

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE 3



FACULTE DE GENIE DES PROCEDES

DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE

N°d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie pharmaceutique

**ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION
PHOTOCATALYTIQUE LES ANTI-INFLAMMATOIRES NON
STEROÏDIENS DE DICLOFENAC SODIQUE DANS UNE SUSPENSION
AQUEUSE DE TiO_2**

Dirigé par :

Dr. BEKKOUCHE Salim

Grade : MCA

présenté par :

BERKANE Hayat

SAIDI SIEF Amel

Année Universitaire 2018/2019

Session :(juillet)

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction Générale..... | 1 |
| Etude bibliographique | |
| I.1 Industrie pharmaceutique | 3 |
| I.2 Généralités sur Anti-inflammatoires non stéroïdiens | 3 |
| I.2.1 Classification | 3 |
| I.2.2 Présentation de Diclofénac..... | 3 |
| I.2.3 Synthèse du Diclofénac..... | 4 |
| I.2.4 Mode d'action..... | 4 |
| I.2.4.1 Pharmacodynamique..... | 4 |
| I.2.4.2 Pharmacocinétique..... | 5 |
| I-3 Procédés d'oxydation avancée (POA) | 6 |
| 1.3.1 Définition, objectif et principe..... | 6 |
| I.3.2.1 Réactif de Fenton..... | 8 |
| I.3.2.2 Ozonation | 9 |
| I.3.2.3 Procédés sonochimiques..... | 10 |
| I.3.2.4 Procédés d'oxydation électrochimiques..... | 10 |
| I.3.2.5 Photocatalyse hétérogène..... | 11 |
| I.4 Généralités sur l'adsorption..... | 15 |
| I.4.1 Définition de l'adsorption..... | 15 |
| I.4.2 Types d'adsorption..... | 15 |
| I.4.2.1 Adsorption physique..... | 16 |
| I.4.2.2 Adsorption chimique..... | 16 |
| I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption..... | 17 |
| I.4.4 Isothermes d'adsorption | 18 |
| I.4.5 Capacité d'adsorption..... | 18 |
| Matériels et méthode | |
| II .1 Introduction..... | 20 |
| II .2 Produits chimiques | 20 |
| II.2.1 Réactifs | 20 |
| II.2.2 Propriétés physico-chimiques du Diclofénac | 20 |
| II.2.3 Photocatalyseurs..... | 21 |

| | |
|---|----|
| II.3 Dispositif expérimentaux | 22 |
| II.3.1 Montage utilisé | 22 |
| II.3.2 Réacteur | 23 |
| II.3.3 pH-mètre | 24 |
| II.3.4 Méthode d'analyse de polluant | 24 |
| II.3.4.1 UV-Visible | 24 |
| II.3.4.2 Principe | 25 |
| II.4 Procédure expérimentale | 26 |
| II.4.1 Analyse de Diclofénac | 27 |
| II.4.2 Courbe d'étalonnage | 27 |
| II.5 Analyse de Chromatographie liquide haute performance (HPLC) | 28 |
| II.5.1 Chromatographie en phase liquide | 28 |
| II.5.3 Analyse par chromatographie liquide haute pression HPLC | 28 |
| II.5.4 Courbe d'étalonnage | 31 |

Résultats et Discussion

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 33 |
| III.2 Etude de l'adsorption de Diclofénac à la surface de TiO₂ | 33 |
| III.2.1 Effet du temps de contact | 33 |
| III.2.2 Effet de concentration initiale de Diclofénac | 35 |
| III.2.3 Cinétique d'adsorption | 36 |
| III.2.3.1 Modèle de pseudo premier ordre (Modèle de Lagergren) | 36 |
| III.2.3.2 Modèle de pseudo second ordre (Modèle de Blanchard) | 37 |
| III.2.4. Isotherme d'adsorption | 38 |
| III.2.4.1 Modèles à deux paramètres | 40 |
| III.2.4.1.1 Modèle de Langmuir | 40 |
| III.2.4.1.2 Modèle de Freundlich | 40 |
| III.2.4.1.3 Modèle de Temkin | 42 |
| III.2.4.2 Modèle à trois paramètres | 43 |
| III.2.4.2.1 Modèle de Redlich et Peterson | 43 |
| III.2.4.2.2 Modèle de Langmuir-Freundlich | 44 |
| III.2.4.2.3 Modèle de Sips | 44 |

| | |
|--|-----------|
| III.3.1 Cinétique de dégradation photocatalytique du Diclofénac dans une suspension aqueuse de TiO₂, ZnO et Fe₂O₃..... | 46 |
| III.3.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation photocatalytique du Diclofénac dans une suspension aqueuse de TiO₂ | 48 |
| III.3.2.1 Effet de la masse du photocatalyse..... | 48 |
| III.3.2.2 Effet de la concentration initiale de Diclofénac | 49 |
| III.3.2.3 Effet du pH | 51 |
| III.3.2.4 Effet de la température | 53 |
| III.3.2.5 Etude de la cinétique de Dégradation photocatalytique du Diclofénac Sodique différents systèmes..... | 55 |
| III.3.3 Vérification des modèles de Langmuir-Hinshelwood et de Serpone et al..... | 57 |
| III.3.3.1 Modèles de Langmuir-Hinshelwood | 57 |
| III.3.3.2 Modèle de Serpone et al..... | 57 |
| Conclusion..... | 60 |
| Références Bibliographique. | |

Abstract

Advanced oxidation (POA) processes are a promising alternative to conventional methods in the field of water treatment. They allow degradation in aqueous medium toxic organic and inorganic molecules recalcitrant to conventional methods. The aim of this study is to evaluate the efficiency and the applicability of an advanced oxidation process, called heterogeneous photocatalysis (UV / TiO₂), for the treatment of waters polluted by anti-inflammatories such as Diclofenac. In this work, the photodegradation of Diclofenac is carried out at room temperature in an aqueous suspension of TiO₂ in an experimental device equipped with a UV lamp. In the case of photocatalysis, the essential phenomena occur on the surface of the TiO₂ photocatalyst, that is why part of this work is dedicated to the study of the adsorption of Diclofenac on the surface of TiO₂ particles. The amount of the adsorbed Diclofenac is measured by UV spectroscopy. The study has also shown that it is advantageous to operate at room temperature, at basic pH and a TiO₂ concentration of 1 g / L. Blanchard's pseudo-second order kinetic model best represents our experimental kinetics compared to Lagergren's pseudo-first order model. Several models of two and three parameter adsorption isotherms were tested to model the experimental adsorption equilibria. The value of RL obtained from the Langmuir model indicates favorable adsorption. The value of 1 / n obtained from the Freundlich model indicates better adsorption. The adsorption energy was evaluated by the Temkin model. All three-parameter models tested apply well to the experimental results. The order of applicability of the models is as follows: Langmuir-Freundlich > Redlich Peterson > Langmuir > Temkin > Sips > Freundlich. Better degradation is obtained in ZnO/zinc oxide suspension and the order of classification is as follows: ZnO > TiO₂ (1) > TiO₂ (2) > Fe₂O₃. The degradation efficiency of Diclofenac strongly depends on the operating conditions. The rate of disappearance of Diclofenac increases with the increase of the TiO₂ mass, the optimal amount of TiO₂ equal to 1 g / L. The best degradation yield has been found for basic pHs. Ambient temperature promotes degradation. The initial rate of degradation is proportional to the initial concentration of Diclofenac. The degradation is almost zero by photolysis. In the presence of TiO₂, the degradation of Diclofenac becomes more important. Faster degradation is achieved with the fenton process. Complete degradation of Diclofenac was obtained after 15 min. The Langmuir-Hinshelwood L-H model clearly describes the photocatalytic degradation kinetics of Diclofenac, therefore photocatalytic reactions occur on the surface of TiO₂ particles.

Keywords: Photocatalytic degradation, Diclofenac, Adsorption.