EPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Génie chimie

Application de tensioactif dans le traitement des eaux des chaudieres

---

Présenté par :

M^me^ KOUAR Marwa

M^me^ BABCHIKH Zhor

Proposé et Dirigé par :

Dr. Ferhat Samira

Mme Mihoubi Nadia

Promotion 2021

REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement au cours duquel on a bénéficié de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui on tient à dire profondément et sincèrement

Merci.

On tenait à remercier vivement notre promotrice ***Mme FERHAT SAMIRA***
Chef de département à l'Université de Médéa, qui nous a fait l'honneur de nous encadrer, pour son aide, ses conseils, et sa contribution générale à l'élaboration de ce travail.

On tient à remercier également notre Co-promotrice ***Mlle MIHOUBI NADIA,*** *doctorante à l'université de Médéa Qui nous ont donnés toutes les informations nécessaires pour la réussite de ce travail.*

On tient à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont attribué en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail. J'espère que ce travail sera à la hauteur de leurs exigences scientifiques.

Mes vifs remerciements vont, également, à tout le personnel du laboratoire du hall technologique de l'université et aussi le laboratoire de L'ADE de Médéa. Pour son aide et surtout pour sa gentillesse

On aimerait également remercier nos parents pour nous avoir apporté le soutien affectif et matériel dont on a eu besoin tout au long de notre scolarité.

Nous présentons nos sincères remerciements à tous nos enseignants l'Université Yahia farés de Médéa.

Et puis, un remerciement très chaleureux à nos maris, et nos amis de par le monde qui n'ont cessé de nous encourager, nos frères, oncles, cousins.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère,

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

Et témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices.

A mon père,

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucun dédicace ne serait exprimé mes sentiments, que dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mon très cher mari DOUGDAG Fayçal,

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études. Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle

A mon frère Ahmed et ma sœur Amina,

A qui je souhaite une vie pleine de bonheur, de prospérité et de réussite.

A Toute ma famille,

Tous ceux que j'aime, qui m'aiment et me comblez de conseils.

A mon binôme ZHOR

***A tous mes amis** : Marwa, Fatima, Farida, … Je vous dédie ce travail et vous souhaite un avenir à la hauteur de vos ambitions. Que notre amitié dure.*

À tous les étudiants de la promotion 2020/2021

KOUAR Marwa

Dédicace

Je dédie ce modeste travail ;

A ma grande mère, A mes parents.

A mon mari et mon fils.

A ma belle famille et mes proches.

A mes amis d'enfances et mes collègues de travail.

A mon binôme M^{me}*. KOUAR.*

A mes collègues d'option génie chimique.

BABCHIKH Zhor

Résumé

Ce travail porte sur la production de biosurfactant issue d'une souche ***(Marinobacter hydrocarbonoclasticus)*** isolée d'un milieu marin contaminé par les hydrocarbures au niveau du port de Khmisti, et appliqué pour le traitement des eaux de chaudières.

La première partie concerne la production du biosurfactant dans un milieu de culture appelé **LB (Luria Bertani)** contenant de : de peptone, et d'extrait de levure, et de NaCl, Les résultats obtenus révèlent une poudre blanche de 1.9gr de quantité .

La deuxième partie a été consacrée à tester l'effet de ce biosurfactant dans le traitement de l'eau de chaudière pour lutter contre le moussage et le primage.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une augmentation marqué des caractéristiques de l'eau de chaudière après l'utilisation de biosurfactant.

Mots clés : **biosurfactant, marinobacthydrocarbonoclasticus, caractéristique de l'eau de chaudière,**

Abstract:

This work focuses on the production of biosurfactant from a strain ***(Marinobacter hydrocarbonoclasticus)*** isolated from a marine environment contaminated by hydrocarbons at the port of Khmisti, and applied for the treatment of boiler water.

The first part concerns the production of the biosurfactant in a culture medium called **LB (Luria Bertani)** containing: peptone, and yeast extract, and NaCl, The results obtained reveal a white powder of 1.9gr in quantity.

The second part was devoted to testing the effect of this biosurfactant in the treatment of boiler water to combat foaming and priming.

The results obtained show that there is a marked increase in the characteristics of the boiler water after the use of biosurfactant.

Keywords: **biosurfactant, *Marinobacter hydrocarbonoclasticus*, characteristics of the boiler water**

ملخص

يركز هذا العمل على انتاج خافض للتوتر السطحي من سلالة (***Marinobacter hydrocarbonoclasticus***) معزولة من بيئة بحرية ملوثة بالهيدروكربونات في ميناء خميستي ، ويتم تطبيقها لمعالجة مياه الغلايات.

يتعلق الجزء الأول بإنتاج المادة الحيوية في وسط استزراع يسمى **LB (luria bertani)** يحتوي على : البيتون وخلاصة الخميرة ، و كلوريد الصوديوم النتائج التى تم الحصول عليها تكشف عن مسحوق أبيض بكمية 1.9جم

خصص الجزء الثاني لاختبار تأثير هذا العامل الحيوي في معالجة مياه الغلايات لمحاربة الرغوة والفتيلة.

النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن هناك زيادة ملحوظة في خصائص ماء الغلاية بعد استخدام المواد الحيوية.

الكلمات المفتاحية: **خافض للتوتر**،***Marinobacter hydrocarbonoclasticus*** ، **خصائص ماء الغلاية**

Sommaire

Introduction général ……1

Chapite I : Tensioactif et le biosurfactant

I.1 Le tensioactif :…… 3

I.1.1 Définition de tensioactifs:……3

I.1.2 Mode d'action des tensioactifs……3

I.1.3 Propriétés pratiques des tensioactifs :…… 4

I.2 Biosurfactants :……4

I.2.1 Classification des biosurfactants :……4

a)Selon le poids moléculaire……6

b)Selon la nature biochimique ……6

I.2.2 Microorganismes producteurs de biosurfactants :……7

I.2.3 Production des biosurfactants :……8

- Activité hémolytique :……8
- Tension de surface :……8
- Test de déplacement de pétrole……9
- Activité émulsifiante :……9

I.2.4 Paramètres influençant la production des biosurfactants :……10

- Influence de la source de carbone :……10
- Influence de la source d'azote :……10
- Influence des éléments minéraux et des ions du milieu de culture : ……10
- Effet du pH :……11
- Effet de la Salinité :……11
- Effet de la température :……11
- Vitesse d'agitation et de l'aération :……11

I.2.5 Propriétés des biosurfactants :……12

a. Caractéristiques techniques excellentes :……12
b. Stabilité thermique et chimique :……12

c. Caractéristiques écologiques :.....12
I.2.6 Applications de biosurfactants :.....12
I.3 Application des tensioactifs pour le traitement des eaux chaudières :.....13

Chapitre II : l'eau des chaudieres

II.1Introduction.....15
II.2 Problèmes causés par l'eau :.....15
II.2.1 La corrosion :.....15
❖ Types de corrosion :.....16
II.2.2 L'entartrage :.....16
❖ L'encrassement biologique:.....16
II.2.3. Moussage et primage :.....17
a. Moussage :.....17
b. Primage :.....17
II.3 Quelques contaminants de l'eau :.....18
II.4 Lutte contre les problèmes causés par l'eau :.....18
a. Protection contre la corrosion :.....19
b. Protection contre l'entartrage :.....19
c. Protection contre le moussage et le primage :.....19
II.5. Paramètres à suivre :.....20
II.5.1. Titre hydrotimétrique (TH) :.....20
II.5.2 Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC) :.....21
II.5.3 Le total des solides dissous (TDS) :.....22
II.5.4 Turbidité :.....22
II.5.5 Le potentiel d'hydrogène (pH) :.....23
II.5.6 La conductivité :.....24
II.5.7 Le fer :.....25
II.6. traitements internes ou externes :.....25

II.6.1 traitement externe :.....25

II.6.2 Le traitement interne :.....25

Chapitre III : partie expérimentale

III.1 Introduction :.....26

- Objectif de l'étude :.....26

III.2 Matériels et méthodes 26

III.2.1 Microorganismes utilisés :.....26

III.2.2 : Production du biosurfactant :.....27

a. Préparation de l'inoculum :.....27
b. La préparation du milieu minéral MM :.....28
c. Milieu de production et conditions de culture :.....30
d. Evaluation de la production de biosurfactant :.....32
e. Test de déplacement de pétrole :.....32
f. Détermination de la densité optique :.....32
g. Extraction et purification partielle du biosurfactant :.....33
h. Mesure de la densité optique de la solution filtrée :.....35
i. Caractérisation structurale de biosurfactant :.....36
   - Analyse FTIR (Fourier Transformed Infra RedSpectroscopy) :.....36

III.2.3 : caractéristiques physico-chimique de l'eau de chaudière :.....37

a. Détermination de titre alcalimétrique complet (TAC) :.....37
   - Mode opératoire :.....38
   - Mesures et calcul du résultat :.....38
b. Dosage du calcium méthode titrimétrique a L'EDTA :.....39
   - Mode opératoire :.....39
   - Mesures et calcul du résultat :.....39
c. Dosage de la somme du calcium et magnésium par méthode titrimétrie a L'EDTA :.....40
   - Mode opératoire :.....40
   - Mesures et calcul du résultat :.....40
d. détermination de la turbidité :.....41
e. Détermination du taux de salinité TDS :.....41
f. La conductivité :.....41

g. Le potentiel d'hydrogène pH :.....41
h. La dureté calcique TCa2+ et magnésienne TMg2+ :.....42
i. Dosage du Fer par spectrometrie a la phenantroline :.....42
- Objet :.....42
- Domaine d'application :.....42
- Principe :.....42
- Méthode de travail :.....43
- Partie expérimentale :.....45
- Mesures et calcul du résultat :.....45
- Enregistrement du résultat :.....45

III.3 Résultats et discussion :.....45

III.3.1Test de déplacement de pétrole :.....45

III.3.2 Evaluation de la densité optique :.....45

III.3.3 Evaluation des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de chaudière avant et après l'ajoute de biosurfactant :.....46

III.3.4 Représentation graphique des paramètres :.....47

❖ Le TAC :.....47
❖ TH :.....47
❖ TDS :.....47
❖ La conductivité :.....48
❖ Le pH :.....48
❖ TCa2+ :.....48
❖ Salinité :.....49

III.3.5 Discussions des résultats.....49

Conclusion générale :.....50

Liste des références

LISTE DES FIGURES

Figure 01 : Structure simplifiée d'un tensioactif (Desai et Banat, 1997)……..... **03**

Figure 02 : Formation des micelles dans une solution de surfactant…… **04**

Figure 03 : Schéma récapitulatif du test d'émulsion (%)……...**09**

Figure 04 : aspect de la Marinobacter……**27**

Figure 05 : pH-mètre……..**28**

Figure 06 : HCl a 35% (6.7 ml)…… **29**

Figure 07 : composition du milieu MM……**29**

Figure 08 : Agitation du milieu MM à l'aide d'un agitateur…… **29**

Figure 09 : solution des oligoéléments…….. **30**

Figure 10 : milieu de production……**30**

Figure 11 : Stérilisateur……..**31**

Figure 12 : introduction de l'inoculum au milieu MM……..**31**

Figure 13 : incubateur agité……... **32**

Figure 14 : test de déplacement du pétrole…… **33**

Figure 15 : Centrifugation……..**34**

Figure 16 : filtration de liquide récupéré……... **34**

Figure 17 : l'ajoute de l'acétone…… **34**

Figure 18 : aspect solide au bas du tube ……**35**

Figure 19 : Etuve……**35**

Figure 20 : le solide séché……..**36**

Figure 21 : La spectroscopie d'absorption d'infrarouge……**37**

Figure 22 : montage pour détermination le TAC……**38**

Figure 23 : les compositions pour faire le dosage du calcium……**39**

Figure 24 : Titrage avec la solution d'EDTA……**39**

Figure 25 : les compositions du dosage ca2+ et mg+…… **40**

Figure 26 : Titrage avec la solution d'EDTA……... **40**

Figure 27 : Turbidité mètre……**41**

Figure 28 : le conductimètre…… .**42**

Figure 29 : test de déplacement de la ***Marinobacterhydrocarbonoclasticus*****.....45**

Figure 30 évaluation de la densité optique pendant 3jours……..**46**

Figure 31 variation de la concentration du titre alcalimétrie complet……**47**

Figure 32 Variation de la dureté totale TH……**..47**

Figure 33 Variation de TDS…….. **..47**

Figure 34 Variation de la conductivité électrique…… **..48**

Figure 35 Variation du pH……**..48**

Figure 36 Variation de la dureté calcique TCa2+…… **..48**

Figure 37 Variation de la salinité…….. **..49**

Liste des tableaux

Tableau 01 : principaux types de surfactants biologiques (Banat *et al*. 2000 modifie)…… **07**

Tableau 02 : Différents domaines d'applications de biosurfactants (d'après Banat, 2000)…… **13**

Tableau 03 : composition du milieu MM…….. **28**

Tableau 04 : composition de la solution des oligoéléments…… **29**

Tableau 05 : densité optique pendant les 3 jours…….. **45**

Tableau 06 : les caractéristiques de l'eau avant et après l'ajoute de biosurfactant **…… 46**

Liste des abréviations

°C : Degré Celsius

°F : Degré français

µm : Micromètre

µs : Micro siemens

ADE : Algérienne des eaux

Ca(HCO3) : Bicarbonate de calcium

Ca2+ : Ion calcium

CaCO3 : Carbonate de calcium

Cl- : Ion chlorure

CMC : Concentration Micellaire Critique

Cu : Cuivre

CuO : Oxyde de cuivre

DDP : diamètre de déplacement du pétrole

E24 : Indice d'émulsification

Fe : le fer

FeCl3 : Chlorure ferrique

H2O : Eau

HCO3 : Bicarbonate

J : Joule

L : Litre

ƛ : Longueur d'onde

M : Mètre

MES : Matière en suspension

mg : Milligramme

Mg(HCO3) : Bicarbonate de magnésium

Mg2+ : Ion magnésium

MgCO3 : Carbonate de magnésium

min : Minute

MM : Milieu minérale

mm : Millimètre

N2 : Azote

N2H4 : Hydrazine

Na2HPO4 : Hydrogénophosphate de sodium

Na3PO4 : Phosphate de sodium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NH3 : Ammoniac

nm : Nanomètre

O2 : Dioxygène

P : Phosphate

pH : Potentiel d'hydrogène

TA : Titre alcalimétrique

TAC : Titre alcalimétrique complet

TDS : Totalité des sels dissous

TH : Titre hydrotimétrique

tr : Tour

TS : Tension superficielle

Introduction général

Les biosurfactants sont des molécules tensioactives produites par certains microorganismes. Ceux-ci possèdent de nombreuses propriétés telles que la haute biodégradabilité, la non toxicité, la meilleure fonctionnalité dans des conditions extrêmes (pH acides, salinités et températures élevées, etc.)(Makkar, R.S et al ,2011).Ils peuvent être produits sur des substrats renouvelables (Adamczak, M. et al 2013). Ce qui permet leur utilisation dans différents domaines d'application tels que l'environnement, l'industrie pétrolière, l'agronomie et aussi pour le traitement des eaux des chaudieres (Sachdev, D.P et al. 2013).

Le traitement de l'eau de la chaudière est utilisé pour contrôler l'alcalinité, empêcher la formation de tartre, corriger le pH et contrôler la conductivité. L'eau de la chaudière doit être alcaline et non acide, de sorte qu'elle ne gâche pas les tubes. Il peut y avoir trop de conductivité dans l'eau d'alimentation quand il y a trop de solides dissous. Ces traitements de correction peuvent être contrôlés par un opérateur efficace et l'utilisation de produits chimiques de traitement. Les principaux objectifs qui amènent à traiter et conditionner l'eau de la chaudière consistent à échanger de la chaleur sans entartrage, à protéger contre la formation de calcaire et à produire de la vapeur de haute qualité. Le traitement de l'eau de la chaudière peut être divisé en deux parties. Ce sont un traitement interne et un traitement externe. (Sendelbach, M. 1988). Le traitement interne concerne l'eau d'alimentation de la chaudière et le traitement externe concerne l'eau d'alimentation et le condensat du système. Le traitement interne protège contre la dureté de l'eau d'alimentation en empêchant la précipitation de la calamine sur les tubes de la chaudière. Ce traitement protège également contre les concentrations de solides dissous et en suspension dans l'eau d'alimentation sans amorçage ni moussage. Ces produits chimiques de traitement contribuent également à l'alcalinité de l'eau d'alimentation, ce qui en fait une base qui aide à protéger contre la corrosion de la chaudière. L'alcalinité correcte est préservée en ajoutant des phosphates. (Sendelbach, M.1988)

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous somme intéresséss à la production et la caractérisation du biosurfactant produit par ***(Marinobacterhydrocarbonoclasticus)***, et l'étude de l'efficacité anti-moussage du biosurfactant dans le traitement de l'eau de chaudiere.

Pour mener cette étude nous avons adopté la démarche suivante :

Le premier chapitre, est consacré aux différentes connaissances relatives sur les tensioactifs, le mode d'actions et classification de biosurfactant, ainsi que les applications de biosurfactants.

Le deuxième chapitre présent un rappel sur les eaux de chaudieres, les problèmes causé et leur traitements. Et l'identification de la qualité de l'eau par des plusieurs paramètres.

Le troisième chapitre de ce mémoire est réservé à la présentation de la méthodologie adoptée pour la réalisation de notre travail et à la présentation et la discussion des résultats obtenus. Le manuscrit est achevé par une conclusion et des perspectives.

CHAPITRE I :

Tensioactif et le biosurfactant

I.1 Le tensioactif :

I.1.1 Définition de tensioactifs:

Les tensioactifs ou surfactants (chimique ou biologique) sont des molécules amphiphiles :

c'est-à-dire composées de deux parties: L'une hydrophobe (ou lipophile), la queue, et l'autre hydrophile, la tête, comme le montre la figure 1. Ils sont capables de s'accumuler à l'interface entre deux phases non miscibles comme l'huile et l'eau, tout en réduisant la tension de surface, et par conséquent, ils permettent à celles-ci de se mélanger et de s'interagir plus facilement (Fiechter, 1992 ; West et Harwell, 1992, Banat *et al.* 2000)

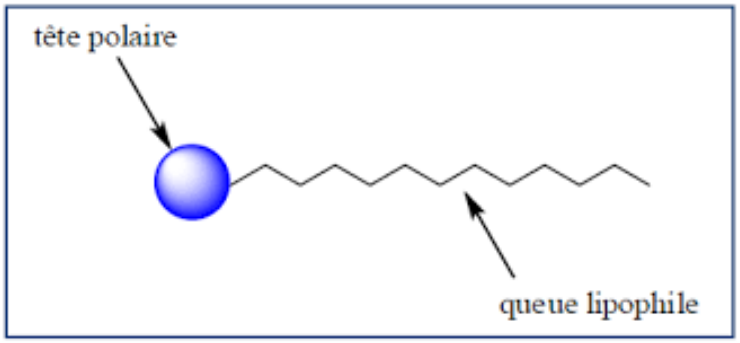


Figure 1: Structure simplifiée d'un tensioactif (Desai et Banat, 1997)

I.1.2 Mode d'action des tensioactifs

Aux interfaces eau-matière grasse, les tensioactifs se concentrent, leur partie lipophile s'immergeant dans le corps gras et leur partie hydrophile dans l'eau. Ces agrégats de molécules de tensioactifs ainsi formés s'appellent des micelles (Figure 2).

L'efficacité de biosurfactant dépend de sa concentration, à partir d'une concentration appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), les monomères de biosurfactant s'associent pour former des micelles qui sont responsables de ses propriétés physiques.

La tension de surface est inversement proportionnelle à la quantité de biosurfactant, des concentrations élevées de ce dernier abaissent la tension de surface jusqu'à une valeur minimale et stable, appelée CMC. Au-delà de la CMC, les molécules de biosurfactant s'associent en solutions aqueuses pour former des micelles à l'intérieur desquelles vont pouvoir se solubiliser une grande variété de composés insolubles dans l'eau (figure 2).

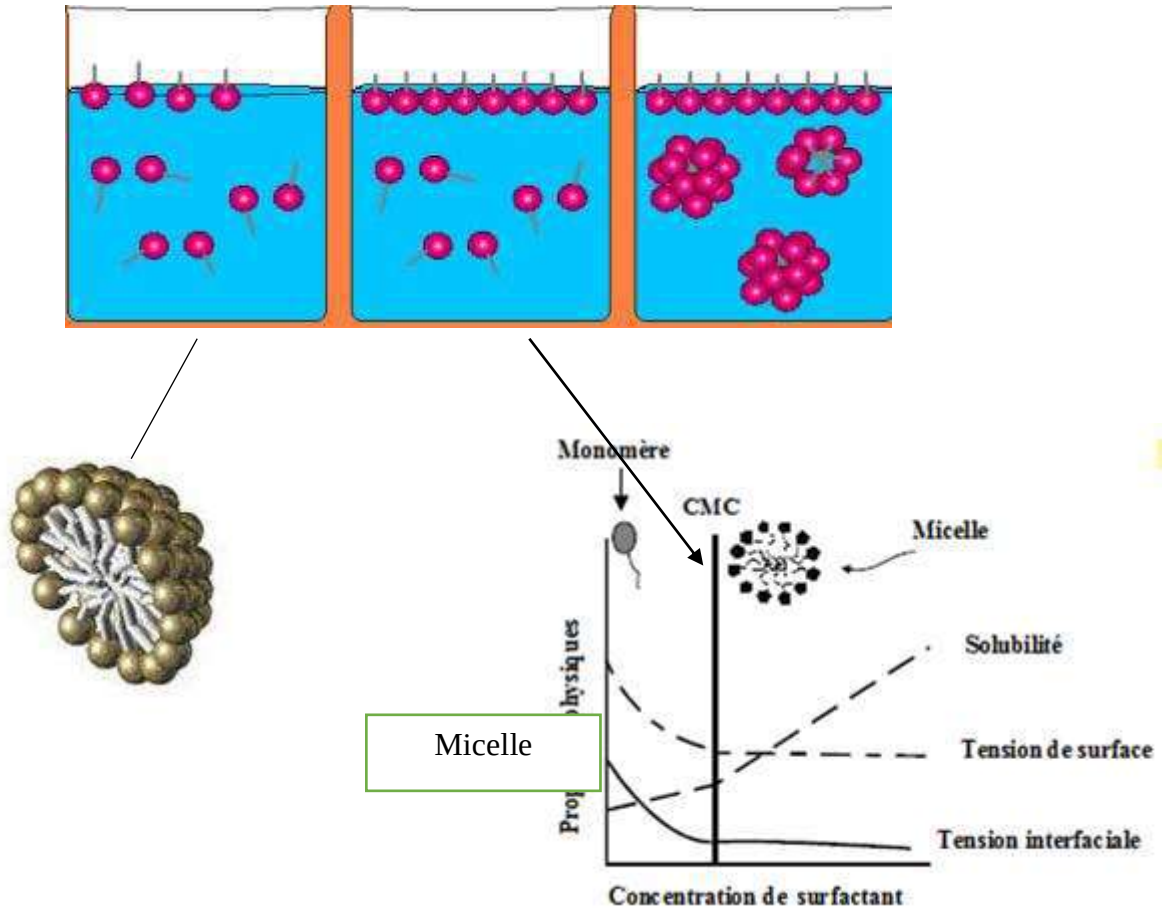


Figure 2 : Formation des micelles dans une solution de surfactant

En 2001, la production mondiale de surfactants chimique se chiffre à plus de 11 millions de tonnes par année. La plupart des surfactants commercialement disponibles sont d'origine chimique et sont des produits dérivés du pétrole. Ils présentent un risque pour l'environnement, car ils sont généralement toxiques et non biodégradables (Vipulanandan et Ren, 2000). C'est pourquoi, depuis plusieurs années et grâce à l'essor de la biotechnologie, les scientifiques se sont intéressés à des surfactants produits par des organismes vivants : les tensioactifs biologiques ou biosurfactants.

I.1.3 Propriétés pratiques des tensioactifs :

- **Le mouillage** : En diminuant la tension superficielle solide-liquide, les tensioactifs permettent un plus grand étalement du liquide. Ce pouvoir mouillant participe à la mise en suspension de particules solides dans un liquide dans lequel elles sont insolubles
- **Le moussage** : La formation de mousse, dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence de tensioactif qui est adsorbé aux deux interfaces eau/air formant une double couche.
- **La dispersion** : Les tensioactifs permettent de fixer les particules hydrophobes contenues dans une solution hydrophile (eau), ce qui permet de créer une dispersion, c'est-à-dire une solution aqueuse contenant des particules en suspension.
- **L'émulsion** : Un tensioactif facilite la formation d'une émulsion entre deux liquides non miscibles (par exemple de l'eau et de l'huile).
- **La solubilisation** : Les tensioactifs ont la propriété de dissoudre les liquides organiques insolubles (hydrocarbures) dans l'eau.

I.2 Biosurfactants :

Les biosurfactants (ou surfactants biologiques) sont produits par des microorganismes très variés : Champignons, levures et en particulier des bactéries. Leur structure dépend du type de microorganisme, de la nature de substrat et des conditions de production (Parra *et al*. 1989;Healy *et al*. 1996 ; Desai et Banat, 1997 ; Pacwa-Płociniczak*et al*. 2011).

Généralement, le groupement hydrophile (soluble dans l'eau) est constitué par une variété de groupements fonctionnels d'acides aminés, protéines, peptides cycliques, acides carboxyliques, polysaccharides et (mono ou di) alcool gras ; et le groupement hydrophobe non polaire (soluble dans l'huile) est une chaine hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée (C_8 à C_{22} : linéaire ou ramifié), un acide gras à longue chaîne, hydroxy-acide gras ou α-alkyl-β-hydroxy-acide gras (Parra et al., 1981; Healy et al., 1996;Pacwa-Płociniczak*et al*., 2011).

I.2.1 Classification des biosurfactants :

Les biosurfactants sont classés selon leur composition chimique, poids moléculaire, propriétés physico-chimiques, mode d'action et origine microbienne.

a) Selon le poids moléculaire :(Rosenberg et Ron, 1999)

Faible poids moléculaire : ils sont efficaces pour diminuer la surface et la tension interfaciale comme les glycolipides, les phospholipides et les lipopeptides.

Haut poids moléculaire ou polymères : connus bioemulsifiants qui sont plus efficace à stabiliser le complexe huile-eau émulsion sans réduction importante de la tension de surface. Exemple : les polysaccharides, les lipopolysaccharides ou les lipoprotéines

b) Selon la nature biochimique :

Universellement, un biosurfactant typique est soit anionique ou neutre, il se compose de tête hydrophile (principalement des acides aminés, peptide ou phosphate cyclique, hydrate de carbone comme mono / disaccharides, polysaccharides) et une queue hydrophobe (essentiellement des acides gras insaturés, saturés, linéaires, ramifiés ou hydroxylés) . (Healy, 1996).

Pour cela on distingue cinq grandes classes de biosurfactants : Les glycolipides, les lipopeptides, les phospholipides, les liposaccharides et les lipides neutres. (Healy, 1996).

Les glycolipides : sont constitués d'hydrates de carbone en combinaison avec une longue chaine d'acides aliphatiques ou d'acide hydroxyaliphatiques (Healy, 1996). Les glycolipides les plus étudiés sont les rhamnolipides, les tréhalolipides et les sophorolipides.

Les lipopeptides : sont composés d'un lipide attaché à une chaine polypeptide.

Les phospholipides: sont formés de groupements alcool, phosphate et de chaine lipidique. (Healy et Bognolo Healy, 1996) indiquent qu'ils sont présents dans tous les microorganismes.

Les lipopolysaccharides: ou polymériques sont constitués d'une ou plusieurs unités saccharides et d'acides gras. Ce sont les biosurfactants possédant la masse molaire la plus élevée.

Les acides gras et lipides neutres: Sont d'origine végétale, animale ou microbienne. Du fait de leur forte production et de leurs propriétés tensioactives importantes, les biosurfactants les plus communs et les plus étudiés sont les glycolipides et les phospholipides (Falatko et Novak, 1992 ; Desai et Banat, 1997).

I.2.2 Microorganismes producteurs de biosurfactants :

Les biosurfactants sont principalement produits par des microorganismes se développant de manière aérobie. Ces organismes sont en général des levures, des champignons ou des bactéries. Les plantes, les animaux ou l'homme sont également capables d'en produire (Mulligan *et al*. 2001;Christofi et Ivshina, 2002). Quelques biosurfactants issus de différents microorganismes sont rassemblés dans le tableau 1. Les bactéries utilisées pour produire les biosurfactants sont en général issues de sols contaminés par des molécules hydrophobes comme les hydrocarbures. Elles sont donc isolées de leur milieu naturel pour être ensuite cultivées en laboratoire. Ceci permet de faire des tests pour choisir la meilleure source de carbone et d'optimiser les milieux de culture afin d'obtenir un taux de production maximum. Dans tous les cas, le biosurfactant obtenu est un mélange de plusieurs molécules. Par exemple, dans le cas du biosurfactant produit par une souche de *Pseudomonas aeruginosa* UG2, on obtient un mélange de quatre rhamnolipides (Van Dyke *et al.* 1993). Abalos *et al.* (2001) indiquent que sept homologues de rhamnolipides ont été identifiés dans des cultures de *Pseudomonas aeruginosa* AT10.

Tableau 1 : principaux types de surfactants biologiques (Banat *et al*. 2000 modifie)

Microorganismes	Types de bio surfactant	Références
***Arthrobacter*sp. RAG-1**	Hétéropolysaccharides	Rosenberg *et al.*(1979)
***Arthrobacter*sp. MIS38**	Peptidolipides	Morikawa*et al.* (1993)
***Arthrobacter*sp.**	Lipides de tréhalose, Lipides de saccharose	Mulligan et *al*. (2001)
Bacillus licheniformis	Peptidolipides	Yakimov*et al*. (1995)
Bacillus subrilis	Surfactines	Amani et al., (2010)
Bacillus sp. AB-2	Rhamnolipides	Banat, (1993)
Bacillus velezensis	Peptidolipides	Ruiz *et al*. (2005)
Candida sphaerica	Glycolipides	Sobrinho*et al*. (2008)
Aspergillus ustus	Glycolipoproteine	Seghal-kiran*et al*. (2009)
Candida bombicole	Sophorolipides	Shin *et al*. (2010)
Corynebacteriuminsidiosum	Glycopeptide	Ries et Strobel, (1972)
***Halamonas*sp. ANT-3b**	Glycolipide	Pepi*et al*. (2004)
***Pseudomonas aeruginosa*CPCL**	Rhamnolipide	Arutchelvi et Doble (2010)
***Pseudomonas fuorescens*SH10-3B**	Viscosin (Peptidolipide)	Laycock*et al*. (1991)
***Rhodococcus*sp. ST5**	Glycolipide	Abu-Ruwaida*et al*. (1991)
***Rhodococcus*sp. 33**	Polysaccharide	Urai*et al*. (2006)
***Rhodococcus*sp. TA6**	Lipides, Glycolipide	Shavandi*et al*. (2011)
Halomonaseurihalina	Exopolysaccharides	Calvo *et al*. (2002)
***Staphylococcus* sp. 1E**	Lipopeptide	Eddouaouda*et al.* (2012)
Brevibacteriumaureum	Lipopeptide	Seghal Kiran *et al*. (2011)
***Brevibacterium*sp. 7G**	Glycolipide	Ferhat *et al.* (2011)
Nocaridiopsislucutensis	Glycolipide	Seghal-Kiran *et al*. (2010)

I.2.3 Production des biosurfactants :

Les microorganismes producteurs de biosurfactants se développent de manière aérobie dans un milieu aqueux contenant une ou plusieurs sources de carbone comme des hydrates de carbone, des huiles ou des hydrocarbures (Bognolo, 1999 ; Mulligan *et al.* 2001). La structure et les caractéristiques d'un biosurfactant dépendent des conditions de croissance, de la source de carbone utilisée et du type de microorganisme.

On obtient souvent un bon rendement avec un substrat insoluble. Le principal rôle physiologique du tensioactif est de permettre aux microorganismes de se développer sur des substrats insolubles en réduisant la tension interfaciale entre l'eau et le substrat, rendant ce dernier plus facilement accessible (Fiechtre, 1992 ; Mata-Sandoval *et al*. 2000)

Les diverses applications de biosurfactants nécessitent une méthode facile, rapide et fiable pour découvrir les bactéries productrices de biosurfactants. Les techniques utilisées pour évaluer la production du biosurfactant sont : le test de déplacement d'huile, l'activité hémolytique et la tension de surface et l'indice d'émulsification $\mathbf{E_{24}}$(%)

- **Activité hémolytique :**

L'hémolyse sur gélose au sang a été largement utilisée pour le criblage de bactéries productrices des biosurfactants. Cette technique a été découverte par Bernheimer et Avigad (1970). Elle a été déjà utilisée pour quantifier les rhamnolipides (Johnson et Boese-Marrazo, 1980) et la surfactine (Moran *et al*. 2002). Actuellement, de nombreux chercheurs utilisent cette technique pour la sélection de nouveaux isolats producteurs de biosurfactants (Carrillo *et al*. 1996 ; Yonebayashi *et al*. 2000).

- **Tension de surface :**

Le phénomène de tension de surface peut être expliqué en termes d'énergie, c'est une mesure de l'énergie libre de surface par unité de surface nécessaire pour apporter une molécule au sein d'une phase à la surface. Augmenter la surface d'un liquide coûte de l'énergie, pour minimiser cette dernière, la plus part des liquides prennent la forme de la plus petite des surfaces. Car c'est la forme sphérique qui présente la surface la plus petite par rapport aux autres formes de volumes, en effet, la tension de surface est donnée par la relation :

$$\gamma = \mathbf{W}/\Delta\mathbf{A}$$

W : travail ou l'énergie qu'il faut fournir (à température et pression constantes) Pour accroître la surface du liquide d'une quantité.

Δ**A** : La tension de surface s'exprime en J/m2 ou mN/m).

Le criblage des microorganismes producteurs des biosurfactants repose sur la mesure de tension superficielle du milieu de croissance, un bon biosurfactant entraîne une réduction minimale de la tension superficielle.

- **Test de déplacement de pétrole :**

Cette technique est définie comme un test qualitatif de criblage des souches productrices des biosurfactants. Cette méthode est basée sur la caractéristique du biosurfactant à changer l'angle de contact à l'interface huile-eau. La pression de surface du biosurfactant est capable de déplacer l'huile. Les solutions contenant plusieurs biosurfactants sont incapables de former des gouttes stables et par la suite un étalement total est observé sur la surface huileuse, tandis que, les solutions dépourvues de biosurfactants vont conserver la forme déposée sur la surface huileuse. Cette méthode est facile à réaliser, simple, sensible et reproductible. Cependant, cette technique n'est pas corrélée à la réduction de la tension de surface pour confirmer sa fiabilité. (Kapadia et al.2013).

- **Activité émulsifiante :**

L'émulsification est pratiquement estimée par l'indice d'émulsification **E_{24}**, la méthodeest résumée dans la figure (II.2).

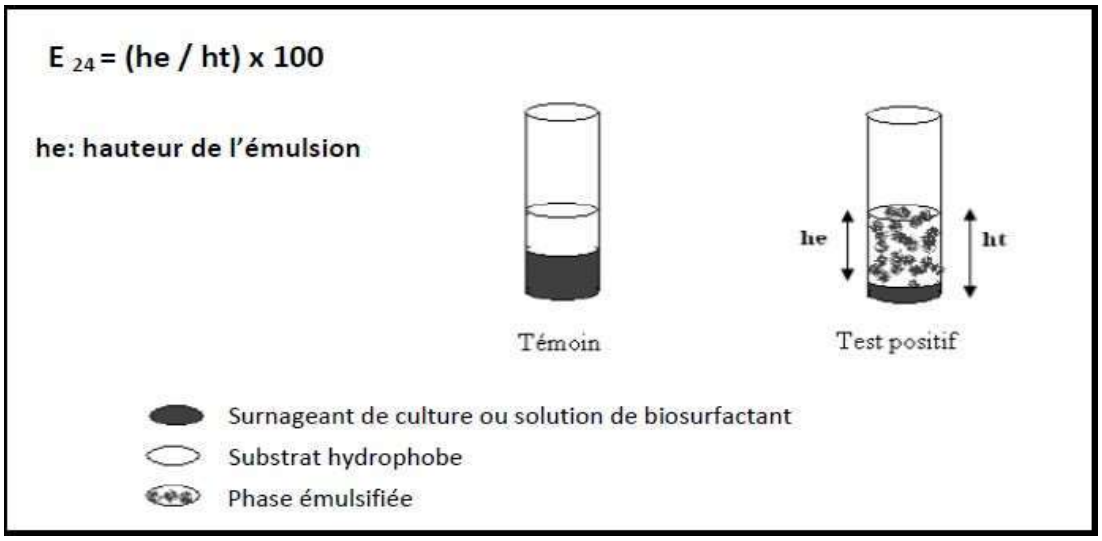


Figure 03 : Schéma récapitulatif du test d'émulsion (%)

I.2.4 Paramètres influençant la production des biosurfactants:

Le type et la quantité des biosurfactants produits varient avec la composition du milieu (source de carbone ou autres nutriments) et les conditions de culture (température, agitation, pH, etc.).

- **Influence de la source de carbone** :

La source de carbone est l'un des paramètres influençant la production des biosurfactants, soit par induction, soit par diminution de la quantité produite.

La revue bibliographique a montré que des sources de carbone solubles dans l'eau (glycérol, glucose, mannitol ou éthanol) sont utilisées pour produire des rhamnolipides : cependant les rendements semblent être inférieurs à ceux obtenus sur des substrats insolubles (Sobrinho H.B.S et al.2008) comme des n-alcanes ou de l'huile d'olive.

En effet, les bactéries ont la capacité de croître sur des substrats hydrophobes. Par exemple, une souche de Pseudomonas aeruginosa19SJ a produit des biosurfactants sur un substrat constitué de phénanthrène ou de naphtalène (Arutchelvi et al.2010).

- **Influence de la source d'azote :**

De nombreuses études ont montré que la synthèse de rhamnolipides se produisait lorsqu'il y avait un excès de carbone dans le milieu ou lorsque l'azote était en quantité limitée (Laamari M.R et al.2010). Pour avoir des rendements de production optimums, il est nécessaire d'avoir un rapport C/N optimum, et surtout que l'azote soit un facteur limitant pour favoriser la production de biosurfactants. Par exemple, Guerra-Santos et al. Ont obtenu une production maximale pour un rapport C/N variant de 16/1 à 18/1, alors qu'ils n'ont pas observé de production pour des rapports inférieurs à 11/1, où l'azote n'est pas limité.

- **Influence des éléments minéraux et des ions du milieu de culture :**

La limitation de la concentration des éléments minéraux et ions peut avoir aussi un effet sur la production des biosurfactants au niveau quantitatif et qualitatif. Ainsi on peut observer une augmentation de la production en rhamnolipides en limitant l'apport en fer, en phosphate (Urai, M. et al.1991), On note aussi une meilleure production de tréhalolipides si on limite l'apport en ions métalliques, en phosphate et en chlorure de sulfate.

L'addition du fer et du manganèse dans le milieu de culture stimule la production de biosurfactants chez Bacillus subtilis (Déziel, E et al.1996) et Rhodococcussp.

Il semblerait qu'une concentration limitant en ions magnésium, calcium, potassium sodium ou éléments traces induise une augmentation de la production (Abu-Ruwaida A et al.1991).

❖ **Effet du pH :**

Desai et Banat [44] indiquent que pour une souche de Pseudomonas aeruginosa, le pH du milieu de culture doit se situer entre 6,0 et 6,5. A des pH inférieurs ou supérieurs, la production de biosurfactants chute rapidement. D'autres souches comme Norcardiacorynbacteroides sont inaffectées par des pH variant de 6,5 à 8,0. (Mulligan C.N et al.2005) ont montré que suivant le pH, les rhamnolipides produits avaient une structure différente et s'organisaient différemment. Par exemple, à un pH de 5,5, la structure était de forme lamellaire alors qu'à des pH supérieurs, des vésicules étaient formées. Le pH du milieu joue un rôle important dans la production de sophorolipides (Lang S et al.1999).

❖ **Effet de la Salinité :**

La concentration en sels influence la production des biosurfactants, cependant, des concentrations supérieures à 10% n'affectent pas certains biosurfactants, bien qu'il soit observé une légère diminution sur les concentrations micellaires critiques (P. Parthipan.et al.2017)

❖ **Effet de la température :**

Les biosurfactants produits par des souches thermophiles résistent à des températures élevées; les propriétés physico-chimiques des biosurfactants, produits par Bacillus sp. A des températures supérieures à 40 °C, si bien que la tension de surface, la tension interfaciale et l'efficacité de l'émulsification restent stables après autoclavage à 120 °C pendant 15 min (Ruiz-Garcia et al.2005)

L'augmentation de la température provoque des altérations dans la composition des biosurfactants produits chez Arthrobacterparaffineus (Ruiz-Garcia et al.2005) et Pseudomonas sp DSM2874 (Mulligan C N et al.2000).

❖ **Vitesse d'agitation et de l'aération :**

Chez les levures, il semble que la production des biosurfactants augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation et de l'aération (Ruiz-Garcia et al.2005). Les milieux de culture sont agités lors de la production. Pour les bactéries, une augmentation de la vitesse d'agitation induit une augmentation des vitesses de cisaillement et donc un rendement moindre. L'effet inverse est observé lorsque les organismes producteurs sont des levures

(Laamari M.R. et al.2010). La disponibilité de l'oxygène peut également affecter la production à travers son effet sur l'activité cellulaire ou la croissance.

I.2.5 Propriétés des biosurfactants :

Les biosurfactants possèdent les mêmes propriétés tensioactives que leurs homologues chimiques, mais ils ont plusieurs avantages :

a) Caractéristiques techniques excellentes :

- Diminution de la tension interfaciale (≈0,1 dy/cm) ;
- Diminution de la tension de surface (≈27 dy/cm) ;
- Emulsifiants (50- 100%) ;
- Pouvoir moussant (mousse stable) ;
- CMC (concentration micellaire critique) (20- 200 mg/l) ;
- Pouvoir antibiotique ou fongicide.

b) Stabilité thermique et chimique :

Plus stables que les tensio-actifs chimiques : pH (2-10), salinité (5- 20%) et température (4-100 °C).

c) Caractéristiques écologiques :

- Biodégradables et non toxiques ;
- Temps de stockage long ;
- Production à partir des déchets industriels (effluents des huileries, graisse animale, lactosérum, déchets riches en amidon,) en diminuant leur effet polluant et conduisant à une réduction du coût de production.

I.2.6 Applications de biosurfactants:

Les biosurfactants sont reconnus pour être non toxiques, biodégradables et peuvent être utilisés dans des conditions extrêmes (Desai et Banat, 1997 ; Banat, 2000). C’est pourquoi ils sont utilisés dans de nombreux domaines (tableau2).

Tableau 2 : Différents domaines d'applications de biosurfactants (d'après Banat, 2000).

Fonction	Champ d'application
Emulsifiant et dispersant	Cosmétiques, peintures, produit alimentaire.
Solubilisant et micro-émulsions	Pharmaceutique, articles de toilette.
Agent mouillant et pénétrant	Pharmaceutique, industrietextile, peinture.
Détergent	Nettoyantsménagers, produits de l'agriculture.
Agent moussant	Cosmétiques, articles de toilette, flottation de minerais.
Agent épaississant	Peintures.
Agent séquestrant des métaux aide à la croissance bactérienne	Minerais, traitement d'huiles usagées pour boues de STEP, fermentation.
Dé-émulsifiant	Traitement de déchets.
Agent réducteur de viscosité	Transport par pipeline
Dispersant	Séparation des mélanges goudron /pétrole ou goudron/eau.
Récupération de ressources	Récupération assistée de pétrole.

Cependant, leurs couts de production demeurent encore assez élevés et freinent leur utilisation. Les substrats de croissance pour les microorganismes producteurs de biosurfactants sont peu couteux mais le faible taux de production et les procédures de purification font que leurs couts peuvent être parfois supérieurs à ceux des tensioactifs chimiques (Van dyke *et al*. 1991 ; Fiechter, 1992).

I.3 Application des tensioactifs pour le traitement des eaux chaudières :

L'utilisation d'agents chimiques anti-moussage et anti-primage, mélanges d'agents tensio-actifs, élimine la mousse, empêche le transfert de fines particules dans la vapeur, et peut être très efficace en empêchant le primage dû aux hautes concentrations d'impuretés dans l'eau de chaudière ‹**C'est ce que nous allons discuter dans notre sujet.**

Chapitre II :

L’eau des chaudieres

II.1 Introduction :

La chaudière reçoit l'eau d'alimentation, qui se compose de diverses proportions d'eau condensée récupérée (*eau de retour = return*) et d'eau douce, qui a été purifiée à degrés variables (*eau d'appoint = make-up water*). L'eau d'appoint est généralement de l'eau naturelle à l'état brut, ou traitée par certains procédés. La composition de l'eau d'alimentation dépend ainsi de la qualité de l'eau d'appoint et la quantité de condensat qui retourne dans la chaudière. La vapeur (*steam*), qui s'échappe de la chaudière, contient fréquemment des gouttelettes liquides et des gaz. L'eau restante sous forme liquide au bas de la chaudière ramasse toutes les matières organiques étrangères provenant de l'eau convertie en vapeur. Les impuretés doivent être purgées par des rejets d'une partie de l'eau par les drains. Le pourcentage permis de vidange pour une usine est limité par les couts de fonctionnement et les investissements initiaux. La tendance est de réduire ce pourcentage (degrémont et al, 1991)

Les principaux inconvénients causés par l'eau des chaudières sont:

- Entartrage;
- Moussage et primage;
- Corrosion.

II.2 Problèmes causés par l'eau :

II.2.1 La corrosion :

Elle est causée en raison de l'aération permanente de l'eau ainsi saturée en oxygène, de la qualité de l'eau disponible et des micro-organismes. (Degrémont et al, 1991)

La corrosion est le retour d'un métal à sa forme de minerai. Le fer, par exemple, retourne sous forme d'oxyde de fer sous l'effet de la corrosion. Cependant, le procédé de corrosion est une réaction électrochimique complexe et prend diverses formes.

La corrosion peut produire une attaque générale sur une large surface ou peut résulter en une attaque très localisée. La corrosion est un problème pertinent causée par l'eau dans les chaudières. La corrosion peut avoir énormément d'origine et la nature différentes dû à l'action de l'oxygène dissous, elle peut résulter d'hétérogénéités à la surface du métal ou au fer directement attaque par l'eau. (Degrémont et al, 1991)

❖ **Types de corrosion :**

- Corrosion uniforme : se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon expose au milieu.
- Corrosion caverneuse : due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant une pile électrochimique.
- Corrosion par piqûres : produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.
- Corrosion sélective : oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- Corrosion bactérienne : cette forme de l'attaque se reconnait à certaines caractéristiques, selon que les micro-organismes agissent directement sur le procédé de corrosion ou qu'ils participent indirectement, par leur métabolisme, à la détérioration (L.GERMAIN et al. 1976).

II.2.2 L'entartrage :

L'entartrage résulte de la précipitation cristalline directement sur les surfaces métalliques avec formation d'incrustations adhérentes ce qu'on appelle le tartre (F.ELLIS et al.1954)

Les principaux paramètres contrôlant la précipitation de ces tartres sont généralement la température, dont l'élévation diminue la solubilité des sels concernés, ainsi la concentration en ions. Ce phénomène concerne les sels dissous dans l'eau principalement :

- Carbonate de calcium ;
- Hydroxyde de magnésium ;
- Sulfate de calcium.

La déposition des couches de tartres sur la surface du métal diminue le coefficient du transfert de chaleur et peut conduire à l'éclatement des tubes sous l'effet du point chaud (F.MORAN, 2002).

❖ **L'encrassement biologique :**

Les algues, les champignons et les bactéries filamenteuses ont la propriété de piéger toutes les matières minérales en suspension dans l'eau recirculé et de former ainsi des magmas gélatineux très volumineux qui adhérent aux surfaces et entraînent ainsi une perte de transfert de chaleur et une diminution du débit d'eau. Car un circuit de refroidissement constitue un milieu privilégié pour le développement des organismes vivants. On y trouve air,

chaleur et lumière, qui peuvent générer dans des conditions favorables pour leur développement. (Z.BOUZELIFA et al.2005)

Afin d'éviter tous ces problèmes, il est nécessaire de conditionner les eaux destinées à l'utilisation avec des additifs chimiques spécifiques, généralement par des pompes doseuse dans les circuits.

Tout métal a une tendance à revenir à son état où se trouve dans la nature sous forme d'oxyde, sulfates, carbonates, etc. Les réactions anodiques et cathodiques se déroulent principalement en présence d'oxygène qui influe directement sur la vitesse de corrosion.

Le pH est aussi un facteur déterminant, il entre dans le calcul de l'indice de RYZNAR (IR) qui reste la meilleure approche pour déterminer le caractère d'une eau. Cet indice est très utilisé dans les études de conditionnement sur les eaux bicarbonatées calciques.

II.2.3. Moussage et primage :

a) Moussage :

Le moussage sont les bulles ou la mousse qui sont créés à la surface de l'eau des chaudières et sortent avec la vapeur, et sont causées par la forte concentration en solide dans l'eau des chaudières. Cependant, on ne croit généralement que les surfaces spécifiques telles que les semences alcalines, les huiles ; les corps gras, les graisses, certains types de matière organique et les solides suspendus sont particulièrement favorables à la formation de moussage. En théorie, les solides en suspension se rassemblent sur un film à la surface entourant la bulle de vapeur et la rendent plus dure. Ainsi, la bulle de vapeur résiste à la cassure et s'accumule en mousse. Plus les particules sont fines, meilleur est leur accumulation en bulle (L.GERMAN et al.1976)

b) Primage :

Le primage est le transfert de grandes quantités en gouttelettes d'eau dans la vapeur, qui baisse le rendement énergétique de la vapeur et entraine des dépôts des cristaux de sels sur les surchauffeurs et dans les turbines. Le primage peut être causé par une mauvaise construction de la chaudière, des régimes excessifs, ou des fluctuations soudaines en demande de vapeur. Le primage est parfois aggravé par les impuretés dans l'eau des chaudières (F.ELLIS et al.1954)

II.3 Quelques contaminants de l'eau :

On cite quelque est contaminants de l'eau d'alimentation des chaudières, leurs effets et les traitements possibles :

- la température, elle provoque, notamment quand elle s'élève une meilleure diffusion permet un meilleur contact avec l'oxygène.
- Dioxyde de carbone, élément corrosif, forme l'acide carbonique en condensat, s'élimine par désaération.
- Oxygène ; il favorise la corrosion notamment par piqures des tubes de la chaudière. pour éliminer ce gaz on utilise la désaération ou le traitement chimique (par exemple le sulfite de sodium, l'hydrazine).
- Dureté ; elle forme un dépôt de calcaire dans la chaudière, empêche le transfert thermique, et diminue l'efficacité thermique. L'élimination se fait par adoucissement en plus d'un traitement interne dans la chaudière.
- Chlorures ; ils provoquent le primage ; des dépôts de sels dans les surchauffeurs… on applique la d'ionisation pour éliminer les chlorures.
- Le cuivre ; il peut provoquer des corrosions dangereuses. Il est souvent apporté par des condensats mal conditionnés qui ont été en contact avec des appareils de cuivre ou alliage cuivreux. Il arrive dans la chaudière en état d'oxyde de cuivre plus o moins soluble et est réduit à l'état métal, donc insoluble par le milieu réducteur qui règne dans l'eau de chaudière. Il se dépose sur les tubes ou il forme des couples galvaniques très dangereux étant donné leur forte localisation (F.MORAN.2002).

II.4 Lutte contre les problèmes causés par l'eau

La corrosion démographique dans le monde s'accompagne d'une augmentation de la demande d'eau potable. L'industrie est un utilisateur de premier plan. Les qualités nécessaires dans l'industrie sont variées et correspondant à des emplois de valeur ajoutée inégale. Si les petites et moyennes entreprises peuvent souvent se satisfaire d'eau potable ou d'un forage, la taille et la situation des grandes usines les conduisent à utiliser des sources moins coûteuses pouvant aller jusqu'à l'eau de mer.

En méditerranée, les besoins en eau conséquence dans le future accuse une croissance effective.

Pour couvrir ces demandes, l'industrie se tourne d'une manière générale, vers les eaux de surfaces moins coûteuses. Les utilisations de l'eau dans l'industrie sont extrêmement variées

et pour suites les conditions de qualité imposées à l'eau oscillent dans d'assez larges limites. Parmi les principales utilisations de l'eau, on cite le refroidissement, la desserte industrielle et commerciale, la production d'énergie et aussi l'alimentation des chaudières.

Dans les chaudières nous sommes obligés de se poser la question, quelles sont les caractéristiques de cette eau ?

L'eau alimentaire des chaudières peut contenir des impuretés concentrées à un seuil raisonnable, sans dépasser les limites de tolérance.

Il est stipulé que l'eau doit, autant que possible, être exempte de matières en suspension, avoir un résidu sec faible et une faible teneur en éléments tels que l'oxygène dissous, le fer, le cuivre, la silice….

a) Protection contre la corrosion :

Les méthodes de lutte contre la corrosion, les plus utilisées sont :

- La protection active : protection cathodique et anodique ;
- L'emploi d'inhibiteur de corrosion ;
- La protection passive par revêtement ;
- La protection par modification du milieu.

b) Protection contre l'entartrage :

- Les solutions les couramment appliqués sont :
- Décarbonatations à la chaux ;
- Décarbonatations sur les résines carboxyliques ;
- Injection des acides (lessivage) ;
- Séquestration par poly-phosphate ;
- Adoucissement sur résines échangeuses d'ions.

c) Protection contre le moussage et le primage :

La mesure la plus courante pour empêcher le moussage et le primage est de maintenir la concentration en solides dans l'eau de chaudières à des niveaux raisonnablement faibles. En évitant de hautes teneurs dans l'eau, des charges excessives dans les chaudières et les changements soudains de charge on aide aussi à éviter ces problèmes (L.GERMAN et al.1976).

Très souvent, les condensats contaminés retournent dans les systèmes de chaudières entrainant des problèmes de transfert. Dans ce cas, le condensat devrait être temporairement rejeté jusqu'à la source de contamination soit trouvée et éliminée. L'utilisation d'agents chimiques anti-moussage et anti-primage, mélanges d'agents tensio-actifs, élimine la mousse, empêche le transfert de fines particules dans la vapeur, et peut être très efficace en empêchant le primage dû aux hautes concentrations d'impuretés dans l'eau de chaudière.

Les chaudières sont exigent pour leur l'eau d'approvisionnement. Comme de la vapeur est, produite la concentration en sels dissous augmente et forme des dépôts à l'intérieur de la chaudière. Ceci conduit à des faibles transferts de chaleur et réduit l'efficacité de celle-ci. Les gaz dissouts tel que l'oxygène et le dioxyde de carbone réagiront avec les métaux dans les systèmes de chaudière et entraineront une corrosion.

II.5. Paramètres à suivre :

Pour identifier la qualité d'eau, il est indispensable de connaître certains paramètres utilisés pour l'analyse de l'eau, et donc la caractériser. Les paramètres les plus courants sont :

II.5.1. Titre hydrotimétrique (TH) :

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Dans la plupart des cas la dureté est surtout due aux ions calcium et magnésium auxquels s'ajoutent quelquefois les ions fer, aluminium, manganèse, strontium.

La dureté est encore appelée dureté calcique et magnésienne ou consommation de savon. Elle s'exprime en milliéquivalents de concentration en CaCO3. Elle est aussi très souvent donnée en degrés français.

Le titre hydrotimétrique indique la teneur globale en ions alcalino-terreux présents dans l'eau (Z.BOUZELIFA et al.2005); on distingue :

La totalité des sels de calcium et de magnésium ; désignée par TH totale Où

TH= TH Ca++ + TH Mg++

La totalité des sels de calcium ; désignée par TH calcique ;

La totalité des sels de magnésium ; désignée par TH magnésium ;

La dureté carbonaté correspond aux carbonates et de bicarbonates de calcium susceptibles de précipiter par ébullition ; désignée par TH temporaire ;

La dureté non carbonatée correspond au sulfate et au chlorure de calcium, il est égal à la différence entre le TH et le TAC ; désignée par TH permanent (Z.BOUZELIFA et al.2005)

Le titre hydrotimétrique s'exprime en degré français (°F), qui correspond à la dureté d'une solution contenant 10mg /L de CaCO3 (Z.BOUZELIFA et al.2005).

II.5.2 Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC) :

À l'inverse de l'acidité, l'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Dans les eaux naturelles, l'alcalinité résulte le plus généralement à la présence d'hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes.

D'autres sels d'acides faibles peuvent aussi être dosés et interfèrent dans la mesure : acides humiques, phosphates, citrates, tartrates… La silice ionique peut aussi interférer notamment lorsque le pH est supérieur à 8,5.

On distingue comme pour la mesure de l'acidité, deux titres qui sont le titre alcalimétrique ou titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC). L'unité utilisée est le degré français (1°f = 10 mg. L-1 de CaCO3 = 0,2 mil- l'équivalent. L-1).

On trouve parfois des ouvrages qui mentionnent l'alcalinité exprimée en mg. L-1 de CaCO3. Dans les pays anglo-saxons l'alcalinité (notée Alk) est exprimée en mg. L-1 de CaCO3.

Le TA et le TAC étant mesurés successivement sur un même échantillon, les deux méthodes de dosage seront présentées en même temps. Il convient tout d'abord de préciser les conditions et la signification de ces mesures.

Ces deux valeurs permettent de connaître les concentrations en bicarbonates, carbonates et éventuellement en hydroxydes contenus dans l'eau.

Le TA permet de déterminer la teneur en hydroxydes et seulement la moitié de celle du carbonate dont les sels fixent le pH au-dessus de 8,3.

$$\mathbf{TA = [OH^-] + \tfrac{1}{2}\,[CO_3^{--}]}$$

Le TAC permet de déterminer la teneur en hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes dont les sels fixent le pH au-dessus de 4,3.

$$\mathbf{TAC = [HCO_3^-] + [CO_3^{--}] + [OH^-]}$$

II.5.3 Le total des solides dissous (TDS) :

Le TDS signifie le total des solides dissous et représente la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Il est composé de sels inorganique tels que (calcium, Magnésium, potassium et sodium) et des carbonates (nitrates, bicarbonates, chlorures et sulfates) ainsi que quelques matières organiques. Des sources d'eaux minérales contiennent de l'eau avec un taux élevé de solides dissous parce qu'elles ont coulé au travers des régions où les roches contiennent beaucoup de sel.

L'eau dans les prairies contient beaucoup de solide dissous dus aux fortes quantités de calcium et magnésium dans le sol. Ces minéraux peuvent aussi provenir d'activités humaines. Les eaux de ruissellements agricoles et urbains peuvent provoquer un surplus de minéraux dans les sources d'eaux comme les bassins d'eaux usées, eaux industrielles et le sel qui est utilisé pour dégivrer les routes.

Les substances minérales dissoutes dans les eaux naturelles pratiquement toutes plus ou moins ionisées. La salinité totale d'une eau est par définition égale à la somme des cations et des anions contenus dans cette eau (R.DJEBABLIA et al.2008).

II.5.4 Turbidité :

La turbidité est le caractère trouble de l'eau .Elle est due à la présence des matières en suspension finement divisées : argiles, limons grains de silice, matières organiques, etc. l'appréciation de l'abondance de ces matières mesure son degrés de turbidité. Celui- ci sera d'autant plus faible que le traitement de l'eau aura été plus efficace. La variabilité de la turbidité dépend des facteurs locaux et des conditions spécifiques :

- L'état des sols avant les chutes de pluies et le degré de cohésion des particules.
- -La fréquence et l'intensité des pluies.
- -L'arrivée d'une grande quantité de boue liée au rôle du ruissellement de surface et celle ramenée par les Oueds affluents et les effondrements locaux des berges en périodes de hautes- eaux ce qui augmente la turbidité des eaux.

Les mesures de turbidité ont donc un grand intérêt dans le contrôle de l'épuration des eaux brutes.

De toute façon, les échantillons doivent être agités vigoureusement avant la mesure. En raison des caractéristiques propres aux matières en suspension, telles que taille, forme, indice de réfraction, couleur, etc., les difficultés de comparaison sont évidentes. Il en est de même si

l'on veut rapprocher les mesures de turbidité des mesures de matières en suspension (B.LEGUBE et al.2009) (J.RODIER et al.2009).

II.5.5 Le potentiel d'hydrogène (pH) :

C'est une échelle logarithmique qui varie de 0 à 14 qui traduit l'acidité ou la basicité d'une solution ; la neutralité étant à pH 7. Le pH est l'un des paramètres importants influençant la tendance entartrante ou agressive d'une eau naturelle : d'une manière générale, une baisse de pH favorise le caractère agressif et une élévation de pH favorise le caractère entartrant (Z.BOUZELIFA et al.2005) (J.RODIER et al.2009).

Le pH est relié à l'activité en protons par :

$$\mathbf{pH = - \log_{10} aH}$$

aH : activité en ions H + à l'équilibre, avec confusion généralement admise entre l'activité et la concentration, erreur qui peut être considérée comme négligeable en eau douce, mais qui devient significative en eau fortement minéralisée, saumâtre ou en eau de mer.

Les valeurs du pH peuvent être calculées dans des cas simples. Si on confond activité et concentration, la valeur approchée du pH d'une solution d'acide fort ou de base forte (dits « totalement dissociés ») est directement relié à la concentration de l'acide ou de la base :

$$\mathbf{pH = - \log_{10} [acide\ fort]\ ou\ pH = 14 + \log_{10} [base\ forte]}$$

Pour un monoacide faible, dont l'équilibre acide/base, défini par une constante d'équilibre ou constante d'acidité Ka, est le suivant HB ↔ B + H + avec Ka = aH. aB/aHB, l'expression du pH est :

$$\mathbf{pH = pKa + \log aB/aHB}$$

En confondant activité et concentration et avec quelques approximations, la valeur du pH dans ce cas peut être reliée à la concentration en acide faible :

$$\mathbf{pH = ½\ pKa - ½ \log_{10} [acide\ faible]}$$

Pour une base faible, la même approche conduit à :

$$\mathbf{pH = 7 + ½\ pKa + ½ \log_{10} [base\ faible]}$$

La valeur du pH a une importance primordiale sur de nombreuses étapes de traitement, comme la coagulation/floculation, la rétention des métaux sur les filtres, la désinfection, les

traitements de finition (mise à l'équilibre, décarbonatation, adsorption, ozonation, nano filtration) et la plupart des traitements spécifiques (nitrification, dénitrification, défrisassions, démagnétisation, élimination de nombreux métaux et métalloïdes).

II.5.6 La conductivité :

La conductivité est la mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique. Elle varie en fonction de la présence d'ions, de leur concentration, de leur mobilité et de la température de l'échantillon. Elle est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduit peu. Par conséquent, dans le cas des eaux usées fortement chargées en matière organique, la conductivité ne donnera pas forcément une idée immédiate de la charge du milieu. Dans les autres cas, elle permet d'évaluer rapidement le degré de minéralisation de l'eau et d'estimer le volume d'échantillon nécessaire pour certaines déterminations chimiques.

La mesure de la conductivité électrique est l'une des plus simples. Elle repose sur la capacité de la solution à transmettre le courant entre deux électrodes. Cette capacité dépend de la concentration en molécules chargées de la solution. Elle est importante pour le contrôle de la qualité des eaux résiduaires. Valeur inverse de la résistivité, paramètre très largement utilisé en hydrogéologie, la conductivité est en fonction de la concentration en espèces ionisés, principalement la matière minérale.

Ce paramètre doit impérativement être mesuré sur le terrain. La procédure est facile et permet d'obtenir une information très utile pour caractériser l'eau.

Elle est en relation directe avec la salinité totale de l'eau. Elle augmente si la salinité totale de l'eau est élevée, donc augmente le courant de corrosion pour un potentiel donné (R.DJEBABLIA et al.2008).

La conductivité électrique d'une eau (γ) est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm2 de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm. Elle est l'inverse de la résistivité électrique (ρ) (J.RODIER et al.2009).

$$\gamma = 1/\rho = (1/R).\ (L/S)$$

γ : conductivité (en Ω-1.m-1 ou S. m-1). **R** : résistance (en Ω). **ρ** : résistivité (en Ω. m).

L : distance entre les deux électrodes (en m). S : surface de chaque électrode (en m2).

II.5.7 Le fer :

Le fer se trouve dans l'eau sous différentes formes ; on peut théoriquement distinguer :

- Fer en suspension (à l'état ferrique, principalement) ;
- Fer dissous (fer à l'état ferrique solubilisé et fer à l'état ferreux) (S.KHARACHI et al.2004).

Afin de protéger la chaudière de ces contaminants, ils devraient être contrôlés ou éliminés, grâce à des **traitements internes ou externes**

II.6. traitements internes ou externes :

II.6.1 traitement externe

Est la réduction ou l'élimination des impuretés de l'eau hors de la chaudière. En générale, le traitement externe est utilisé quand la quantité de telles ou telles impuretés de l'eau d'alimentation est trop élevée pour être tolérée par le système de la chaudière en question.

II.6.2 Le traitement interne :

Est le traitement des impuretés à l'intérieur du système de la chaudière. Les réactions se produisent dans les lignes d'alimentation ou dans la chaudière. Ce traitement peut être utilisé seul ou avec un traitement externe. Son but est de réagir correctement à la dureté de l'eau d'alimentation, d'éliminer les boues, de réduire l'oxygène et d'empêcher le moussage de l'eau des chaudières.

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1 Introduction :

Notre travail est focalisé sur la production des biosurfactants en utilisant une souche bactérienne**: (*La Marinobacterhydrocarbonoclasticus)*** dans le but de faire un traitement de l'eau qui entre dans la chaudière pour lutter contre le moussage et le primage mais malheureusement on n'a pas pu le faire, par ce qu'il y a un risque d'endommager la chaudière et il y a pas de temps pour faire tout le protocole , c'est pour cela qu'on a fait le traitement de l'eau après la sortie de l'eau de chaudière.

❖ Objectif de l'étude :

Dans notre étude, notre objectif est de suivi la qualité de l'eau de chaudière. Pour y faire, on a suivi des paramètres et recueilli des informations de prestation analytique du laboratoire centrale du L'ADE à Médéa.

Généralement, les paramètres analysés peuvent être : physico-chimiques (pH, température, titre alcalimétrique simple TA, titre alcalimétrie complet TAC, titre hydrotimétrie ou dureté totale TH, etc.), de composition chimique (fer).

Dans notre étude, on a analysé, l'eau d'alimentation qui entre dans la chaudière et l'eau de chaudière avec le biosurfactant dont l'objectif est de finalement contrôler la qualité de l'eau de chaudière.

III.2 Matériels et méthodes :

III.2.1 Microorganismes utilisés :

Dans notre travail nous avons utilisé une souche connues pour faire la production de notre biosurfactant :

- **La souche : (*La Marinobacterhydrocarbonoclasticus) :***

La Marinobacterhydrocarbonoclasticus a été isolée d'un milieu marin contaminé par les hydrocarbures au niveau du port de Khmisti, c'est une bactérie gram-négative en forme de batonnet,qui n'est Pas capable de sporuler , extrêmement halotolérante ,elle peut pousser dans un environnement avec une concentration de Na cl de 0,08 à3,5M.les bactéries se développent habituellement et vivent dans un environnement à une température de 10 à 45 C° et un pH de 6 à9,5.



Figure 04 : aspect de la Marinobacter

III.2.2 : Production du biosurfactant :

a. Préparation de l'inoculum :

Dans un environnement stérile, et à partir d'une culture sur gélose nutritive on prélève Une surface d'environ 10 cm2de la meilleure souche productrice sélectionnée, au moyen d'un Fil à boucle stérilisé et on l'introduit dans un flacon de 250 ml contenant 100 ml de Bouillon nutritif préalablement autoclavé.

Ce milieu de culture appelé **LB (Luria Bertani)** est composé de :

- 10g de peptone,
- 5g d'extrait de levure
- 23g de NaCl

Dans un volume de 1000ml. Le pH de cette solution doit être égal à 7, alors en utilisant un pH-mètre et une solution de NaOH 1M on fait l'ajustement du PH à 7.

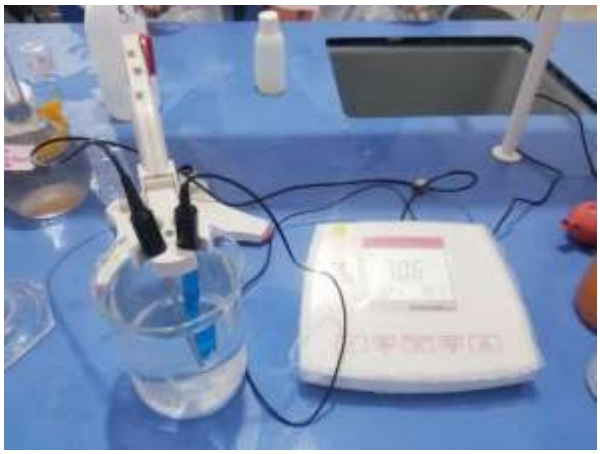


Figure 05 : pH-mètre

L'étape suivante est de faire la stérilisation ou autoclavage.

b.La préparation du milieu minéral MM :

Ce milieu est préparé selon le tableau suivant :

Composants	**Quantité en gramme**
Na Cl	23
NH_4Cl	0.4
K_2HPO_4	0.3
KH_2PO_4	0.3
$MgCl_2$	0.33
$CaCl_2$	0.05
HCl à 35%	6.7 ml

Tableau 03 : composition du milieu MM

- Après la pesé et sous agitation les composés sont introduits dans 1l d'eau distillée.

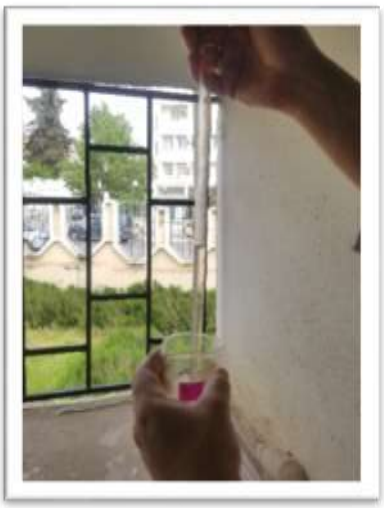


Figure 06 : HCl a 35% (6.7 ml)



Figure 07 : composition du milieu MM



Figure 08 : Agitation du milieu MM à l'aide d'un agitateur

- Ce milieu est supplémenté de 1 ml d'une solution des éléments traces métalliques ou des **oligo-éléments** préparé suivant le tableau suivant :

Composants	**Quantités en mg**
$FeCl_2$	1500
$CoCl_2$	190
$MnCl_2$	100
$ZnCl_2$	70
$H3BO_3$	6
$MaMoO_4$	36

Tableau 04 : composition de la solution des oligoéléments

- Le pH du milieu est ajusté à 7 avec une solution de soude caustique (NaOH 1M). Afin d'éviter la précipitation des sels après autoclavage.



Figure 09 : solution des oligoéléments

c- Milieu de production et conditions de culture

- La production de biosurfactant s'effectue dans des flacons de 200 ml contenant 100 ml de milieu MM (dont la composition est donnée dans le tableau précédant) Additionné de 1 % d'huile d'olive qui a été séparément sur filtre seringue de 0.45 µm comme seule source de carbone. Ce milieu est aussi préalablement stérilisé dans l'autoclave à une température de 120 c° pendant 20 minutes. Comme le montre la figure suivante.



Figure 10 : milieu de production



Figure 11 : stérilisateur

- Par la suite on ajoute 2% de l'inoculum bactérien au milieu MM prépare avant.



Figure 12 : introduction de l'inoculum au milieu MM

- Les cultures sont maintenues à 30C° sous une agitation de 150 tr /min.la production de biosurfactant a été suivie pendant 3jours. L'incubateur utilisé est donné sur la figure suivante.

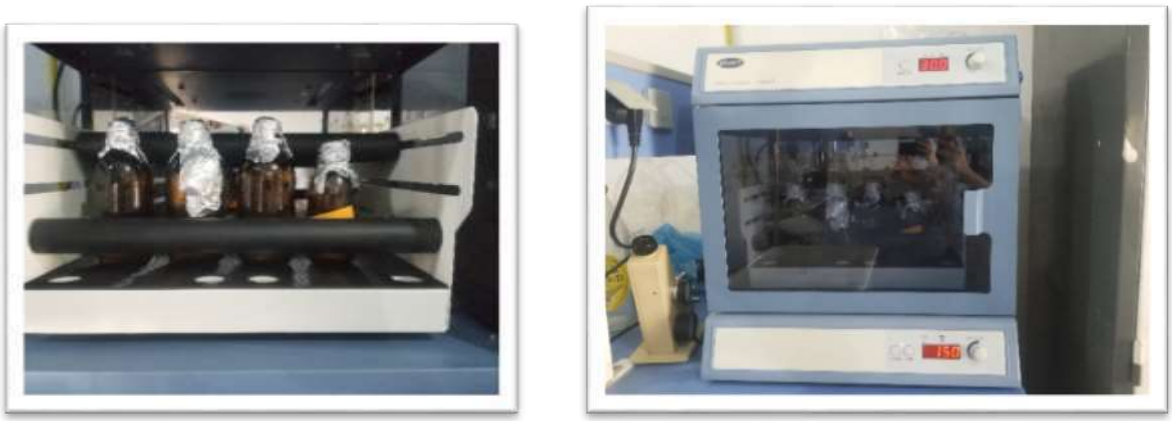


Figure 13 : incubateur agité

d- Evaluation de la production de biosurfactant :

La détection de biosurfactant a été évaluée par plusieurs techniques : tel que test de déplacement du pétrole par la mesure de diamètre de déplacement du pétrole (DDP), Mesure de la tension de surface (TS) et l'activité émulsifiante par l'indice d'émulsification (E24), Mesure de la densité optique.

Pratiquement, un volume bien déterminé de la culture bactérienne a été centrifugé à 3900 tr/min. le surnageant. Ainsi récupéré a été filtré sur papier filtre ordinaire (20µm de porosité).

e. Test de déplacement de pétrole :

Ce test est essentiellement basé sur la caractéristique du biosurfactant à changer l'angle de contact à l'interface huile-eau. La pression de surface du biosurfactant est capable de déplacer l'huile. Un volume de 20 µl du pétrole brut est déposé à la surface de 20 ml d'eau distillée contenue dans une boite de Pétri (90 mm de diamètre). Une fine couche d'huile se forme immédiatement. Par la suite, 10 µl de la solution de l'échantillon (surnageant filtré de la culture), sont déposés au centre délicatement, entraînant le déplacement d'huile et la formation d'un halo clair. Le diamètre ainsi formé est mesuré.

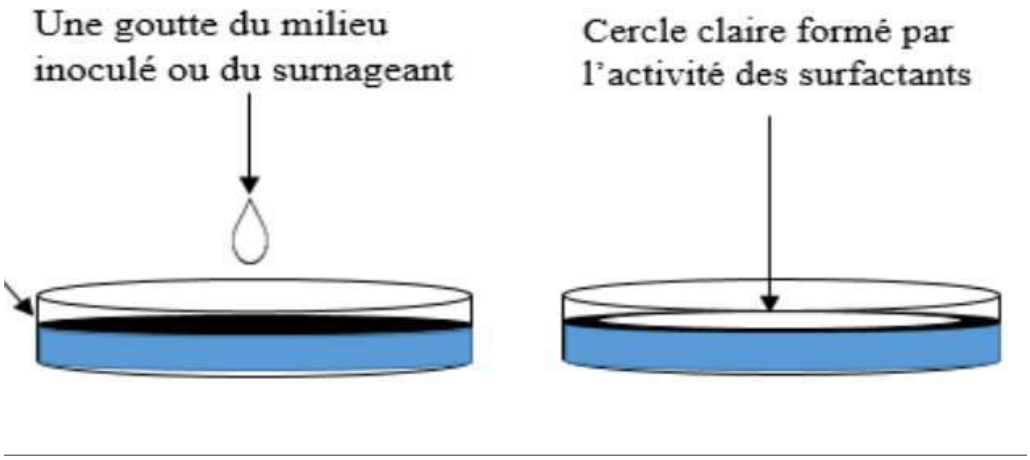


Figure 14 : test de déplacement du pétrole

f. Détermination de la densité optique :

. En utilisant un spectrophotomètre UV-visible nous avons mesuré la densité optique de une solution obtenue après filtration avant de faire l'extraction du biosurfactant.

La DO devrait etre mesurée chaque 24 heures pendant la période d'incubation (3jours), avec

Une longueur d'onde ƛ (nm)= 600nm .

g. Extraction et purification partielle du biosurfactant :

Après trois jours de culture et lorsque l'activité de biosurfactant est maximale dans le milieu (cela est vérifié par un examen rapide avec le test de déplacement de pétrole), le volume entier de la culture est éliminé de la biomasse par centrifugation à une vitesse de 3900tr/min pendant 30 min suivi par une filtration ordinaire. Le surnageant correspondant au biosurfactant brut est partiellement purifié selon le protocole suivant :

*Dans le premier protocole, nous avons tenté de précipiter le biosurfactant par acidification à pH 2 à l'aide d'une solution de HCL (6M), une conservation à froid a +4C° pendant une nuit et une centrifugation à vitesse maximale de 3900 tr/min.

*le deuxième protocole est l'extraction par l'acétone. Alors après une centrifugation à 6000 tr/min.



Figure 15 : centrifugation

- le liquide récupéré est filtré et précipité par l'acétone, 3 volume d'acétone sur 1 volume du surnagent sous agitation avec utilisation de la glace à 4C°.



Figure 16 : filtration de liquide récupéré



Figure 17 : l'ajoute de l'acétone

- Le mélange est refroidi pendant 24 heures en suivi par une centrifugation à 200 tr/min,



Figure 18 : aspect solide au bas du tube

h. Mesure de la densité optique de la solution filtrée :

En utilisant un spectrophotomètre UV-visible nous avons mesuré la densité optique de la solution obtenue après filtration avant de faire l'extraction du biosurfactant.

La DO devrait être mesuré chaque 24 heures pendant la période d'incubation, La longueur d'onde ƛ (nm)=600 nm.

- le solide a été séché dans l'étuve pendant 48 heures à 37 C°.



Figure 19 : Etuve

- la poudre est récupérée dans des tubes secs.

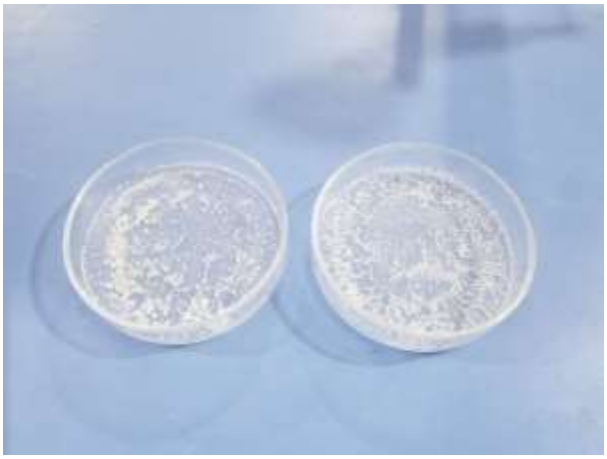




Figure 20 : le solide séché

- La quantité de la poudre obtenue : 1.9 g

i. Caractérisation structurale de biosurfactant :

- **<u>Analyse FTIR (Fourier Transformed Infra RedSpectroscopy)</u> :**

La spectroscopie d'absorption d'infrarouge permet de connaître la nature des différents groupements chimiques présents dans le biosurfactant donc de prédire leurs structures (figure 22).

- La bande d'absorption de 1004 cm^{-1} résulte des vibrations d'élongation des liaisons C–C de fonction alcane et intensité forte.
- La bande d'absorption de 538 cm^{-1} résulte des vibrations d'élongation des liaisons C– l dans une fonction d'Iodoalcane et de intensité forte.

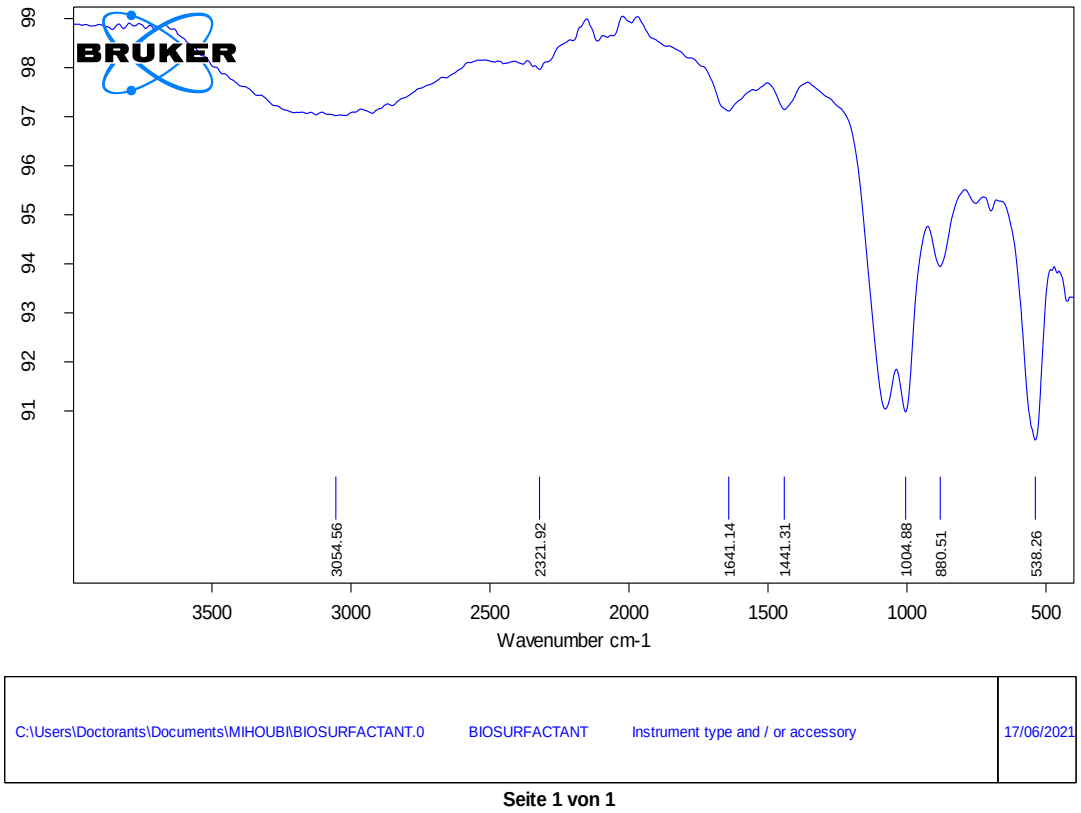


Figure 21 : La spectroscopie d'absorption d'infrarouge

La composition moléculaire de biosurfactant évaluée par FTIR a révélé la présence de plusieurs bandes provenant de la contribution des différents groupes fonctionnels appartenant à des lipides, des protéines et d'autres.

III.2.3 : caractéristiques physico-chimique de l'eau de chaudière :

Pour identifier la qualité d'eau, il est indispensable de connaître certains paramètres utilisés pour l'analyse de l'eau, et donc la caractériser. Les paramètres les plus courants sont :

Conductivité, température, salinité, TDS, pH, TH, TAC, turbidité, HCO3-, Ca2+, Mg, Fe.

a. Détermination de titre alcalimétrique complet (TAC) :

Pour connaitre la teneur d'une eau en carbonates (CO3 2-) on détermine l'alcalinité (TA) ; ce titre est exprimé en degré français (°F) ; et pour déterminer celle des ions bicarbonates (HCO3 -), on détermine l'alcalinité complète (TAC). L'alcalinité d'une eau est fortement liée à sa dureté et donc à son caractère corrosif et à sa capacité d'entartrage des équipements.

- **Mode opératoire :**

➢ Introduire **100 ml** de l'échantillon dans un bécher et noter le **pH**.

➢ Amener **100 ml** d'eau à analyser au **pH 4.3** en versant lentement l'acide chlorhydrique pour obtenir cette valeur à l'aide d'un dirimât

➢ Noter le volume V_1 lu au dosimat.



Figure 22 : montage pour détermination le TAC

- **Mesures et calcul du résultat :**

Le titre alcalimétrique complet (TAC), exprimés en mg/l par litre est donnés respectivement par les expressions :

TAC= (V_2*N*1000)*masse molaire des bicarbonates/V

Avec :

TAC= (HCO_3^-) mg/l =V_1 *61

V_2 : est le volume d'acide chlorhydrique en millilitres.

V : est le volume en millilitres, de la prise d'essai (100) ml.

N : est la normalité de la solution d'acide chlorhydrique= 0.01N.

b. Dosage du calcium méthode titrimétrique a L'EDTA :

- **Mode opératoire :**

- Prélever une prise d'essai de 50 ml de l'échantillon, ajouter 2 ml de la solution d'hydroxyde NaOH (2N) et une pincée d'indicateur (Murexide), la solution doit se colorer en Rose. Bien mélanger le tout.
- Titre avec la solution d'EDTA, en versant lentement.
- Le virage est atteint lorsque la couleur devient nettement violette.
- La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.



Figure 23 : les compositions pour faire le dosage du calcium



Figure 24 : Titrage avec la solution d'EDTA

- **Mesures et calcul du résultat :**

Le teneur en calcium, exprimée en mg/l, est donné par l'équation :

$Ca= \frac{C_1 \times V_1 \times A}{V_0}$ *Fc*1000*F

Ou :

C_1 : Concentration, exprimée en mole par litre, de la solution EDTA, soit 0,0.1.

V_0 : est le volume, en millilitres, de la prise d'essai, soit 50ml.

V_1 : est le volume, en millilitres, de la solution d'EDTA, utilisé pour le dosage.

A : est la masse atomique du calcium (40,08 g).

Fc : Facteur de correction du titre.

F : facteur de dilution.

c. Dosage de la somme du calcium et magnésium par méthode titrimétrie a L'EDTA

- **Mode opératoire :**

➢ Prélever une prise d'essai de **50 ml** de l'échantillon, ajouter **4 ml** de la solution tampon ammoniacal et une pincée d'indicateur **Noir d'Erichrome** bien mélanger, la solution doit se colorer en rose. Titrer immédiatement avec la solution d'**EDTA**, en versant lentement jusqu'au virage au **Bleu**.

➢ La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'**EDTA**.



Figure 25 : les compositions du dosage ca2+ et mg+



Figure 26 : Titrage avec la solution d'EDTA

❖ **Mesures et calcul du résultat :**

La concentration totale en ions calcium et magnésium (Ca^{++} +Mg^{++}), exprimée en°F, est donnée par la formule :

$$TH = V_2 \times 2 \times F \times Fc$$

TH : dureté exprimée en°F ;

V_2 : est le volume, en millilitres, d'échantillon dosé ;

Fc : facteur de correction ;

F : facteur de dilution ;

d. détermination de la turbidité :

Pour déterminé la turbidité de l'eau de chaudière on utilise la turbidité-mètre, Comme il est représenté dans l'image ci-dessous



Figure 27 : Turbidité mètre

e. Détermination du taux de salinité TDS :

La salinité est la teneur en milligramme de sels soluble dans un litre d'eau. Le taux de salinité est calculé à partir de la conductivité à une température T donnée, et d'autre part la conductivité est très influencée par le pH de la solution.

f. La conductivité :

Elle fournit un indicateur précis sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La Conductivité s'exprime en µs/cm et elle est l'inverse de la résistivité

g. Le potentiel d'hydrogène pH :

Il indique la concentration des ions hydrogène présents dans l'eau, c'est-à-dire si une eau est plutôt acide ou basique. Il permet d'évaluer le caractère agressif ou incrustant d'une eau



Figure 28 : le conductimètre

h. La dureté calcique TCa2+ et magnésienne TMg2+ :

Le calcium ou dureté calcique exprime la concentration globale d'une eau en sels de calcium quel que soit l'anion associé. On l'appelle aussi quelquefois Titre Calcique TCa2+ de l'eau. On parle de même de la dureté magnésienne (ou Titre Magnésien, TMg2+) uniquement due aux sels de magnésium, dont :

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

i. Dosage du Fer par spectrometrie a la phenantroline -1.10

- **Objet :**

  La présente méthode d'essai spécifie une méthode spectrométrique à la phénantroline pour le dosage du fer dans l'eau.

- **Domaine d'application :**

  La méthode est applicable pour la détermination de concertations en fer compris entre 0.01 et 5 mg/l, pour les eaux potables et en voie de potabilité.

- **Principe :**

  Addition d'une solution de phénantroline -1.10 a une prise d'essai et mesurage photométrique du complexe rouge- orange à une longueur d'onde de 510 nm.

  Le complexe fer(1) phénantroline -1.10 est stable dans l'intervalle de pH de 2.5 à 9 et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité du fer.

- **Méthode de travail :**
  - **Réactifs**

    Tous les réactifs seront préparés à partir d'eau distillée exemple de toutes traces de fer.

    a) **Solution d'acide chlorhydrique à 10%**

    Diluer 10 ml de HCl à 1.12 g/ml dans une fiole de 100 ml et compléter avec l'eau distillée.

    b) **Solution de peroxodisulfate de potassium à 40 g/l**

    Dissoudre 4 grammes de peroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) dans l'eau distillé et complété à 100 ml. Cette solution est stable pendant une semaine.

    c) **Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 100g/l**

    Dissoudre 10 g de chlorhydrate hydroxylamine (NH_2 OH HCl) dans l'eau distillé et complétée à 100 ml.

    Cette solution est stable pendant une semaine.

    d) **Solution de phénantroline -1.10**

    Dissoudre 0.5 g de chlorure de phénantroline 1.10 monohydrate (C_{12} H_2Cl N_2H_2O) dans l'eau distillé et complété à 100 ml.

    Cette solution est stable pendant une semaine si elle est conservée à l'obscurité.

    e) **Solution tampon acétate**

    Dissoudre 40 g d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) dans l'eau, ajouter 50 ml d'acide acétique cristallisable (CH_3COOH) et complété à 100 ml.

    f) **Solution mère de fer correspondant à1 g/l**

    Cette solution peut être préparé à partir d'ammonium fer (II) sulfate hexa hydrate (NH_4) Fe (SO_4) 2. 6H_2O appelé sel de Mohe, 0.7022g dans 100 ml d'eau distillé.

    g) **Solution intermédiaire (fille) de fer correspondant à 10 mg/l**

    h) **Diluer 10 ml de la solution mère à 1 g/l dans une fiole de 1000 ml et compléter avec l'eau distillée.**

- **Matériel**

Toute la verrerie et flacons de prélèvement doivent-être lavés à l'acide chlorhydrique (HCl) à 1.12 g/ml.

- Spectrophotomètre UV-Visible convenant pour effectuer des mesurages à 510nm ;
- Cuve photométrique, de parcours optique d'un moins 10 mm et convenant pour l'absorbance prévue de la solution d'essai ;
- Balance analytique de laboratoire ;
- Fioles ;
- Pipettes ;

• Partie expérimentale

❖ Nettoyage de la verrerie

La verrerie doit être laves avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol et rincées avec le l'eau avant l'emploi.

❖ Dosage

- Prendre comme prise d'essai 50 ml.
- Transverse la solution dans une fiole de 100 ml, ajouter 1 ml de la solution chlorhydrate hydroxylamine et mélanger soigneusement.
- Ajouter 20 ml de tampon acétate pour obtenir un pH entre 3.5 et 5.5 de préférence 4.5.
- Ajouter 20 ml de la solution phénantroline et conserver pendant 15 min à l'obscurité.
- Mesurer l'absorbance à l'ide d'un spectrophotomètre UV VIS à 510 nm en utilisant une cuve de 10mm^2.
- Établir une couche d'étalonnage en portant la concentration en fer en mg/l, en abscisses et l'absorbance mesuré correspondante, en ordonnée.
- Enregistrer la courbe établir sur le spectrophotomètre dans le cas où le coefficient R est supérieur ou égale à 0.995 avec le maximum de point retenues.
- Procéder de la même façon pour l'analyse de l'échantillon.

❖ **Mesures et calcul du résultat**

Les résultats sont affichés directement par le spectromètre en mg/l du fer.

❖ **Enregistrement du résultat**

Les résultats sont retrouver sur le cahier de poste et ensuit enregistrés Dans la trace informatique.

III.3 Résultats et discussion :

III.3.1 Test de déplacement de pétrole :

Le test de déplacement de pétrole testé pour la souche a été déterminé par mesure du diamètre de l, halo clair formé, on remarque que les diamètres pour la souche sont comme suite :

❖ Test de déplacement de la souche ***Marinobacterhydrocarbonoclasticus*** est environ 82 mm de diamètre.



Figure 29 : test de déplacement de la ***Marinobacterhydrocarbonoclasticus***

III.3.2 Evaluation de la densité optique :

Les jours	L'absorbance
1er jour	0.089
2eme jour	0.237
3eme jour	0.651

Tableau 05 : densité optique pendant les 3 jours

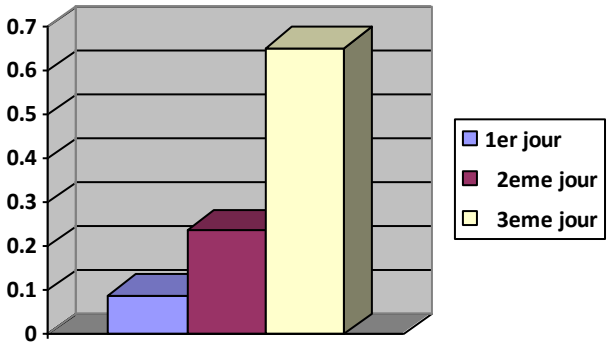


Figure 30 : évaluation de la DO pendant 3jours

III.3.3 Evaluation des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de chaudière avant et après l'ajoute de biosurfactant :

On récupérer l'eau qui sorte de la chaudière, et on a fait les caractéristique représenté dans le tableau … et après on ajoute 0.7 gr de solide (biosurfactant) dans 1L d'eau de chaudière récupérer et refaire les caractéristiques représentés dans le même tableau.

	Avant d'ajouter le biosurfactant	**Apres d'ajoute le biosurfactant**
Conductivité (Mc/cm)	2100	4020
T° (°c)	40	31.5
Salinité	0.7	1.8
TDS (mg/l)	1387	OFL
pH	8.23	8.36
Turbidité	2.12	3.59
TCa++ (mg/l)	**V**=1.2 **C**=48.10	**V**=1.4 **C**=56.11
Mg (mg/l)	14.58	29.16
Fe (mg/l)	0	0.169
TH (mg/l)	**V**= 1.8 **C**= 180	**V**= 2.6 **C**= 260
TAC (mg/l)	**V**= 1.7 **C**= 85	**V**= 1.9 **C**= 95
HCo3- (mg/l)	103.7	115.9

Tableau 06 : les caractéristiques de l'eau avant et après l'ajoute de biosurfactant

III.3.4 Représentation graphique des paramètres :

❖ Le TAC :

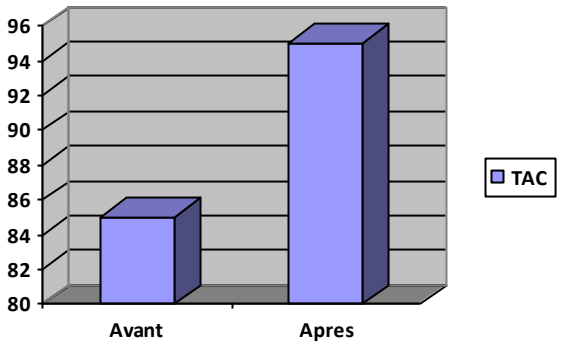


Figure 31 : variation de la concentration du titre alcalimétrie complet

❖ TH :

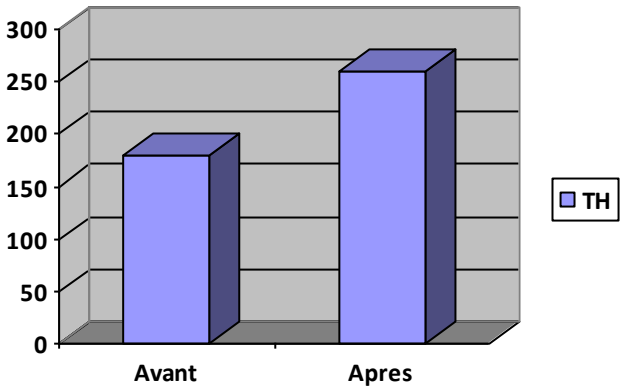


Figure 32 : Variation de la dureté totale

❖ TDS :

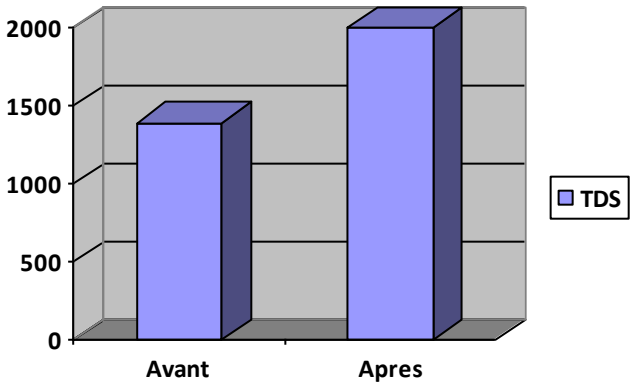


Figure 33 : Variation de TDS

❖ **La conductivité :**

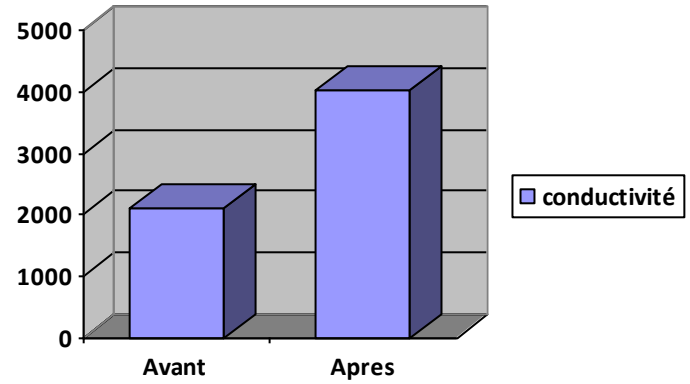


Figure 34: Variation de la conductivité électrique.

❖ **Le pH :**

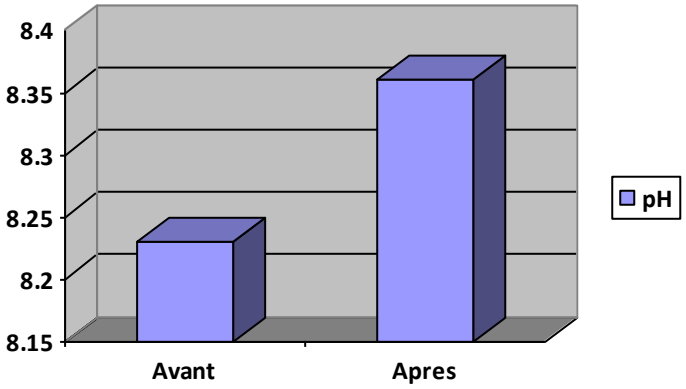


Figure 35 : Variation du pH

❖ **T_{Ca2+} :**

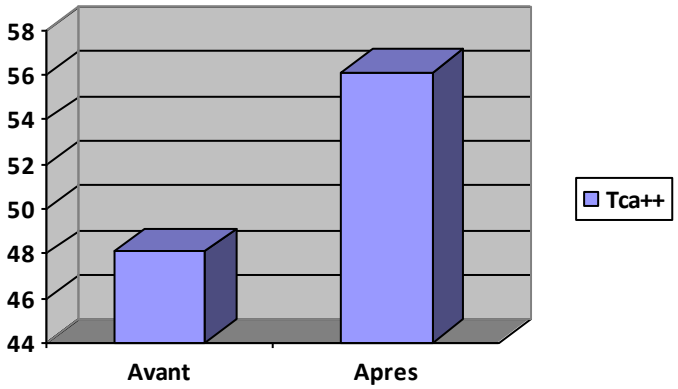


Figure 36 : Variation de la dureté calcique T_{Ca2+}

❖ **Salinité :**

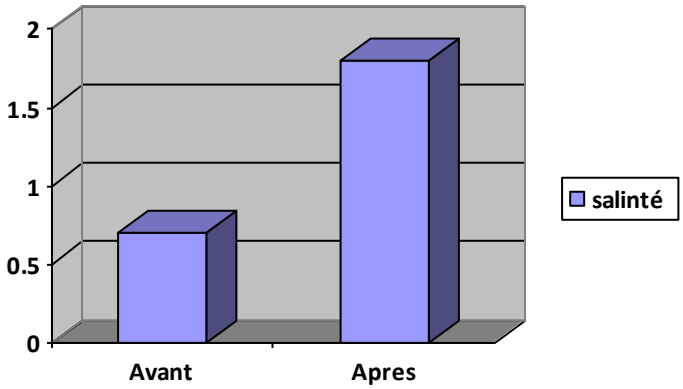


Figure 37: Variation de la salinité

III.3.5 Discussions des résultats :

- ✓ En regardant la figure 30 qu'il y a une augmentation de l'absorbance pendant les 3 jours, ceci explique que la bactérie est en développement et elle est dans un milieu favorable.
- ✓ Pour l'eau de chaudière, on remarque que la graphique à barres (figure 34) de conductivité présente une augmentation très marquée après l'ajout de biosurfactant, ce qui explique qu'il y a des ions plus élevé dans l'eau, qui démontre que l'eau est très agressive**.** la conductivité est en relation directe avec la salinité totale de l'eau. Elle augmente si la salinité totale de l'eau est élevée, comme représenté dans la figure 37.
- ✓ La figure 35 montre qu'il y une augmentation du pH après l'ajout de biosurfactant ceci explique que le pH est augmenté à cause de l'augmentation du l'alcalinité (TAC) comme elle est représenté dans la figure 31.
- ✓ Dans la figure 32 la concentration du TH (dureté de l'eau) augmente après l'ajout de biosurfactant expliquant que l'eau devient plus dure à cause de l'augmentation des concentration des ions de Ca++ et Mg+ et HCO3- qui on a représenté sur la figure 36 tout ça influence sur l'augmentation du TDS (total des solides dissous) a des évaluations inacceptables .figure 33
- ✓ Pour la turbidité de l'eau de chaudière on a détecté qu'après l'ajout de biosurfactant il y a une augmentation à cause de microorganisme utilisé pour produire le biosurfactant,

Conclusion générale

Dans le cadre de ce présent travail, nous avons essayé étudié l'efficacité d'un biosurfactant issue d'une souche ***(Marinobacterhydrocarbonoclasticus)*** isolée d'un milieu marin contaminé par les hydrocarbures au niveau du port de Khmisti. Sur le traitement de l'eau avant d'entré dans la chaudière pour prévenir contre le moussage et le primage mais à cause de risque d'endommager notre chaudière et aussi manque de temps pour finir le travail, on à faire l'étude sur l'eau qui sorte de la chaudière.

La première partie de l'étude s'est intéressée à la production et la caractérisation du biosurfactant. Les résultats obtenus ont révélé que le biosurfactant produit a démontré une densité optique maximale est 0.651 et un ddh était 82mm .la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier a montré que le biosurfactant est de nature glycolipidique.

La deuxième partie de l'étude a été consacré à l'évaluation des paramètres physico-chimique de l'eau de chaudière (**Conductivité** ,**Salinité** ,**TDS** ,**pH** ,**Turbidité** ,**TCa++** ,**Mg** ,**Fe** ,**TH** ,**TAC** ,**HCo3)** avant et après l'application de ce biosurfactant. Les résultats obtenus démontrent que : il y a une augmentation de toute les caractéristiques après l'application de biosurfactant.

Liste des Références

1. Abu-Ruwaida A. S.,Banat I. M.,Haditirto et KhamisA."Nutritional requirements and growth characteristics of a biosurfactant producing *Rhodococcus*Bacterium", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 7 (1991) 53 - 61.
2. Arutchelvi, J.et Doble,M.“Characterization of glycolipid biosurfactant from *Pseudomonas aeruginosa*CPCL isolated from petroleum-contaminated soil““,*LettAppl Microbiol*,51(2010)75-82.
3. *B.LEGUBE, N.MERLET & COLL, « L’analyse de l’eau, techniques modernes d’analyse*
   chimiques, biologiques et microbiologiques des eaux », Ed 9e, Dunod-Paris, 2009
4. Banat I.M., Makkar R.S. et Cameotra S.S."Potential commercial applications of microbial surfactants", *Appl. Microbiol.Biotechnol*., 53 (2000) 495-508.
5. Bognolo G.“Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons Colloids and Surfaces“, 152(1999) 41-52.
6. Carrillo, P.G., Mardaraz, C., Pitta-Alvarez, S.I. *et al.* Isolation and selection of biosurfactant-producing bacteria. *World J Microbiol Biotechnol* **12,** 82–84 (1996)
7. Degrémont, BeltsDearborn, *Water treatment handbook’* Vol. 1-2, *‘Industrial water conditioning’,* 1991
8. F.ELLIS, S.CARLSON « Le traitement des eaux dans l’industrie pétrolière », Ed technique- Paris, 1954.
9. F.MORAN « Chauffage climatisation installation sanitaire et traitement des eaux », Ed Parisienne, 2002.
10. Falatko D.F.et J.T.Novak,“Effects of biologically produced surfactants on the mobility and biodegradation of petroleum hydrocarbons“,*Water Environ. Res.* 64(1992) 163-169.
11. Healy M.G.,Devine C. M.et Murphy R."Microbial production of biosurfactants,*Resources, Conservation and Recycling”*,18 (1996) 41- 57
12. I.ABID. « Etude analytique et impact de la qualité d’eau adoucie sur le circuit d’eau de refroidissement de l’aciérie à oxygène N°2 (Arcelor Mittal-Annaba) ». Mémoire de fin d’études. Département génie des procédés, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2013.
13. J.RODIER, B.LEGUBE, N.MERLET & COLL, « L’analyse de l’eau ». Ed 9e DunodParis, 2009

14. Johnson M.K.et Boese-Marrazzo D. "Production and properties of heat-stable extracellular hemolysin from *Pseudomonas aeruginosa*", *Infect. Immun.*, 29(1980) 1028 - 1033.

15. Kapadia, S.G., Yagnik, B.N."Current trend and potential for microbial biosurfactants", *Asian J.Exp. Biol. Sci. 4 (*2013) 1–8.

16. L.GERMAIN, L.COLAS, J.ROUQUET « Le traitement des eaux destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur, aux circuits de réfrigération et aux réseaux de distribution d'eau industrielle et potable », Ed 5e Dunod- Paris, 1976.

17. Laamari M.R., Benzakour J., Berrekhis F., Derja A., Villemin D. « Etude de l"inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1 M par l"acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphonique », Article (2010)

18. Lang S, Wullbrandt D." Rhamnose lipids-biosynthesis, microbial production and application potential", *Applied MicrobiolBiotechnol*, 51 (1999) 22-32.

19. Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F., "Surfactant-enhanced remediation of contaminatedsoil", *A review*:*Engineering Geology*, 60 (2000),1371–380.

20. P. Parthipan, D. Sabarinathan, S. Angaiah, A. Rajasekar „" Glycolipid biosurfactant as an eco- friendly microbial inhibitor for the corrosion of carbon steel in vulnerable corrosive bacterial strains"" , *Journal of Molecular Liquids,* Molliq (2017).

21. PacwaPlociniczak M., Plazo G.A., Piotrowska Z. and Cameotra S.S., "Environmental applications of biosurfactants: Recent Advances". *Int. J. Mol. Sci*. 12, (2011), 633 – 654

22. Parra J. L., Guinea J., Manresa M. A., Robert M., Mercadé M. E., Comelles F. and Bosch M. P., "Chemical characterization and physicochemical behavior of biosurfactants", *J.A.O.C.S.*, 66 (1), (1989), 141 - 145.

23. R.DJEBABLIA et W.MESSIKH. « Etude et impact de la qualité de l'eau de refroidissement du circuit semi-ouvert de la centrale et utilités II FERTIAL-ANNABA » Mémoire de fin d'études. Département génie des Procédés, Université BADJI MOKHTARAnnaba, 2008

24. Rosenberg E.et Ron E.Z."High- and low-molecular-mass microbial surfactants", *Appl.*

25. Ruiz-Garcia, C., Bejar, V., Martinez-Checa, F., Llamas, I. & Quesada, E. "*Bacillusvelezensis*sp. nov., a surfactant-producing bacterium isolated from the river Velez in Malaga, southern Spain", *Int J SystEvolMicrobiol*, 55 (2005) 191-195.

26. *S.KHARACHI et B.ZERARIA « Adoucissement et protection contre la corrosion chaufferie de l'ENCG –ANNABA » Mémoire de fin d'études, Département de génie des Procédés, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2004*

27. *Sendelbach, M. Boiler-water treatment: Why, what and how. Chemical Engineering, (1988) 95(11), 127.*

28. Sobrinho H.B.S., Rufino R.D., Luna J.M., Salgueiro A.A., Campos-Takaki G.M., Leite L.F.C., Sarubbo, L.A.“ Utilization of two agro industrial by-products for the production of a surfactant by Candida sphaerica UCP0995“, rocess Biochemistry, 43 (2008) 912-917.

29. Urai, M., Aizawa, T., Anzai, H., Ogihara, J., Iwabuchi, N., Neilan, B.,Couperwhite, I., Nakajima, M. et Sunairi, M."Structural analysis of an extracellular polysaccharide produced by a benzenetolerant bacterium, *Rhodococcus*sp", 33. *Carbohydr Res,* 341 (2006) 616-623.

30. West C.C. and Harwell J.H., "Surfactants and subsurface remediation", *Environ. Sci. Technol.*,36 (12), (1992), 2324 - 2330.

Z.BOUZELIFA et S.MEDJANI. « Analyse et contrôle de la qualité de l'eau adoucie de refroidissement de l'ACO1 (MITTAL STEEL) ». Mémoire de fin d'études. Département génie des procédés, Université BADJI MOKHTAR-Annaba, 2005.