

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Optimisation de la dégradation photocatalytique d'un polluant
pharmaceutique (doxycycline) présent dans les eaux usées**

Amel CHAMMA, Selma CHELLALI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES Maître de Conférences A (ENP)

Mme Karima ABDELLAOUI Maître Assistante A (UMBB)

Présenté et soutenu publiquement le (02/07/2025)

Composition du jury :

Présidente	Mme Amina AMRI	MCA	ENP
Promotrices	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
	Mme Karima ABDELLAOUI	MAA	UMBB
Examineur	Mme Aziza MELLAK	MCB	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Optimisation de la dégradation photocatalytique d'un polluant
pharmaceutique (doxycycline) présent dans les eaux usées**

Amel CHAMMA, Selma CHELLALI

Sous la direction de : Mme Fairouz KIES Maître de Conférences A (ENP)

Mme Karima ABDELLAOUI Maître Assistante A (UMBB)

Présenté et soutenu publiquement le (02/07/2025)

Composition du jury :

Présidente	Mme Amina AMRI	MCA	ENP
Promotrices	Mme Fairouz KIES	MCA	ENP
	Mme Karima ABDELLAOUI	MAA	UMBB
Examineur	Mme Aziza MELLAK	MCB	ENP

Dédicaces

Avec reconnaissance, je dédie ce travail à ceux que j'aime profondément, bien au-delà des mots.

À ma maman,

Ma source de bonheur, ma joie de vivre, mon pilier.
Merci pour tes sacrifices silencieux, ton amour inconditionnel, ton soutien et tes prières constantes.
Tu es mon modèle, mon refuge, et ma plus grande source d'inspiration.
Si j'en suis là aujourd'hui, c'est grâce à toi, et si je me bats chaque jour pour avancer, c'est pour te rendre fière à chaque pas.

À mon père,

Avec le temps, j'ai compris combien je te ressemble, dans les traits, et parfois même dans les silences.
J'avance avec ce que tu m'as transmis, et chaque jour, je découvre un peu plus ce que cela veut dire.

À ma petite famille,

À **Yasser**, généreux, parfois un peu trop nerveux, mais toujours présent quand il le faut.
À **Abdelouaheb** et **Rania**, pour votre présence, à votre manière.
Je vous aime, et je sais que je peux compter sur vous.

À Amoula,

Mon binôme, ma copine, ma confidente.
Quatre années gravées à jamais à tes côtés.
Entre nuits blanches, fous rires et confidences dans le noir, on a tout partagé : le stress, les doutes, les larmes, mais aussi les plus beaux éclats de rire.
Merci pour cette amitié sincère et solide.

À mes compagnons des années préparatoires, avec qui j'ai partagé les moments les plus stressants, mais aussi les plus drôles et mémorables : merci à **Jugo**, **Samir**, **Abir** et **Tarek** pour les fous rires et les souvenirs joyeux qui ont rendu ce parcours plus léger.

Et enfin, à moi-même, Selma,

Merci pour ta persévérance, tes efforts, tes sacrifices silencieux. Merci de ne pas avoir lâché, même quand c'était difficile.
Tu es allée jusqu'au bout, et pour ça, je te suis profondément reconnaissante. Tu peux être fière de toi.

Dédicaces

À ceux dont la présence, l'amour ou même le souvenir ont porté ce chemin.

À celle dont le sacrifice fut silencieux et immense, **Ma mamounette**
Pour tes sacrifices infinis et ta force qui a porté nos vies.
Que ces lignes soient un murmure d'éternelle gratitude.
Tu es la raison de chaque pas en avant.

À celui dont l'absence m'accompagne autant que le souvenir **Mon papa chéri**,
Même au-delà de ce monde,
Tu restes à jamais dans mes prières, dans ma mémoire, dans tout ce que je suis.

À ma soeur **Roumy** et mon frère **Djilali**,
Votre présence, amour simple et constant m'ont portés plus que je ne saurais le dire.

À **Badidou**, mon âme sœur
Pour ton amour qui serre fort et qui veille.

À **Amoura, Nounou, Amir et Razane**, mes petits cœurs.

À **Salamouna**, mon épaule.
Tu es plus qu'une compagne d'études, tu es une sœur de vie.
Merci d'avoir tout partagé, simplement, sincèrement, intensément.

À mes compagnons **Babine, Raouf et Mouad**,
Pour notre amitié précieuse qui a rendu l'épreuve plus facile et amusante.

Enfin, à **moi-même**
À celle qui a avancé avec le cœur plein et les épaules lourdes
Tu ne pourrais pas être plus fière.

À tous ceux qui ont été là, à leur manière,
Ce mémoire est le fruit d'un chemin que je n'ai jamais marché seule.

Remerciements

Ce Projet de Fin d'Études a été mené, au sein du Laboratoire de Valorisation des Énergies Fossiles, sous la direction éclairée de Dre F. Kies et de Mme K. Abdellaoui.

Tout d'abord, nous exprimons notre profonde gratitude envers Dieu, le tout puissant, pour nous avoir accordé la force, l'opportunité et le soutien nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à témoigner notre très sincère reconnaissance envers nos promotrices, Dre F. Kies et Mme K. Abdellaoui. Leur constante disponibilité, leurs précieux conseils, leurs indéfectibles encouragements ainsi que le généreux partage de leurs connaissances et de leur savoir-faire ont été déterminants pour la concrétisation de ce projet.

Nous souhaitons également exprimer notre vive gratitude envers Dre A. Amri pour l'honneur qu'elle nous accorde en présidant ce jury. Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude envers Dre A. Mellak de nous faire l'honneur d'examiner ce travail.

Nous sommes extrêmement redevables envers Mme S. KIES de nous avoir fourni gracieusement l'antibiotique, la doxycycline, qui nous a permis de mener à bien cette étude expérimentale.

Nous tenons à adresser nos remerciements au Dre O. Rebas, Responsable du Département Génie Chimique, pour avoir mis à notre disposition les ressources matérielles nécessaires à la réalisation de nos expériences.

Nous tenons également à remercier sincèrement Mme R. Benoughlis, ingénieure de laboratoire au Département Génie Chimique, pour sa grande disponibilité et son aide précieuse.

Notre gratitude s'étend à l'ensemble des enseignants du Département Génie Chimique auprès desquels nous avons acquis de vastes connaissances qui ont enrichi notre parcours académique.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre gratitude envers l'ensemble du personnel de l'École Nationale Polytechnique pour leur aide et leur soutien qui nous ont accompagnés tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

المخلص: تحسين التحلل الضوئي المحفز لملوث صيدلاني (الدوكسيسيكليين) في مياه الصرف الصحي

تتناول هذه الدراسة تحلل الدوكسيسيكليين، وهو مضاد حيوي واسع الاستخدام وملوث مائي ناشئ، من خلال التحفيز الضوئي الشمسي باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2). أجريت التجارب بنظام الدفعات باتباع تصميم مركب مركزي (CCD) لتقييم تأثير ثلاثة عوامل - التركيز الأولي للدوكسيسيكليين، تركيز المحفز ودرجة حموضة المحلول - على مردود تحلل الملوث الدوائي. كشف التحليل الإحصائي في مجال الدراسة أن تركيز المحفز له التأثير الأكبر على مردود التحلل. وقد أدى تحسين نموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية، الذي يربط الاستجابة بالعوامل، إلى تحديد الظروف المثلى التي تحقق أقصى مردود تحلل بنسبة 97.44%. إن تطبيق هذه الظروف المثالية في المفاعل أظهر توافقاً جيداً بين التجريبي والنظري.

الكلمات المفتاحية: التحسين، تصميم المركب المركزي (CCD)، تحفيز ضوئي باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم/الأشعة فوق البنفسجية الشمسية، الدوكسيسيكليين، معالجة مياه الصرف الصحي.

Abstract: Optimization of the Photocatalytic Degradation of a Pharmaceutical Pollutant (Doxycycline) in Wastewater

This study investigates the degradation of doxycycline, a widely used antibiotic and emerging aquatic pollutant, through solar photocatalysis using titanium dioxide (TiO_2). Experiments were conducted in batch mode following a central composite design (CCD) to evaluate the influence of three factors, initial doxycycline concentration, catalyst concentration, and solution pH, on the degradation yield of the pharmaceutical pollutant. Statistical analysis within the studied domain revealed that catalyst concentration has the most significant impact on degradation efficiency. Optimization of the established second-degree polynomial model, relating the response to the factors, identified optimal conditions achieving a maximum degradation yield of 97.44%. The application of these optimal conditions in the reactor revealed a good agreement between the experiment and the values predicted by the model.

Keywords: Optimization, central composite design (CCD), TiO_2 /solar-UV photocatalysis, doxycycline, wastewater treatment.

Résumé : Optimisation de la dégradation photocatalytique d'un polluant pharmaceutique (doxycycline) présent dans les eaux usées

Ce travail porte sur l'étude de la dégradation de la doxycycline, un antibiotique largement utilisé et reconnu comme polluant émergent dans les milieux aquatiques, par photocatalyse solaire en présence du dioxyde de titane. Les expériences ont été menées en mode batch selon un plan factoriel composite centré afin d'étudier l'influence de trois facteurs à savoir la concentration initiale en doxycycline, la concentration en catalyseur et le pH du milieu sur le rendement de la dégradation du polluant pharmaceutique. Dans le domaine étudié, l'analyse statistique des résultats indique que la concentration en catalyseur est le facteur qui a l'impact le plus significatif sur le rendement. L'optimisation du modèle polynômiale du second degré établi, entre la réponse et les facteurs, a permis d'identifier les conditions optimales pour un rendement maximal de 97,44%. L'application de ces conditions optimales en réacteur a révélé une bonne concordance entre l'expérience et les valeurs prédites par le modèle.

Mots clés : Optimisation, plan factoriel composite centré, photocatalyse TiO_2 /UV-solaire, doxycycline, traitement des eaux.

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	16
Partie 1 : Synthèse bibliographique.....	19
Chapitre 1 : Dioxyde de Titane (TiO ₂).....	20
1.1. Historique	21
1.2. Principales propriétés du dioxyde de titane	22
1.2.1 Propriétés physicochimiques	22
1.2.2. Propriétés structurales.....	23
1.2.3. Propriétés optiques et électroniques.....	25
1.3. Méthodes de synthèse industrielle du dioxyde de titane	27
1.3.1. Procédé sulfate	27
1.3.2. Procédé chlorure	29
1.4. Utilisations du dioxyde de titane	30
1.5. Réglementation, toxicité et impacts écologiques des nanoparticules de dioxyde de titane	31
Chapitre 2 : Photocatalyse.....	33
2.1. Procédés d'Oxydation Avancée POA.....	34
2.1.1. Définition	34
2.1.2. Classification des procédés d'oxydation avancée	35
2.2. Photocatalyse hétérogène	40
2.2.1. Historique.....	40
2.2.2. Définition et principe de base	40
2.2.3. Photocatalyseurs	41
2.2.4. Photocatalyse hétérogène par le TiO ₂	45
2.2.5. Facteurs influençant la photocatalyse	48
2.2.6. Applications de la photocatalyse	53
Chapitre 3 : Doxycycline.....	55
3.1. Résidus pharmaceutiques	56
3.2. Antibiotiques	57
3.2.1. Historique.....	57
3.2.2. Définition et classification	58

3.2.3. Usage et Source des antibiotiques dans la nature	61
3.3. Tétracyclines.....	63
3.3.1. Structure chimique et mécanisme d'action	63
3.3.2. Classification des tétracyclines	64
3.3.3. Utilisations des tétracyclines.....	65
3.4. Doxycycline.....	66
3.4.1. Historique.....	66
3.4.2. Structure et propriétés physico-chimiques.....	67
3.4.3. Mode d'action	70
3.4.4. Présence de la doxycycline dans le milieu aquatique	71
3.4.5. Toxicité et écotoxicité.....	72
Partie 2 : Partie expérimentale.....	75
Chapitre 4 : Caractérisation physico-chimique du TiO ₂	76
4.1. Taux d'humidité	77
4.2. Taille des particules	77
4.3. Masse volumique réelle	77
4.4. pH	78
4.5. pH au point de charge nulle	78
4.6. Surface spécifique.....	79
4.7. Caractéristiques physico-chimiques du TiO ₂	79
Chapitre 5 : Optimisation de la dégradation photocatalytique de la doxycycline.....	80
5.1. Méthode d'analyse : spectrophotométrie UV-Visible	81
5.1.1. Principe et loi de Beer-Lambert	82
5.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	84
5.2. Plan d'expériences	85
5.2.1. Formalisation de l'objectif.....	86
5.2.2. Planification	86
5.2.2.1. Facteur	86
5.2.2.2. Plan factoriel Composite Centré (PCC)	87
5.2.3. Expérimentation.....	89
5.2.3.1. Choix des paramètres opératoires	89
5.2.3.2. Protocole expérimental et conduite des essais du plan d'expériences	90
5.2.4. Modélisation et optimisation de la réponse issue du plan d'expériences	91
5.2.4.1. Facteur de réponse – Rendement de dégradation.....	91
5.2.4.2. Estimation des coefficients du modèle de régression.....	92

5.2.4.3. Analyse des résidus	93
5.2.4.4. Analyse statistique de la variance - ANOVA.....	93
5.2.4.5. Diagramme de Pareto	94
5.2.4.6. Effets des facteurs sur la réponse	95
5.2.4.7. Diagrammes de contour.....	97
5.2.5. Optimisation de la réponse	99
5.2.6. Vérification de l'optimum.....	100
5.3. Réutilisation du catalyseur TiO ₂	103
Conclusion générale	105
Références bibliographiques	108

Confidentiel