiers en France). Cette eau a été préalablement filtrée sur une cartouche de charbon actif de marque Veolia dont les références sont *SPSRF/301039*. Ce filtrage a permis pour éliminer le chlore résiduel (oxydant utilisé comme désinfectant) sous forme d'acide hypochlorite ($HOCl$ ou OCl). Les caractéristiques physicochimiques de cette eau de robinet sont illustrées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau de robinet

Paramètres physiques et chimiques	Valeurs moyennes
Température ($T^\circ\text{C}$)	$25 \pm 0,01$
pH	$7,58 \pm 0,12$
Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$678,52 \pm 60$
TAC ($^\circ\text{F}$)	$29,01 \pm 1,40$
TH total ($^\circ\text{F}$)	$32,73 \pm 0,63$
TH calcique ($^\circ\text{F}$)	$29,24 \pm 10$
TH magnésien ($^\circ\text{F}$)	$3,50 \pm 0,81$
Ions chlorures [Cl] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$22,01 \pm 1,95$

Des eaux usées ont été prélevées en sortie de la station de traitement biologique à Saint Julien de l'Ars dans le département de la Vienne (Région de la Loire) en France. Avant d'être utilisée pour les expériences de photodégradation, cette eau usée a été préalablement filtrée sur des filtres *Whatman* en fibre de verre de type GF/D et de porosité $2,7 \mu\text{m}$ pour éliminer les grosses particules. Les caractéristiques physicochimiques de cette eau de robinet sont illustrées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Caractéristiques physicochimiques de l'eau usée en sortie de station

Paramètres physiques et chimiques	Valeurs moyennes
Température (T°C)	25 ± 0,01
pH	7,51 ± 0,01
Conductivité (µS.cm ⁻¹)	560,42 ± 0,55
Oxygène dissous (mg.L ⁻¹)	7,92 ± 1,06
Ions Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	60,85 ± 0,20
Ions Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	2,62 ± 0,29
Ions NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	55,27 ± 0,81
Ions K ⁺ (mg.L ⁻¹)	11,74 ± 0,87
Ions NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	4,6 ± 0,2
Ions SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	14,72 ± 0,01
Ions Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	74,2 ± 0,13

2-4. Cinétique de photodégradation de l'ofloxacin

L'évolution de la concentration de l'ofloxacin a permis de tracer les cinétiques de dégradation de cette molécule pharmaceutique au cours de la photodégradation. Lorsque la photolyse ou la photocatalyse est utilisée pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, la cinétique de dégradation est conforme au modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cette cinétique décrit les réactions entre les radicaux OH[•] et les molécules pharmaceutiques adsorbées ou dissous. Cette cinétique suit généralement une loi d'ordre 1 (E1) et (E2).

$$\frac{dc}{dt} = k_{app} \times t \tag{E1}$$

La linéarisation de *l'Équation 1* permet d'obtenir *l'Équation (E2)*:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} \times t \tag{E2}$$

C₀ et *C* étant la concentration initiale et la concentration à l'instant *t* exprimées en mol/L, *k_{app}*, la constante cinétique pseudo ordre 1 en min⁻¹ et *t* le temps de réaction en minutes.

Le temps de demi-vie est déterminé par *l'Équation (E3)*.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \tag{E3}$$

t_{1/2} étant le temps de demi-vie exprimé en min, *ln 2* une constante, *k_{app}*, la constante cinétique pseudo ordre 1 en min⁻¹

Nous avons aussi tracé la vitesse initiale *v₀* cette molécule pharmaceutique en fonction de certains paramètres considérés dans cette étude. Le calcul de cette vitesse *v₀* a été fait suivant (E4) :

$$V_0 = k_{app} \times C_0 \tag{E4}$$

v₀ étant la vitesse initiale (mg/L/min), *k_{app}*, la constante cinétique apparente d'ordre 1 (min⁻¹), *C₀* la Concentration initiale de la molécule pharmaceutique en solution (mg/L).

Le taux de photo transformation de l'ofloxacin est exprimé par *l'Équation (E5)*:

$$\tau (\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 \quad (E5)$$

τ étant le taux de phototransformation exprimé en %, C_0 , la concentration initiale et C_i , la concentration à l'instant t en mol/L.

Le taux de minéralisation est la dégradation totale de l'ofloxacin en dioxyde de carbone et en eau. Ces valeurs sont obtenues par la **Relation (E6)**:

$$\text{Taux de minéralisation } (\%) = \frac{COT_0 - COT_i}{COT_0} \times 100 \quad (E6)$$

COT_0 étant le carbone organique total à l'instant $t = 0$ et COT_i , le carbone organique total à l'instant t exprimées en mgC/L.

2-5. Techniques analytiques

Un système de chromatographie liquide haute performance (Alliance 2695 WATERS) couplé à un détecteur à barrette diodes (WATERS 2998 PDA) a été utilisé pour l'identification et la quantification de l'ofloxacin. La phase mobile est constituée d'eau ultra pure acidifiée avec de l'acide formique (0,1 %) et d'acétonitrile acidifié avec de l'acide formique (0,1 %). La séparation a été effectuée avec une colonne KROMASIL de type C_{18} (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m) en mode isocratique pendant 10 min. Pour le dosage des ions dans les matrices d'eau de robinet et d'eau usée, nous avons utilisé une chromatographie ionique de modèle DIONEX ICS 3000 et pour la mesure du carbone organique Total (COT), un COTmètre de modèle TOC-CV de la marque SHIMAZU a été utilisé.

3. Résultats et discussion

Dans cette partie, nous présenterons les résultats afférents à la spectroscopie UV visible suivis de la dégradation de l'ofloxacin par photolyse et photocatalyse. Les paramètres étudiés sont l'effet de la concentration du catalyseur, du pH et des matrices de dilution. La minéralisation de l'ofloxacin achève cette partie.

3-1. Spectre UV visible de l'ofloxacin

À des fins de traitement des eaux à base de la lumière UV, la détermination des spectres d'absorption des molécules organiques est particulièrement importante pour les valeurs de pH spécifiques. Les changements du spectre d'absorption et/ou d'autres caractéristiques d'un traitement photochimiques des micropolluants en fonction du pH peuvent affecter l'efficacité la dégradation de ce composé par irradiation à la lumière UV [17]. La **Figure 1** présente le spectre UV de l'ofloxacin et le spectre d'émission de la lampe UVA. Le **Tableau 4** montre les longueurs d'onde d'absorption et les coefficients d'absorption molaires à pH libre pH = 6.

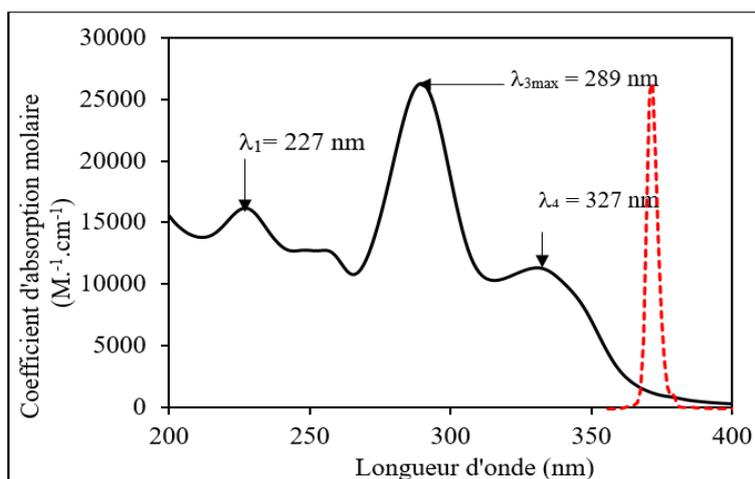


Figure 1 : Spectre UV de l'ofloxacin [OFX] = 20 mg/L, pH = 6 et spectre d'émission de la lampe UVA

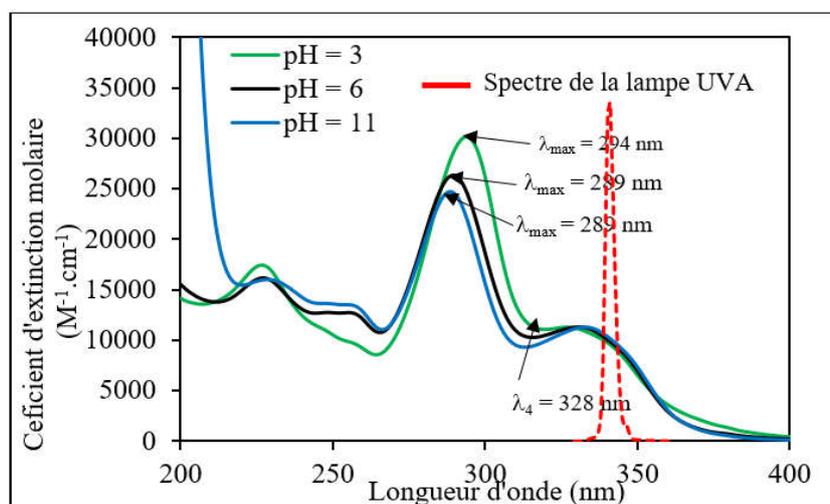


Figure 2 : Spectres UV de l'ofloxacin à différents pH, [OFX] = 20 mg / L et spectre d'émission de la lampe UVA, Eau ultra pure

Sur la **Figure 1**, le spectre de l'ofloxacin présente trois pics d'absorption d'intensité variable dans le domaine 200 - 400 nm. Ces pics sont 227 ; 289 et 327 nm. Le pic d'absorption maximal est 289 nm. L'allure de ce spectre montre un faible chevauchement avec celui de la lampe UVA dans la bande d'absorption 350 à 400 nm. La **Figure 2** montre l'influence du pH sur le déplacement des spectres UV visible de l'ofloxacin. Pour cela, nous avons choisi des valeurs de pH sont 3; 6 et 11. Ces valeurs sont choisies en fonction des pKa. A pH = 6 (pH ~ pKa), le pic d'absorption maximale de l'ofloxacin est à 289 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 25 815 M/cm. A pH = 3 (pH < pH libre) le pic d'absorption a augmenté légèrement d'intensité ($\lambda = 294$ nm). Pour des valeurs de pH basiques (pH = 8,5 ou 11 (pH > pKa), la longueur d'absorption est identique à celui du pH libre qui est $\lambda_{max} = 289$ nm. En se basant sur ces résultats, nous pouvons prédire que cette variation du pH n'a pas d'incidence des conditions de dégradabilité de l'ofloxacin par photolyse directe sous irradiation de cette lampe UVA seule. Par contre, en observant les deux spectres, il y a un chevauchement entre le spectre d'absorption avec le spectre d'émission de la lampe UVA. Ce chevauchement révèle que l'ofloxacin peut être dégradée sous irradiation de la lampe UVA seule. Des études antérieures ont montré que certaines fluoroquinolones comme l'ofloxacin sont susceptibles de subir des transformations photochimiques par exposition aux rayons UV [18, 19].

3-2. Photolyse de l'ofloxacin

Les expériences de photolyse ont été effectuées dans des matrices d'eau ultra pure (EUP) et d'eau de robinet (ER). La **Figure 3** et le **Tableau 4** représentent les cinétiques de dégradation de l'ofloxacin dans ces matrices d'eau suscitées. Le pH des solutions d'eau ultra pure à l'ofloxacin dopée à 20 mg/L a été fixée à 7,5 (NaOH = 1 mol/L) comme celui des solutions d'eau de robinet de pH = 7,5.

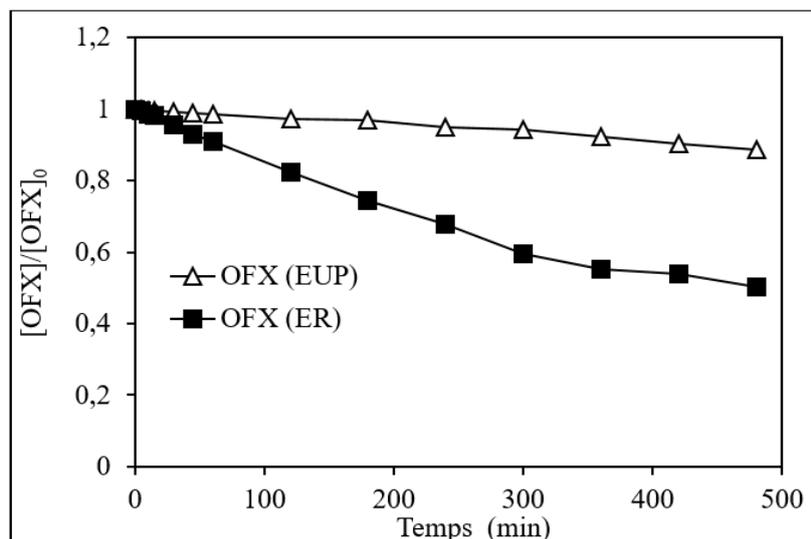


Figure 3 : Cinétique de dégradation de l'ofloxacin dans les matrices d'eau ultra pure (EUP) et d'eau potable (EP), ($[OFX]_0 = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,5$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Tableau 4 : Paramètres de la photolyse de l'ofloxacin dans les matrices de dilution d'eau ultra pure et d'eau de robinet

Paramètres cinétiques	Matrices de dilution	
	Eau ultra pure	Eau potable
$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	10^{-3}	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$t_{1/2} \text{ (min)}$	693	495
R^2	0,99	0,99
$\tau \text{ (\%)}$	11	50

L'irradiation des solutions dopées a montré une légère diminution de la concentration initiale de l'ofloxacin dans les deux matrices de dilution. Ces résultats obtenus sont similaires à ceux réalisées par [20, 21]. En effet, selon ces auteurs, une fluoroquinolone comme l'ofloxacin qui absorbe de la lumière est susceptible d'être excitée. Cette excitation fait passer cette molécule de son état singulet à un état triplet. Selon le diagramme de Jablonski, les états singulet et triplet d'une molécule sont les niveaux d'énergie avec la plus grande probabilité de subir une réaction chimique photoinduite. Cependant, le taux de phototransformation est moins cinq fois plus important dans l'eau de ultra pure que dans l'eau de robinet. Ce taux de la photolyse de l'ofloxacin a été aussi observée par [6, 7]. Ces auteurs ont obtenu des taux de disparition de l'ofloxacin inférieurs à 10 % après 4 heures d'expérience par photolyse directe avec une lampe UVA dans des matrices d'eau ultra pure pendant 240 min d'expérience. Cette phototransformation s'effectue sur un temps relativement long. Les temps de demi-vie sont 693 minutes et 495 minutes respectivement dans l'eau ultra pure et l'eau de robinet. En effet, les valeurs du pH étaient respectivement de 5,5 et 7,3 dans les solutions d'eau ultra pure et d'eau de robinet. On a $\text{pH}_{EUP} < \text{pKa}_1$ et $\text{pH}_{ER} < \text{pKa}_2$ avec $\text{pKa}_1 = 6,2$ et $\text{pKa}_2 = 8,2$ [22]. A

ces valeurs de pH, les espèces cationiques et zwitterioniques de l'ofloxacin sont les plus dominantes dans les matrices de dilution. Ainsi, la dégradation de l'ofloxacin dans ces solutions irradiées dépendrait en partie de la capacité d'absorption des photons par ces espèces cationiques et zwitterioniques de l'ofloxacin dans les deux matrices. Or, les résultats de la caractérisation spectroscopiques ont montré que la zone chevauchement entre le spectre de cette molécule et celui de la lampe est très faible. Aussi, la variation du pH n'a aucune incidence sur l'allure du spectre des espèces ioniques de l'ofloxacin dans cette zone de chevauchement. Ces espèces cationiques ou anioniques de l'ofloxacin seraient donc peu dégradables par photolyse directe sous irradiation UVA dans les deux matrices. La contribution de la photolyse serait donc négligeable. Cette différence au niveau des taux de dégradation observée pourrait être attribuée à la qualité chimique de ces matrices dues à la présence d'espèces photosensibilisantes que sont les ions hydrogencarbonates ou carbonates (HCO_3^- ou CO_3^{2-}) et chlorures (Cl^-) présents dans l'eau de robinet. Cette présence est indiquée par la valeur du TAC = 29 °F. En effet les ions hydrogencarbonates sont des espèces photosensibles Des observations similaires ont été faites par [23, 24]. Ces auteurs ont montré que les processus photochimiques peuvent être affectés par la qualité chimique de la matrice, soit en raison de la présence de composés photoréactifs ou de l'interaction avec les espèces réactives photo générées présentes dans l'eau.

3-3. Dégradation photocatalytique de l'ofloxacin

3-3-1. Photocatalyse dans l'eau ultra pure

Dans cette partie, des expériences ont réalisées dans l'eau ultra pure et les matrices d'eau de robinet en faisant varier la concentration de dioxyde de titane. En faisant varier la concentration de TiO_2 , il s'agissait d'établir les cinétiques de dégradation de l'ofloxacin des matrices d'eau ultra pure. Cela permet de voir l'évolution la réactivité de cette molécule organique vis-à-vis des différentes doses de TiO_2 utilisées. Les cinétiques de dégradation ainsi que les équations de vitesse obtenues dans les matrices d'eau ultra pure sont présentées respectivement sur la **Figure 4** et le **Tableau 5**.

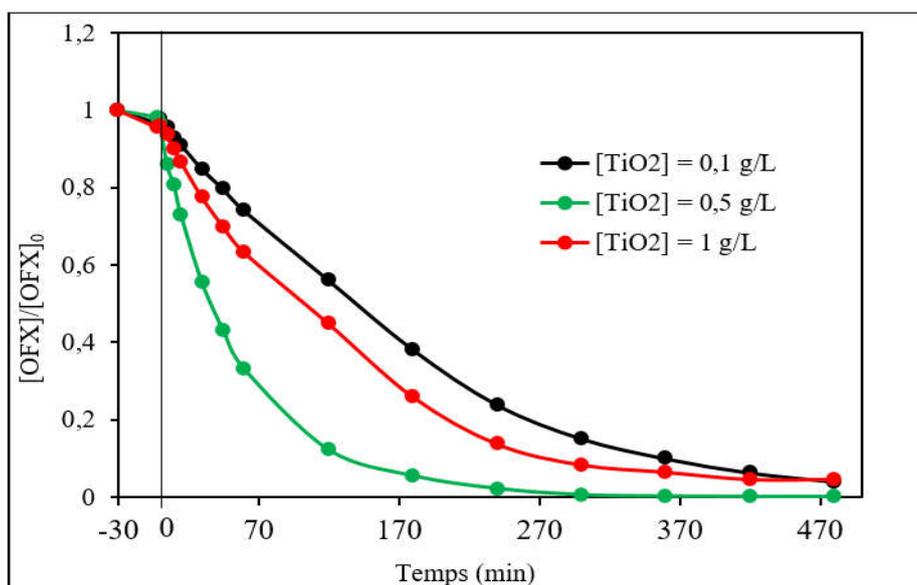


Figure 4 : Cinétique de dégradation de l'ofloxacin dans l'eau de ultra pure ([OFX] = 20 mg / L, pH = 6 ; T = 25 °C)

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de photodégradation de l'ofloxacin dans l'eau ultra pure d'irradiation ([OFX] = 20 mg / L, pH = 6, T = 25 °C)

Paramètres cinétiques	Concentrations de TiO ₂ (g/L)		
	0,1	0,5	1
k _{app} (min ⁻¹)	0,005	0,01	0,006
t _{1/2} (min)	147,50	39,60	10,64
R ²	0,99	0,99	0,997
τ (%)	96,05	99,99	96,01

A l'obscurité, le taux d'adsorption de l'ofloxacin à la surface du TiO₂ est relativement faible pendant la trentaine de minute. L'apport de l'adsorption dans l'élimination de l'ofloxacin serait donc insignifiant. Par photocatalyse, l'allure des vitesses de dégradation a montré une disparition rapide de l'ofloxacin dans les matrices d'eau ultra pure pour toutes les concentrations de TiO₂. Cette cadence des vitesses de dégradation pourrait être attribuée à une loi d'ordre 1 avec R² = 0,99. Les valeurs des constantes cinétiques sont 4,7.10⁻³ min⁻¹, 1,75.10⁻² min⁻¹ et 6,5.10⁻³ min⁻¹ respectivement pour 0,1 g / L, 0,5 g / L et 1 g / L (**Tableau 5**). Ces résultats montrent que la vitesse de disparition de l'ofloxacin dépend de la concentration de TiO₂. La vitesse optimum est atteinte pour 0,5 g/L de TiO₂. Au-delà de cette concentration de TiO₂, la vitesse de dégradation a diminué. Cette diminution de la vitesse de dégradation est attribuée à l'effet du catalyseur en excès comme l'ont montré [25].

3-3-2. Photocatalyse dans l'eau de robinet

L'effet de la concentration de TiO₂ a été mis en évidence dans une matrice d'eau de robinet. Les cinétiques de dégradation sont indiquées sur la **Figure 5** et les équations de vitesse sur le **Tableau 6**.

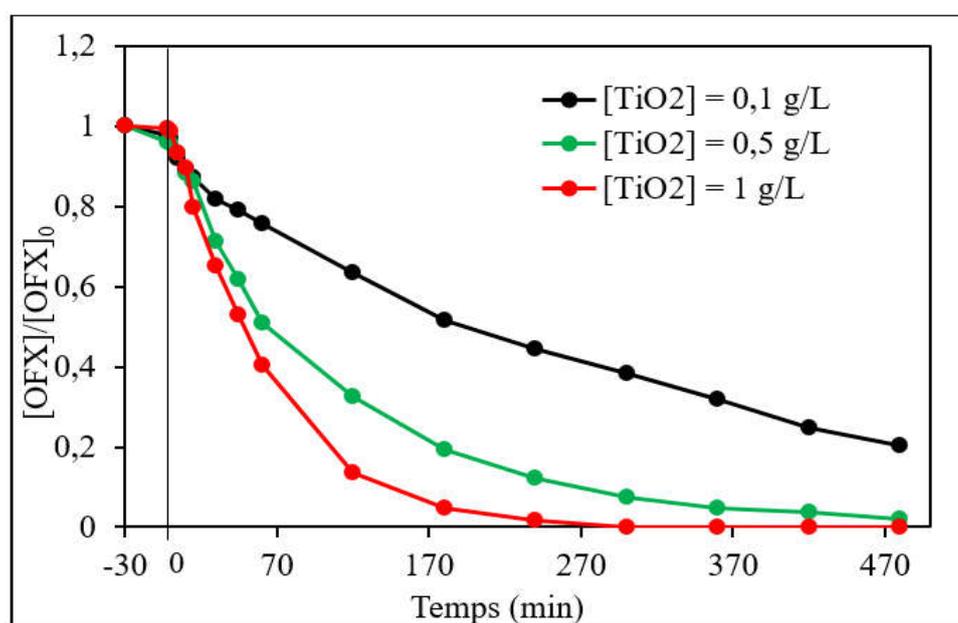
**Figure 5 :** Évolution de [OFX] / [OFX]₀ en fonction de la durée d'irradiation dans l'eau de ultra pure ([OFX] = 20 mg / L, pH = 7,5; T = 25 °C)

Tableau 6 : Paramètres cinétiques de photodégradation de l'ofloxacin dans l'eau ultra pure d'irradiation ([OFX] = 20 mg / L, pH = 6, T = 25 °C)

Paramètres cinétiques	Concentrations de TiO ₂ (g/L)		
	0,1	0,5	1
K _{app} (min ⁻¹)	0,004	0,0094	0,0116
t _{1/2} (min)	173,28	73,74	59,75
R ²	0,99	0,99	0,997
τ (%)	80 %	99,998	99,99

De ces résultats, il ressort que la vitesse de la disparition de l'ofloxacin augmente avec la concentration de TiO₂ (Figure 5). En assimilant ces vitesses de dégradation à une loi de vitesse d'ordre 1, les valeurs de ces constantes cinétiques (k_{app}) sont 4.10⁻³ min⁻¹, 9,4.10⁻³ min⁻¹ et 1,16.10⁻² min⁻¹ respectivement pour 0,1 ; 0,5 et 1 g/L de TiO₂.

3-3-3. Photocatalyse dans les eaux usées

Nous avons comparé les vitesses de disparition de l'ofloxacin dans les matrices d'eau usée en plus des matrices ultra pure et d'eau de robinet en présence de 0,5 g / L de TiO₂. La valeur de pH des solutions d'eau ultra pure a été ajustée à 7,5. Celle des solutions d'eau de robinet est de 7,6 et pH égale à 8 pour l'eau usée (Figure 6).

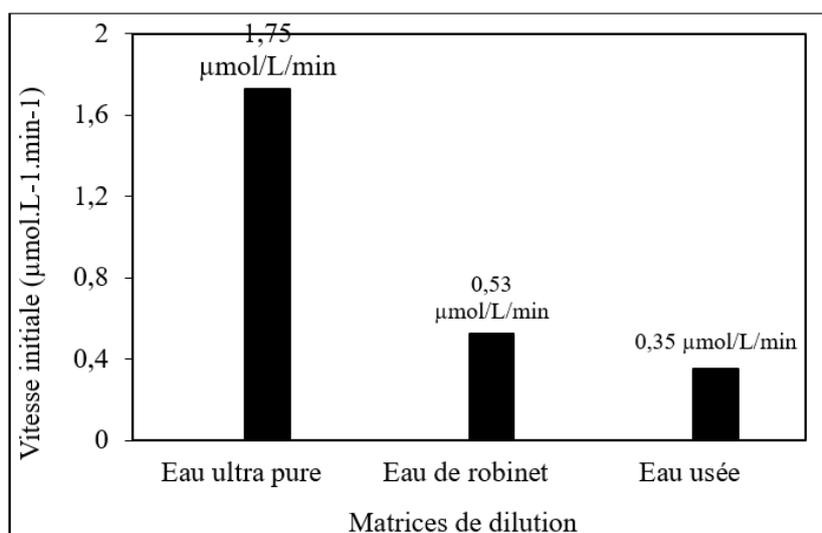


Figure 6 : Vitesse de disparition de l'ofloxacin dans les matrices d'eau ([OFX] = 20 mg / L, [TiO₂] = 0,5 g / L, T = 25 °C)

L'activité photocatalytique est moins efficace dans les eaux usées. Les constantes de vitesses ont nettement diminué par rapport à celles observées dans les matrices d'eau ultra pure et l'eau usée. Cette diminution de l'ofloxacin est liée à la qualité physique et chimique de chacune des eaux utilisées car la présence d'espèces ionique entraîne une forte une forte compétition entre les molécules d'ofloxacin. Concernant la composition chimique, la diminution de la vitesse de dégradation est due soit à une inhibition de l'activité oxydante des radicaux OH^{*} par les ions hydrogénocarbonates soit aux ions chlorures présentes dans cette eau de robinet soit à la matière organique présente dans l'eau usée. En effet, les ions HCO₃⁻ constituent des pièges à radicaux. Ceux-ci réduisent la quantité de radicaux hydroxyles formés ; cela devient un facteur limitant dans ces réactions. Aussi, les eaux usées présentent de fortes teneurs de matières organiques dissoutes et l'eau du robinet est plus riche en ions hydrogénocarbonates. Toutes ces espèces peuvent aussi causer la baisse de

l'efficacité de l'activité photocatalytique. Nos résultats sont en accord à ceux de [26]. Ces auteurs ont montré que l'alcalinité pourrait entraîner une baisse significative du rendement photocatalytique au cours de la dégradation des polluants organiques par la formation d'agrégats de TiO_2 dans les matrices d'eau de robinet. Dans les eaux usées, les composés organiques ou inorganiques présents dans les matrices d'eau sont également des pièges à radicaux. Ces effets de piégeages peuvent réduire de manière significative le taux de dégradation des composés cibles à dégrader comme l'ont montré les travaux de [27] ou ceux de [28]. En effet, ces auteurs ont indiqué que la matière organique (COT), en plus ou des carbonates ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) et d'autres anions (Cl) sont des pièges à radicaux pour les radicaux OH^\bullet ou les trous h^+ . De plus, la composition de la matrice aqueuse peut également affecter les interactions catalyseur-polluant en modifiant la valeur initiale du pH et éventuellement en agrégeant les particules d'oxyde de titane dans le milieu réactionnel [29]. D'où cette relation de l'activité photocatalytique en fonction des matrices d'eau (E7) :



3-3-4. Influence du pH

L'influence du pH sur la phototransformation de l'ofloxacin a été également suivie au cours de l'irradiation des solutions d'eau ultra pure dopées. Les valeurs de pH de 4 ; 6 ; 7,5 et 10 ont été choisies en tenant compte des valeurs de pKa de l'ofloxacin. Les résultats sont reportés sur la **Figure 7**. Au cours de ces expériences, la vitesse initiale la plus élevée a été observée à pH = 4 et 7,5.

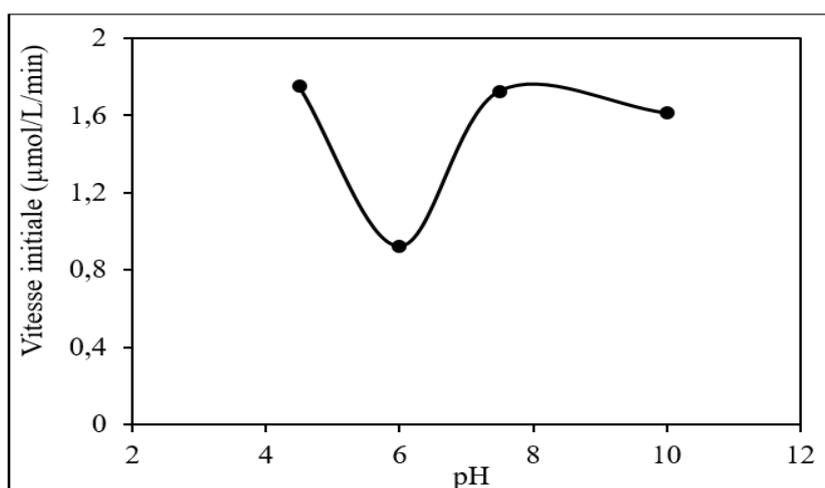


Figure 7 : Effet du pH sur la vitesse initiale de l'ofloxacin dans les matrices d'eau ultra pure ($[\text{OFX}] = 20 \text{ mg/L}$, $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

La variation du pH a mis en évidence le degré de photodégradation des formes ioniques de l'ofloxacin par conséquent les interactions entre les propriétés électrostatiques de la surface du TiO_2 et ces espèces ioniques de l'ofloxacin. A pH = 4 et 8, les espèces zwitterioniques du TiO_2 sont prédominantes. Dans cette gamme de pH, les espèces ioniques de l'ofloxacin peuvent être adsorbées sur la surface du TiO_2 en raison des interactions de Van der Waals comme l'ont montré [27]. Cette forte photoadsorption à la surface du TiO_2 permet une photodégradation rapide traduisant la vitesse optimale obtenue dans ces conditions. Cependant, à pH = 6 et 10, les vitesses ont diminué. En effet, à pH = 6, l'ofloxacin et la surface TiO_2 sont neutres. Quant à pH = 10, la surface du TiO_2 et de l'ofloxacin sont chargées négativement. Ces états électroniques des espèces ioniques identiques ne favorisent pas une photo adsorption des molécules pharmaceutiques sur la surface du TiO_2 . Ces résultats justifieraient la diminution de la vitesse de disparition initiale de cette

fluoroquinolone. Cela a été démontré par [28]. En effet, ces auteurs ont indiqué que la dégradation des molécules organiques est fortement liée aux états d'ionisation de la surface du catalyseur et du substrat au cours des réactions de photocatalyse.

3-3-5. Minéralisation de l'ofloxacin

La dégradation et la minéralisation de l'ofloxacin a été effectuée avec une concentration initiale de 20 mg / L dans des matrices d'eau ultra pure. Cette concentration a été choisie par rapport à la limite de détection du COTmètre (0-10 mgC / L). La **Figure 8** présente les cinétiques de dégradation et l'évolution du carbone organique total (COT).

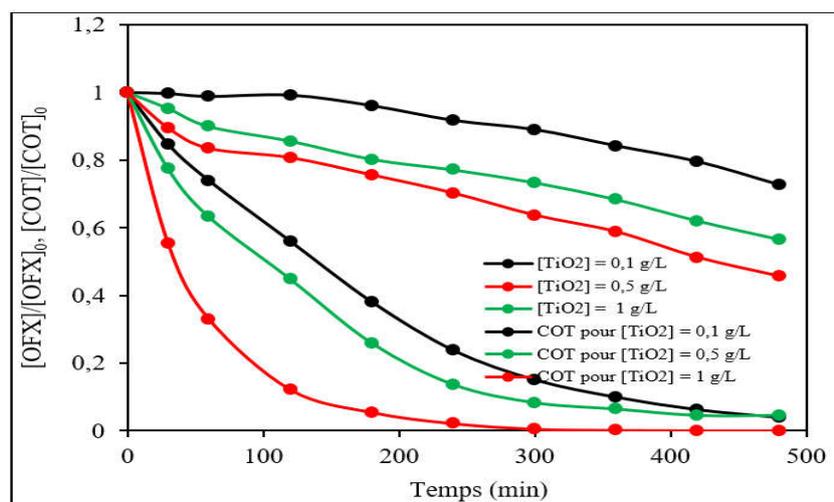


Figure 8 : Cinétiques de dégradation et de minéralisation de l'ofloxacin dans les matrices d'eau ultra pure ($C_0 = 20 \text{ mg / L}$ $\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Le **Tableau 7** indique les taux de phototransformation et de minéralisation après 480 minutes d'expérience.

Tableau 7 : Taux de phototransformation et de minéralisation de l'ofloxacin

Concentration de TiO_2 (g/L)	0,1	0,5	1
Taux de photo transformation (%)	99,99	999,99	99,99
Taux minéralisation (%)	30	45	55

La minéralisation correspond à la dégradation totale de l'ofloxacin en dioxyde de carbone et en eau (E8).



Les valeurs 30 ; 45 et 50 % représentent respectivement Les taux de minéralisation de l'ofloxacin pour 0,1 ; 0,5 ; et 1 g / L de TiO_2 . Quant aux taux de photo transformation, ils sont de 99,99 % pour les mêmes doses de TiO_2 . Au regard de ces résultats, nous avons remarqué la phototransformation de la molécule mère de l'ofloxacin s'effectue plus rapidement que la minéralisation des molécules filles. En effet, au cours de la dégradation d'une molécule organique, il y a une compétition entre la molécule organique mère et les sous-produits vis-à-vis des radicaux OH^\cdot . Les molécules mères sont phototransformées en sous-produits avant qu'elles ne soient converties en CO_2 et en H_2O [29]. C'est pourquoi la cinétique de la minéralisation se déroule pendant un temps relativement long [30].

4. Conclusion

L'objectif de cette étude est d'étudier montrer le potentiel de dégradation de l'ofloxacin dans les matrices d'eaux naturelles par des procédés photochimiques. Les études de la spectroscopies UV visible a montré que les spectres de l'ofloxacin chevauchent avec le spectre d'émission de la lampe dans la zone d'émission de la lampe UVA. En conséquence, cette molécule peut être dégradée par photolyse directe (Lampe UVA seule) et par voie photocatalytique (Lampe UVA + catalyseur). Les spectres de l'ofloxacin a fait ressortir les voies de dégradation possibles de cette molécule. L'utilisation d'une lampe UVA uniquement a montré une faible de l'ofloxacin dans nos conditions opératoires. Par contre en couplant de cette lampe à un catalyseur dans les matrices d'eau, l'ofloxacin disparue rapidement. L'étude du carbone organique a révélé que la minéralisation s'effectue très lentement. Les études ultérieures permettront d'expérimenter le couplage ce procédés photochimiques à d'autres procédés seront expérimentés l'élimination des fluoroquinolones.

Références

- [1] - STURINI, A. SPELTINI, F. MARASCHI, A. PROFUMO, S. TARANTINO, A. F. GUALTIERI and M. ZEMA, *Chemosphere*, 150 (2016) 686 - 693
- [2] - M. STURINI, A. SPELTINI, F. MARASCHI, A. PROFUMO, L. PRETALI, E. FASANI and A. ALBINI, *Chemosphere*, 86 (2012) 130 - 137
- [3] - P. VERLICCHI, M. AL AUKIDY and E. ZAMBELLO, *Science of The Total Environment*, Vol. 429, (Jul. 2012) 123 - 155 p.
- [4] - L. GE, J. CHEN, X. WEI, ZHANG S., X. QIAO, X. CAI and Q. A. XIE, *Environ. Sci. Technol.*, (44). (2010) 2400 - 2405
- [5] - S. DONG, J. ZHANG, L. GAO, Y. WANG and D. ZHOU, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (10) (2012) 2477 - 2483
- [6] - C. RODRIGUES-SILVA, M. G. MANIERO, S. RATH And J. R. GUIMARÃES, *Chemical Engineering Journal*, 224 (2013) 46 - 52
- [7] - E. HAPESHI, A. ACHILLEOS, M. I. VASQUEZ, C. MICHAEL, N. P. XEKOUKOULOTAKIS, D. MANTZAVINOS and D. KASSINOS, *Water Research*, 44 (6) (2010) 1737 - 1746
- [8] - N. LE-MINH, S. J. KHAN, J. E. DREWES and R. M. STUETZ, *Water Research*, 44 (15) (2010) 4295 - 4323
- [9] - R. ROSAL, A. RODRÍGUEZ, J. A. PERDIGÓN-MELÓN, A. PETRE, E. GARCÍA- CALVO, M. J. GÓMEZ, A. AGÜERA and A. R. FERNÁNDEZ-ALBA, *Water research*, 44 (2) (2010) 578 - 588
- [10] - A. MARTINEZ-DE LA CRUZ and S. OBREGON ALFARO, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, (320) (1-2) (2010) 85 - 91
- [11] - V. HOMEM and L. SANTOS, *Journal of Environmental Management*, 92 (10) (2011) 2304 - 2347
- [12] - J.-M. HERRMANN, *Catalysis today*, 53 (1) (1999) 115 - 129
- [13] - M. DALLA BONA, V. DI LEVA and M. DE LIGUORO, *Chemosphere*, (115) (2014) 67 - 74
- [14] - H. A. DUONG, N. H. PHAM, H. T. NGUYEN, T. T. HOANG, H V. PHAM, V. C. PHAM, M. BERG, W. GIGER and A. C. ALDER, *Chemosphere*, 72 (6) (2008) 968 - 973
- [15] - C. A. LUTTERBECK, Ê. L. MACHADO and K. KÜMMERER, *Chemosphere*, 120 (2015) 538 - 546
- [16] - C. J. M. CHIN, T.-Y. CHEN, M. LEE, C.-F. CHANG, Y.-T. LIU and Y.-T. KUO, *Journal of Hazardous Materials*, 277 (2014) 110 - 119
- [17] - N. JALLOULI, K. ELGHNIJI, O. HENTATI, A. R. RIBEIRO, A. M. SILVA, and M. KSIBI, *Journal of hazardous materials*, 304 (2016) 329 - 336
- [18] - S. BABIC, M. PERISA and I. ŠKORIC, *Chemosphere*, 91 (11) (2013) 1635 - 1642
- [19] - M. STURINI, A. SPELTINI, F. MARASCHI, A. PROFUMO, L. PRETALI, E. FASANI and A. ALBINI, *Environmental science & technology*, 44 (12) (2010) 4564 - 4569

- [20] - M. STURINI, A. SPELTINI, F. MARASCHI, E. RIVAGLI, L. PRETALI, L. MALAVASI, A. PROFUMO, E. FASANI and A. ALBINI, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 299 (2015) 103 - 109
- [21] - A. SPELTINI, M. STURINI, F. MARASCHI, A. PROFUMO and A. ALBINI, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 404 (5) (2012) 1565 - 1569
- [22] - H. A. OKERI and I. M. ARHEWOH, *African Journal of Biotechnology*, 7 (6) (2008) 670 - 680
- [23] - D. F. WALLACE, L. H. HAND and R. G. OLIVER, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (3) (2010) 575 - 581
- [24] - R. K. N'GUETTIA, B. GOMBERT, B.-D. SORO, S. K. TRAORE and N. V. L. KARPEL, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 11 (3) (2017) 1373 - 1385
- [25] - T. KOSJEK, S. PERKO, D. ŽIGON and E. HEATH, *Journal of Chromatography A*, 1290 (2013) 62 - 72
- [26] - O. AUTIN, J. HART, P. JARVIS, J. MACADAM, S. A. PARSONS and B. JEFFERSON, *Water Research*, 47 (6) (2013) 2041 - 2049
- [27] - J. H. O. S. PEREIRA, A. C. REIS, D. QUEIRÓS, O. C. NUNES, M. T. BORGES, V. J. P. VILAR and, R. A. R. BOAVENTURA, *Science of The Total Environment*, 463 - 464 (2013) 274 - 283
- [28] - H. SHENG, Q. LI, W. MA, H. J. IC. CHEN and J. ZHAO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138 (2013) 212 - 218
- [29] - M. N. CHONG, B. JIN, C. W. CHOW and C. SAINT, *Water research*, 44 (10) (2010) 2997 - 3027
- [30] - M. N. ABELLAN, B. BAYARRI, J. GIMENEZ and J. COSTA, *Applied Catalysis B Environmental*, 74 (3) (2007) 233 - 241