

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderahmane MIRA de Bejaia

Faculté de technologie
Département génie des procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En Vue de l'Obtention du Diplôme Master en Génie des Procédés
Option : Génie chimique

Thème

**Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs
(vert et commercial) sur la cinétique de précipitation
du carbonate de calcium**

Présenté par :

**Bilal ZIANI
Lydia HADDADI**

Soutenu le 23 juin 2014

Devant le jury composé de :

**M^r R. KETRANE
M^{me} N. ALIOUANE
M^{me} N. CHERCHOUR
M^{me} H. TEGHIDET**

Maître de Conférences
Maître de Conférences
Maître de Conférences
Maître de Conférences

Président
Examinatrice
Examinatrice
Encadreur

Année: 2013-2014

REMERCIEMENTS

Avant tous nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener au mieux ce travail.

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'université de Bejaia sous la direction du Pr. L. Chaal.

Notre profonde gratitude va à notre promotrice Dr. Hassiba Teghidet, pour l'honneur qu'elle nous a fait en nous encadrant, pour ses précieux conseils, orientations et la confiance placée en nous, dont nous garderons le souvenir de ses qualités profondément humaines, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nos remerciements sont également orientés aux membres du jury : Dr. N. Cherchour, Dr. N. Aliouane et Dr. R. Ketrane pour avoir accepté de présider et d'examiner notre travail.

Nous remercions également tous les enseignants qui nous ont accompagnés durant notre cycle universitaire.

Nous tenons à adresser nos chaleureux remerciements à Mme YAALA Ghania, Ingénieur à L'algérienne des Eaux ADE pour nous avoir procuré les propriétés physico-chimiques de l'eau de la région de Béjaia).

Un très grand merci, à l'ensemble du personnel du laboratoire LECVE en particulier Nadia, Sofiane, hammam et Redouan, pour leur aide, leurs conseils et pour leur complicité.

Un merci particulier à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACES

Cet évènement de ma carrière universitaire me donne la grande opportunité de dédier ce modeste travail :

- ❖ A Celle qui a attendue avec patience les fruits de sa bonne éducation : **a la mémoire de ma maman.** que dieu l'accueil dans son vaste paradis
- ❖ A **mon père** qui m'a soutenu moralement et financièrement et qui est sacrifié les belles années de sa vie pour me voir un jour franchir le seuil de la réussite ;
- ❖ A mes très chers frères : Allaoua, Nassim, Naim, loucifet yanis, qui m'ont soutenu tout au long de mes études ;
- ❖ A mes très chers sœurs : Fatma et son mari et leurs enfants , Djamilia, Rahima et son mari qui m'ont souvent souhaité du succès ;
- ❖ A mes cousins et cousines;
- ❖ A Mes très chers amis (es) : Sissa, Taous, Soraya, Hanane, Sabrina, Wahiba, momouh, bouzid, Nassim, Harry, Lyes, Fahem;
- ❖ A mes très chers copines d'enfance Zineb et Lamo ;
- ❖ Mes spéciales dédicaces pour mon binôme Bilal et toute sa famille ;

Lydia.H.

DÉDICACES

Cet évènement de ma carrière universitaire me donne la grande opportunité de dédier ce modeste travail :

❖ A Celle qui a attendue avec patience les fruits de sa bonne éducation : **ma mère** que dieu la garde pour moi

A **mon père** qui m'a soutenu moralement et financièrement et qui est sacrifie les belles années de sa vie pour me voir un jour franchir le seuil de la réussite ;

- ❖ A mes très chers frères qui mon soutenu tout au long de mes études ;
- ❖ A mes très chers sœurs qui m'ont souvent souhaité du succès ;
- ❖ A mes cousins et cousines;
- ❖ A Mes très chers amis (es)
- ❖ Mes spéciales dédicaces pour ma binôme Didouche et toute sa famille ;

BILAL.Z

Liste des abréviations

MEB : microscopie électronique à balayage

CaCO₃ : carbonate du calcium

(x) : l'activité de l'espèce x

[x] : la concentration de l'espèce

[x]^{*} : la concentration équilibrée d'espèce x dans la solution

K_i : logarithme décimal de la constante d'équilibre d'une réaction i

K_T : coefficient de transfert global

S : l'aire de l'interface

V : volume de la phase liquide

F : constante de faraday (96500 C/mol)

ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail

η : viscosité cinématique du milieu (cm²/s)

K : constante de LEVICH (A/(rad/s)^{1/2})

n : nombre d'électrons échangés

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm²/s)

ECS : électrode au calomel saturé

ESS : électrode au sulfate saturé

CEG : chronoélectrogravimétrie

PRC : précipitation rapide contrôlée

CA : chronoampérométrie

DRX : diffraction des rayons X

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

E.D.T.A : acide éthylène diaminetétracétique

PPCA : acide polyphosphinocarboxylique

CMI : inuline carboxyméthylrique

°C : degré Celsius

°F : degré français

T : température en °C

t : temps en min

PESA : acide polyepoxysuccinique

PASP : acide polyaspartique

APES : ammonium polyethoxy sulfate

H : coefficient d'Henry

P_{CO_2} : pression de CO_2

(CO_2) : activité du CO_2

TH : titre hydrotimétrique en °F

i : densité de courant ($\mu A/cm^2$)

I : le courant (A)

atm ; atmosphère

PVC : polychlorure de vinyle

V : volt

Eau CCP : eau calcocarboniquement pure

Liste des figures

<i>Figure I.1 :Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite</i>	<i>3</i>
<i>Figure I.2 :Photo MEB de carbonate de calcium sous forme d'aragonite</i>	<i>3</i>
<i>Figure I.3 :Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vaterite</i>	<i>4</i>
<i>Figure I.4: Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.5: Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH</i>	<i>8</i>
<i>Figure I.6: Représentation schématique de l'électrodéposition du CaCO₃ à la surface d'une électrode métallique.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure III.1 : Montage électrochimique.....</i>	<i>32</i>
<i>Figure III.2 : Courbe type d'entartrage accéléré.....</i>	<i>33</i>
<i>Figure III.3 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P (E₀,I₀).....</i>	<i>35</i>
<i>Figure III.4 : Diagramme de NYQUIST.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure III.5 : Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/solution.....</i>	<i>37</i>
<i>Figure IV.1 : Courbes intensité-potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une eau CCP à 30°F sur une électrode en or à différentes vitesses de rotation.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure IV.2 : Courbes intensité-potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une eau CCP à 30°F sur une électrode en cuivre à différentes vitesses de rotation.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure IV.3 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de 1/ω^{1/2} sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure IV.4 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de 1/ω^{1/2} sur l'électrode en cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F.....</i>	<i>43</i>
<i>Figure IV.5 : Courbes CA enregistrées dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode d'or. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure IV.6 : Courbes CA enregistrées dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode de cuivre. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>44</i>

<i>Figure IV.7 : Diagrammes d'impédance enregistrés dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode d'or. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance enregistrés dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode de cuivre. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure IV.9 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à différents TH. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV.10 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à différents TH. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV.11 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure IV.12 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure IV.13 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure IV.14 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure IV.15 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure IV.16 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure IV.17 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV.18 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV.19: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>56</i>

Figure IV.20: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....57

Figure IV.21 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn.....58

Figure IV.22 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn.....59

Figure IV.23 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....60

Figure IV.24 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....60

Figure IV.25: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....61

Figure IV.26: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....62

Figure IV.27 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn.....63

Figure IV.28 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, $\omega= 500$ tr/mn.....63

Figure IV.29 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....64

Figure IV.30 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....65

Figure IV.31 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....66

Figure IV.32 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Cuivre, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....66

Figure IV.33 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre67

Figure IV.34: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω = 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....68

Figure IV.35: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω = 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....69

Figure IV.36 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω = 500 tr/mn.....70

Figure IV.37 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω = 500 tr/mn.....71

Figure IV.38 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.....72

Figure IV.39 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.....72

<i>Figure IV.40: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure IV.41: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure IV.42 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV.43 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, ω= 500 tr/mn.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV.44 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure IV.45 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure IV.46 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV.47 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en absence et en présence d'inhibiteur commercial introduit avant et après formation du dépôt de tartre</i>	<i>79</i>
<i>Figure IV.48 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes températures. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV.49 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes températures. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>81</i>

Figure IV.50 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30 °F à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$82

Figure IV.51 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30 °F à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$82

Figure IV.52 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongées dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$83

Figure IV.53 : Courbes CA enregistrés sur l'électrode de cuivre dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$83

Figure IV.54 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures84

Figure IV.55 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures85

Figure IV.56 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$86

Figure IV.57 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$87

Figure IV.58 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$87

Figure IV.59 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500 \text{ tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$88

Figure IV.60 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures89

<i>Figure IV.61 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV.62 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure IV.63 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.....</i>	<i>90</i>
<i>Figure IV.64 : Courbes CA enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur commercial à différentes températures. T=20°C, ω= 500 tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>92</i>
<i>Figure IV.65 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur commercial à différentes températures.....</i>	<i>93</i>
<i>Figure IV.66 : Image MEB du substrat de cuivre avant polarisation.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure IV.67 : Analyse EDX du substrat de cuivre avant polarisation.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure IV.68 : Spectre DRX du substrat de cuivre avant polarisation.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure IV.69 : Image MEB du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure IV.70 : Analyse EDX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.....</i>	<i>96</i>
<i>Figure IV.71 : Spectre DRX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure IV.72 : Image MEB de la surface du cuivre polarisépendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS dans une eau CCP à 30°F en présence de 80 μL.L⁻¹ de Medphos.....</i>	<i>98</i>

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium dans l'eau à deux températures.....16

Tableau I.2 : Concentration de CO₂ dissous dans l'eau en fonction de la température.....17

Tableau IV.1 : Valeurs des densités de courant résiduelles et des temps d'entartrage en fonction du TH enregistrés sur Or et Cuivre.....45

Tableau IV.2 : Valeurs de C_{HF} en fonction du TH enregistrées sur or et cuivre.....48

Tableau IV.3 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées en fonction de la nature du substrat dans une eau CCP à TH=30°F.....50

Tableau IV.4 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la nature du substrat. TH=30°F. T=20°C, ω= 500tr/mn.....52

Tableau IV.5: Analyses physico-chimiques de l'eau de distribution de Béjaia.....53

Tableau IV.6 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées en fonction de la nature du substrat dans l'eau de distribution de Béjaia.....55

Tableau IV.7 : Valeurs de C_{HF}enregistrées en fonction de la nature du substrat dans l'eau de distribution de Béjaia.....55

Tableau IV.8 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau CCP à TH=30°F, T=20°C, ω= 500tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....58

Tableau IV.9 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau CCP à TH=30°F, T=20°C, ω= 500tr/mn.....61

Tableau IV.10 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau de distribution de Béjaia, T=20°C, ω= 500tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....62

Tableau IV.11 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau de distribution de Béjaia, T=20°C, ω= 500tr/mn.....66

<i>Tableau IV.12 : Valeurs des densités de courants résiduelles enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Cuivre, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau IV.13 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Cuivre et or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau IV.14 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau CCP à 30°F, T=20°C, ω= 500tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau IV.15 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau CCP à 30°F, T=20°C, ω= 500tr/mn.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau IV.16 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau de distribution de Béjaia, T=20°C, ω= 500tr/mn, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau IV.17 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau de distribution de Béjaia, T=20°C, ω= 500tr/mn.....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau IV.18 : Valeurs de i_{res} et de C_{HF} relatifs à l'incorporation de la concentration efficace de l'inhibiteur vert et commercial dans différents milieux.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau IV.19 : Valeurs des densités de courants résiduelles enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau IV.20 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau IV. 21 : Valeurs des densités de courants résiduelles en fonction de la température sur l'électrode d'or et de cuivre. Eau CCP à 30°F.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau IV.22 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la température. Eau CCP à 30 °F.....</i>	<i>83</i>
<i>Tableau IV. 23 : Valeurs des densités de courants résiduelles en fonction de la température sur l'électrode d'or et de cuivre. Eau de distribution de Béjaia.....</i>	<i>85</i>

Tableau IV.24 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la température. Eau de distribution de Béjaia.....86

Tableau IV.25 : Valeurs des densités de courants résiduelles des deux électrodes plongées dans les deux types d'eaux à différentes températures.....89

Tableau IV.26 : Valeurs de C_{HF} des deux électrodes plongées dans les deux types d'eaux à différentes températures.....92

Tableau IV. 27 : Valeurs des densités de courants résiduelles d'une eau CCP à 30°F en présence de la concentration efficace en inhibiteur commercial à différentes températures.....93

Tableau IV. 28 : Valeurs de C_{HF} d'une eau CCP à 30°F en présence de la concentration efficace en inhibiteur commercial à différentes températures.....94

Table de matières

Introduction 1

Chapitre I : Généralités sur l'entartrage

I.1 Généralité sur le carbonate de calcium..... 3

 I.1.1 Calcite..... 3

 I.1.2 Aragonite..... 3

 I.1.3 Vaterite..... 4

I.2 Le tartre et le carbonate de calcium..... 4

I.3 Les causes de l'entartrage..... 5

I.4 Description du système calcocarbonique..... 6

 I.4.1 Les équilibres..... 6

 a) Interface gaz/liquide..... 6

 b) Phase liquide..... 7

 ➤ La dissolution et l'hydratation du CO₂..... 7

 ➤ La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu..... 7

 c) Interface liquide/solide..... 9

 I.4.2 Le rupture des équilibres..... 9

 I.4.3 Cinétique d'évolution..... 9

I.5 Phases de formation du carbonate de calcium..... 10

 I.5.1 Germination (nucléation)..... 11

 a) Germination homogène..... 11

 b) Germination hétérogène..... 11

 I.5.2 Croissance cristalline..... 12

I.6 Les formes hydratées de CaCO₃..... 12

 I.6.1 CaCO₃monohydraté..... 12

 I.6.2 CaCO₃ amorphe..... 12

I.6.3 CaCO ₃ hexahydraté.....	12
I.7 Influence de certains paramètre sur l'entartrage.....	13
I.7.1 La température.....	13
I.7.2 Le pH.....	13
I.7.3 Composition chimique de l'eau.....	13
I.7.4 La nature du substrat.....	14
I.7.5 La dureté de l'eau.....	15
I.7.6 Influence du potentiel de polarisation.....	15
I.7.7 Influence de l'écoulement.....	16
I.8 Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau.....	16
I.9 Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant.....	17
I.9.1 Méthode électrochimiques.....	17
✓ La chronoélectrogravimétrie (CEG).....	18
I.9.2 Méthodes chimiques	
a) Méthode de pH critique.....	18
b) Précipitation rapide controlée (PRC).....	19
c) Méthode de la double décomposition.....	19
I.9.3 Méthode thermique.....	19

Chapitre II : Traitement anti-tartre

II.1 Introduction.....	20
II.2 Traitements externes.....	20
II.2.1 Décarbonatation.....	20
II.2.1.1 Décarbonatation à la chaux.....	20
II.2.1.2 Décarbonatation à l'acide.....	21
II.2.2 Adoucissement des eaux.....	21
II.2.2.1 Procédé par précipitation.....	21
a) Procédé par addition de chaux.....	21

b) Procédé par addition de chaux et de soude.....	22
II.2.2.2 Procédé par échange d'ions.....	22
II.2.2.3 Adoucissement par les phosphates.....	23
II.3 Traitements internes.....	23
II.3.1 Traitement physique.....	23
II.3.1.1 Traitement magnétique.....	23
II.3.1.2 Traitement électromagnétique.....	24
II.3.1.3 Traitement macroélectrolyse.....	24
II.3.2 Procédé chimique.....	24
II.3.2.1 Phosphates condensés.....	25
II.3.2.2 Phosphates organiques.....	25
II.3.2.3 Les inhibiteurs verts.....	26

Chapitre III : Mise en œuvre expérimentale

III.1 Cellule et électrolytes.....	29
III.1.1 Cellule électrochimique.....	29
III.1.1.1 Electrode de référence.....	29
III.1.1.2 Contre électrode.....	29
III.1.1.3 Electrode de travail.....	29
Traitement de la surface de l'électrode de travail.....	30
• Polissage mécanique.....	30
• Polissage chimique.....	30
III.1.2 Solutions électrolytiques.....	30
III.1.2.1 Eau calcocarboniquement pure.....	30
III.1.2.2 Inhibiteur d'entartrage.....	30
➤ Inhibiteur vert.....	30
➤ Inhibiteur commercial.....	31
III.2 Méthodes d'études.....	31

III.2.1 Voltampérométrie.....	31
III.2.2 Chronoampérométrie.....	32
III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34
III.2.4 Microscope électronique à balayage.....	37
III.2.5 Diffraction des rayons X.....	38
 Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 Choix des paramètres physico-chimique.....	39
IV.1.1 Détermination du potentiel d'électrodéposition du tartre.....	39
IV.1.1.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel.....	39
IV.1.1.2 Influence de la vitesse de rotation.....	41
IV.1.2 Choix et effet de la dureté de l'eau.....	43
IV.2 Précipitation du carbonate de calcium en absence d'inhibiteur.....	48
IV.2.1 Eau calcocarboniquement pure.....	48
IV.2.2 Eau de réseau de la wilaya de Bejaia.....	53
IV.3 Précipitation du CaCO ₃ en présence de l'inhibiteur vert.....	55
IV.3.1 Eau CCP.....	56
IV.3.2 Eau de réseau de Bejaia.....	61
IV.3.3 Etude de l'influence de l'inhibiteur vert sur la germination.....	65
IV.4 Précipitation du CaCO ₃ en présence de l'inhibiteur commercial.....	68
IV.4.1 Eau CCP.....	68
IV.4.2 Eau de réseau de Bejaia.....	73
IV.4.3 Etude de l'influence de l'inhibiteur commercial sur la germination.....	77
IV.5 Effet de la température en absence d'inhibiteur.....	79
IV.5.1 Eau CCP.....	79
IV.5.2 Eau de réseau de Bejaia.....	83
IV.6 Etude de la stabilité de l'inhibiteur vert à haute température.....	85
IV.7 Etude de la stabilité de l'inhibiteur commercial à haute température.....	91

IV.8 Caractérisation de la surface.....	93
Conclusion générale.....	99
Référence bibliographique.....	101

Introduction

Introduction

Depuis l'aube des temps, le phénomène de précipitation du carbonate de calcium est connu, ne serait-ce que par la formation architecturale, tout à fait remarquable, des stalactites et des stalagmites dont le processus de formation est inséparable du dégazage en CO₂ de l'eau naturelle.

La plupart des eaux naturelles sont riches en sels de calcium, notamment en carbonate et bicarbonate. Cette particularité a souvent des conséquences néfastes car ces sels peuvent précipiter suivant des processus chimique ou physique. Les surfaces se recouvrent d'un « tartre », pouvant avoir trois différentes formes morphologiques (calcite, aragonite et vaterite), qui modifie leurs propriétés. La faible conductivité thermique du dépôt s'oppose aux échanges thermiques et le plus souvent réduit le rendement des échangeurs de chaleur et peut même provoquer des défaillances graves d'installations industrielles. L'accumulation de ce dépôt dans les conduites d'eau réduit considérablement leur durée de service et provoque des désagréments et des pertes économiques [1].

A la lumière des conséquences désastreuses qu'occasionnent les dépôts de tartre, plusieurs procédés ont été mis en place pour remédier et atténuer l'ampleur des dégâts. Parmi les solutions préconisées, l'inhibition chimique est l'un des traitements les plus sollicités. Cela s'explique par le fait que les tartrifuges sont utilisés en très faibles proportions[2], sans pour autant que soit établi avec certitude leurs retombés sur l'environnement. Les exigences environnementales imposent de nombreux défis dans le domaine du traitement des eaux. Ainsi, le concept de «chimie verte» a été proposé et l'utilisation des produits chimiques «écologiques» est devenue une nécessité. Il est donc d'une importance primordiale d'élaborer des inhibiteurs «verts» afin de combattre les phénomènes d'entartrage.

Dans cette optique, nous avons précipité du carbonate de calcium par méthode électrochimique d'entartrage accéléré. Cette méthode consiste à provoquer la précipitation sur une paroi métallique par modification du pH local induit par la réduction de l'oxygène dissous (-1,4 V/ESS) au moyen de la polarisation cathodique du métal [3]. L'effet de deux inhibiteurs « vert » et « commercial » a été évalué vis-à-vis de l'inhibition du processus d'entartrage. Les essais ont été réalisés dans une eau calcocarboniquement pure à 30°F et, pour une application plus pratique, dans l'eau de réseau de la wilaya de Béjaïa. L'étude de plusieurs paramètres à

été appréhendée dans ce travail tels que : le potentiel de polarisation, la vitesse de rotation de l'électrode, la dureté de l'eau, la nature de l'eau et la température. Les dépôts ont été réalisés par chronoampérométrie et l'estimation du taux de recouvrement des surfaces en absence et en présence d'inhibiteurs a été déterminée par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour caractériser la surface des électrodes .

Ce mémoire est composé de quatre chapitres et une conclusion générale :

- Nous présenterons au cours du premier chapitre quelques rappels et définitions sur l'entartrage, ses causes, ses conséquences, son mécanisme de formation et des définitions des équilibres carboniques et calco-carbonique. Une étude bibliographique y est accompagnée consacrée à des travaux antérieurs abordant les paramètres influençant l'entartrage. Enfin une étude de l'évaluation du pouvoir entartrant y est complétée.
- Dans le deuxième chapitre, différentes méthodes de traitements anti-tartre sont exposées.
- Le troisième chapitre est consacré à l'examen des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail, ainsi que le dispositif expérimental. On y définit en détail les produits et protocoles expérimentaux utilisés.
- Enfin, le quatrième chapitre englobe l'ensemble des résultats trouvés et leur discussion.

Chapitre I
Généralités sur
l'entartrage

Chapitre I**Généralités sur l'entartrage****I.1 Généralités sur le carbonate de calcium**

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus répandus dans l'écorce terrestre. C'est un constituant essentiel des roches sédimentaires et peut exister sous trois variétés cristallines différentes :

I.1.1 Calcite

Possède une structure rhomboédrique à faces centrées et se présente habituellement sous forme de cristaux quasi-cubiques. Elle est constituée d'un empilement alternatif d'un plan d'ions Ca^{2+} et d'un plan d'ions CO_3^{2-} avec une inversion de l'orientation de l'ion CO_3^{2-} d'un plan à l'autre. C'est la forme la plus stable et la plus commune à l'état naturelle [4].

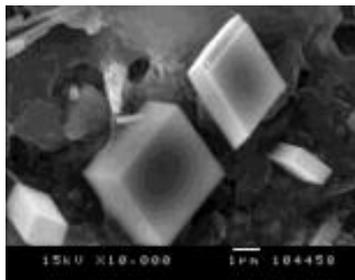


Figure I.1 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite [4].

I.1.2 Aragonite

C'est une forme moins stable. Sa structure cristalline est peu différente de la calcite avec une maille orthorhombique pseudo-hexagonale et elle se présente en général sous forme d'aiguilles, plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ordinaire [4].

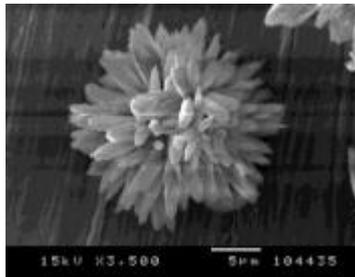


Figure I.2 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme d'aragonite [4].

I.1.3 Vaterite

De structure hexagonale, c'est la variété la moins stable et pratiquement inexistante à l'état naturel. Le faciès le plus fréquemment observé est dit en lentilles. Au contact de certains types d'eau, elle se transforme spontanément et rapidement en aragonite secondaire. En eau salée par exemple, la transformation débute toujours par les bords des lentilles et conduit à un buisson de cristaux d'aragonite. Dans la nature elle se trouve aussi sous forme de groupe de lentilles avec une allure en rose des sables [4].

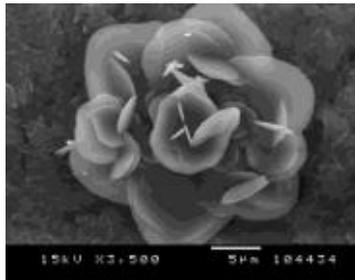


Figure I.3 :Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vaterite[4].

Les images des dépôts calcaires obtenues par microscopie électronique à balayage montrent les formes caractéristiques des trois variétés cristallines. La calcite est facilement reconnaissable avec sa forme cubique aux angles bien définis. L'aragonite apparaît sous forme d'aiguilles alors que la vaterite, lorsqu'elle est décelée, présente des formes de "noyaux d'abricot" ou de "volcan". La forme "rose des sables" est observée pour des températures élevées.

Il est possible, dans des conditions particulières, d'observer une transformation vaterite-aragonite identifiable par modification de la forme extérieure de la vaterite. Les noyaux d'abricot de la vaterite éclatent pour donner une forme de choux-fleur. La transformation a été parfaitement identifiée par spectroscopie Raman [5].

I.2 Tartre et le carbonate de calcium

Les dépôts de tartre peuvent être observés autant dans les installations industrielles que domestiques où sont véhiculées des eaux naturelles ou de distribution. Divers sels peu solubles peuvent être présents dans la couche de tartre selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis (variation de température ou ajout d'un constituant) et la nature de la canalisation. Le carbonate de calcium étant le composé majeur de la couche de tartre, il est important de connaître quelques-unes de ses propriétés, relatives à ses formes cristallines et à sa solubilité [2], ce qui sera détaillé tout au long de ce chapitre.

I.3 Causes de l'entartrage

Les eaux naturelles dissolvent le CO₂ au contact de l'atmosphère. Après hydratation et ionisation, celui-ci donne lieu à une réaction acide contribuant à l'altération chimique des carbonates présents dans les roches sédimentaires au travers desquelles elles s'infiltrent. Ainsi le CO₂ se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. A la suite d'altérations chimiques et de l'érosion des sols, les eaux contiennent de la matière en suspension et un certain nombre d'éléments dissous:

- des cations tels que Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺,
- des anions tels que Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻, NO₃⁻
- des gaz dissous, essentiellement CO₂ et O₂
- des matières organiques tels que les acides humiques.

Si les matières en suspension ne présentent pas de problèmes majeurs car, d'une part, elles peuvent être éliminées par simple décantation, voir filtration et, d'autre part, si elles forment des dépôts, ces derniers manquent de cohésion ; le cas des matières dissoutes est plus délicat. En effet, s'il n'y a pas un traitement préalable (déméralisation par exemple), les eaux chargées provoquent la formation de dépôts cohérents sur les parois en contact. On parle alors de *l'entartrage*.

Ce phénomène est non seulement influencé par la qualité de l'eau mais aussi par les conditions auxquelles cette eau est soumise. Il touche de nombreux secteurs à savoir, les circuits de distribution d'eau potable et sanitaire, les circuits d'eau industrielle (aéroréfrigérants atmosphériques, échangeurs de chaleur, chaudières....) et les membranes utilisées pour le dessalement des eaux. Les conséquences de ce dépôt sont principalement de trois ordres: hydraulique par obstruction partielle ou totale des conduites, thermique à cause de leur mauvais coefficient de transfert thermique et mécanique.

La nature chimique des tartres est variée et fonction des roches préalablement traversées par l'eau. Le tartre est composé plus fréquemment de [6] :

- sels de calcium (carbonates, sulfates),
- sels de magnésium (carbonates, hydroxydes),
- silice et silicates (silico-aluminates de calcium et de magnésium).

Cependant le composé majoritairement présent reste le carbonate de calcium. C'est pour cela que notre étude sera basé sur le comportement du système calco-carbonique.

I.4 Description du système calcocarbonique

Parmi les différents éléments composant une eau naturelle, certains sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système que l'on appelle le système calco-carbonique [7]. La réaction de base peut s'écrire:



La réaction de l'équation I.1 correspond à un système triphasé: gaz (CO₂), liquide (eau) et solide (CaCO₃). Nous sommes, donc, en présence d'un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquels des transports de matière pourront s'effectuer.

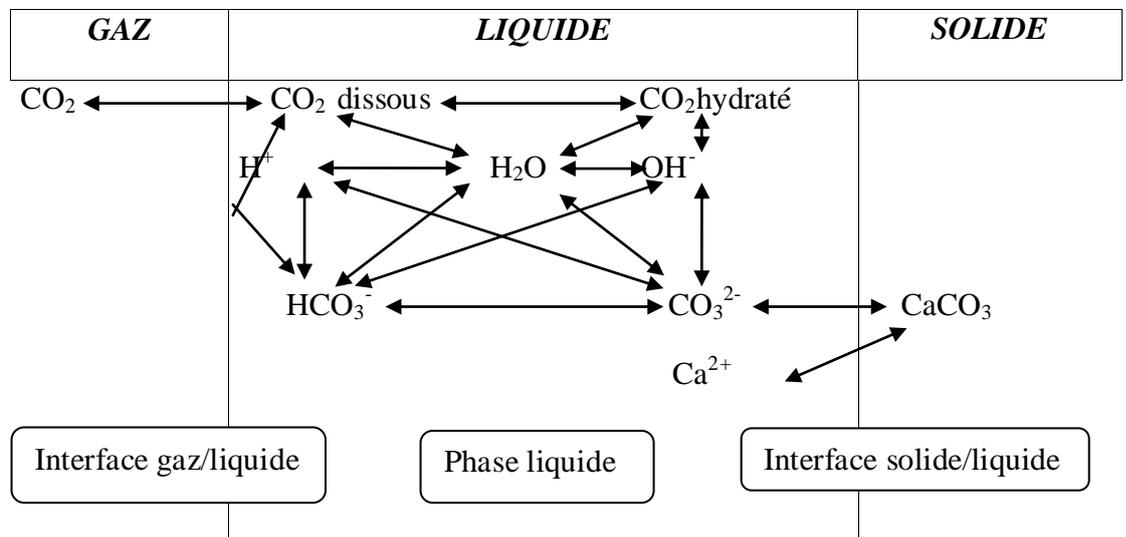


Figure I.4: Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide [8].

I.4.1 Les équilibres

A. Interface gaz /liquide

A l'interface gaz/liquide, l'équilibre d'absorption du CO₂ est régi par la loi d'Henry:

$$P_{\text{CO}_2} = H(\text{CO}_2) \quad \text{Eq.I.2}$$

Avec H: coefficient d'Henry, P_{CO₂}: pression de CO₂ et (CO₂): activité du CO₂.

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO₂ varient de 3.10⁻⁴ atm (P_{CO₂}atmosphérique), valeur avec laquelle se trouve en équilibre toutes les eaux douces de

surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO_2} d'eau profonde et à la P_{CO_2} rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine ($P_{CO_2} = 10^{-1}$ atm).

B. Phase liquide

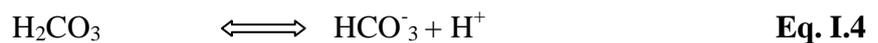
Au sein de la phase liquide se développent les équilibres ioniques en solution concernant:

- La dissolution et l'hydratation du CO_2



En effet, le degré exact d'hydratation du CO_2 n'est pas connu. L'acide carbonique, sous la forme H_2CO_3 , n'a jamais été isolé en solution aqueuse à température ambiante [7].

- La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu:



La loi d'action de masse permet de relier entre elles les activités des différents ions impliqués dans chaque réaction équilibrée selon les expressions:

$$\frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-K_1} \quad \text{Eq. I.6}$$

$$\frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-K_2} \quad \text{Eq. I.7}$$

A partir des relations (Eq.I.6 et Eq.I.7), la répartition du carbonate entre les trois formes sous lesquelles on le rencontre en solution peut être déterminée:

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I.8}$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-K_1}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I.9}$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-K_1-K_2}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I.10}$$

- à $pH = (k_1+k_2)/2$, la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogénocarbonate.
- à $pH = k_1$, la solution comporte 50% de CO_2 dissous et 50% d'ion HCO_3^- .
- à $pH = k_2$, la solution comporte 50% d'ion HCO_3^- et 50% d'ion CO_3^{2-} .

➤ à pH < 5, elle contient essentiellement du CO₂.

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de répartition des trois espèces en fonction du pH à une température donnée.

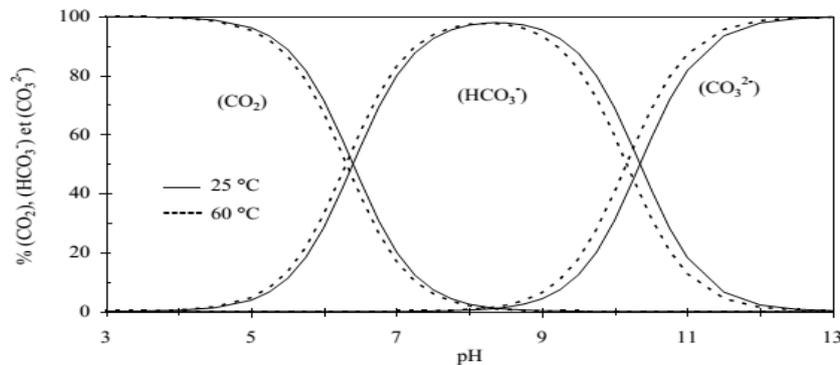


Figure I.5: Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH.

En solution aqueuse, il faut aussi tenir compte des ions H⁺ et OH⁻ dont les activités sont reliées par la relation classique du produit ionique de l'eau:



$$[H^+][OH^-] = 10^{-K_e} \quad \text{Eq. I.12}$$

Enfin, il convient de respecter la condition de neutralité électrique de la solution qui s'écrit:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad \text{Eq. I.13}$$

○ La formation de complexes: cette notion a été introduite [9] pour expliquer des anomalies constatées entre prédictions théoriques et observations expérimentales dans le cas de milieux très riches en ions étrangers. Les complexes de l'ion Ca²⁺ sont les plus étudiés. Le CaCO₃ a fait l'objet de plusieurs études afin de mettre en évidence son influence sur les conditions d'équilibre et de calculer sa constante d'équilibre [10-12]. Cette paire d'ions de charges opposées peut être considérée comme une entité thermodynamique, en équilibre avec les ions libres de la solution, l'équilibre étant défini par une constante thermodynamique.



$$\frac{[CaCO_3]}{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]} = 10^{-K_3} \quad \text{Eq. I.15}$$

D'autres complexes d'ions sont également signalés comme MgCO_3 et MgHCO_3^+ [13,14], NaHCO_3 , $\text{Na}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , NaSO_4^- , MgSO_4 , dont **Thrailkil** [15] donne quelques valeurs de constantes d'équilibre.

C. Interface liquide/solide

L'ion calcium est susceptible de réagir avec les anions présents en solution (l'ion hydroxyle, l'ion hydrogénocarbonate ou l'ion carbonate) pour donner à l'interface liquide/solide l'un des trois précipités correspondants. Les trois produits de solubilité seront notés par définition:

$$[\text{Ca}^{2+}].[\text{OH}^-]^2 = P \quad \text{Eq.I.16}$$

$$[\text{Ca}^{2+}].[\text{HCO}_3^-]^2 = B \quad \text{Eq. I.17}$$

$$[\text{Ca}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}] = \pi \quad \text{Eq.I.18}$$

Le composé dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions de travail utilisées, imposera la limite de solubilité régissant l'équilibre du système triphasé. Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles.

I.4.2 Rupture des équilibres

La rupture de ces équilibres peut résulter:

- ✓ d'un échange de CO_2 entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée,
- ✓ d'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de CaCO_3 ,
- ✓ d'une vaporisation partielle de la phase liquide,
- ✓ ou de l'association de plusieurs de ces causes.

I.4.3 Cinétique d'évolution

La seule rupture de l'état d'équilibre calco-carbonique, par rapport à la calcite, variété la plus stable du carbonate de calcium, ne conduit pas à la précipitation comme le prévoit la thermodynamique. Pour bien appréhender ce phénomène, il faut tenir compte, en plus de l'aspect thermodynamique, de l'aspect cinétique de l'évolution du système triphasé, évolution induite par la rupture d'équilibre, qui peut être modélisé comme un processus multi-étapes[7].

✚ La première étape correspond à la cinétique d'échange du CO₂ à l'interface gaz/liquide qui obéit à la loi de transfert de CO₂ qui se fait par diffusion à travers deux couches limites situées côté gaz et côté liquide, de part et d'autre de l'interface. L'expression de la vitesse d'échange de CO₂ a la forme générale des équations de vitesses des phénomènes contrôlés par un processus de diffusion, ce qui s'écrit:

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = \frac{S}{V} K_T ([\text{CO}_2]^* - [\text{CO}_2]) \quad \text{Eq.I.19}$$

où

- S est l'aire de l'interface
- V est le volume de la phase liquide
- K_T est un coefficient de transfert global.
- $[\text{CO}_2]^*$ est la concentration en CO₂ dans le liquide qui serait en équilibre avec la P_{CO_2} caractérisant la phase gaz.
- $[\text{CO}_2]$ est la concentration réelle, au temps t, du CO₂.

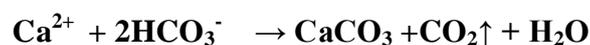
La vitesse d'échange est d'autant plus grande que le rapport S/V est élevé, c'est-à-dire que le système est plus dispersé. Le coefficient de transfert K_T dépend du régime d'écoulement du fluide, de la température et de la géométrie de l'installation.

✚ La deuxième étape correspond au réajustement ionique en phase liquide. Sa vitesse d'évolution peut s'expliquer par les lois de la cinétique en phase homogène. Le temps de réponse est de l'ordre de la seconde et elle ne serait en aucun cas constituer l'étape cinétiquement limitante.

✚ A l'issue de cette deuxième étape, les concentrations ioniques en particulier le produit $[\text{CO}_3^{2-}].[\text{Ca}^{2+}]$, ont subi une évolution. Si le produit de solubilité du carbonate ou de l'une de ses trois variétés allotropiques, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut s'amorcer. Cette troisième étape, dont le temps de réponse peut être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante.

I.5 Phases de formation du carbonate de calcium

L'eau naturelle peut devenir entartrante par déplacement de l'équilibre carbonique vers la formation de CaCO₃ selon la réaction suivante :

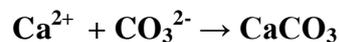


La précipitation de CaCO_3 ne peut avoir lieu que si un degré de sursaturation est atteint. Cette condition n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse le produit de solubilité K_S n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide (tartre) [16,17]. Le produit ionique $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$ est alors supérieur à K_S , mais l'écart entre ces deux valeurs n'est pas suffisant pour provoquer l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calco-carbonique : c'est le phénomène de sursaturation.

Selon Ghizellaouiet coll. [18], la précipitation de carbonate de calcium comporte deux étapes : la germination et la croissance cristalline.

I.5.1 Germination (nucléation)

A ce stade, les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent formant un germe selon la réaction chimique suivante :



Le passage de l'énergie libre de ce germe à un maximum donne lieu à un cristal. La germination peut se dérouler selon deux processus différents : homogène et hétérogène.

a) Germination homogène

La germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée, si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [19]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [20]. Ghizellaoui [18] note l'apparition des germes colloïdaux de carbonate de calcium lorsqu'une eau est suffisamment calcifiée (coefficient de sursaturation $\alpha > 1$).

b) Germination hétérogène

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (métal, polymère), elle est dite hétérogène. Selon Roques [21] la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence, au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée, d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

Si le produit de solubilité de CaCO_3 amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. Alors que si le produit d'activité ionique (Ca^{2+}) .

(CO_3^{2-}) au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et celui de l'amorphe, la germination est hétérogène [22].

I.5.2 Croissance cristalline

Le développement des germes déjà formés, que ce soit homogène ou hétérogène, conduit à la formation des cristaux. Cette étape intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide-solide [4]. Cette étape comprend deux processus : le transport diffusionnel à la traversée de la couche limite, qui peut être modélisé par la loi de Fick et une cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroule au voisinage immédiat des faces cristallines (comme la déshydratation des ions transportés avant inclusion dans le cristal et la déprotonation de HCO_3^-) [23].

I.6 Formes hydratées de CaCO_3

I.6.1 CaCO_3 monohydraté

Le carbonate de calcium monohydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), peut être synthétisé au laboratoire et est aussi rencontré en milieu naturel. Krauss et coll. [24] l'ont obtenu par déshydratation des cristaux d'ikaites ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), dans un milieu exempt de tout additif. En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens. Il cristallise dans le système hexagonal. Il a été précipité sous forme de sphérulites d'un diamètre voisin de 100 μm . La solubilité de ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), est plus importante que celle de la forme anhydre [25,26].

I.6.2 CaCO_3 amorphe

Le carbonate de calcium amorphe peut être obtenu par lyophilisation de solution de bicarbonate de calcium à une température inférieure à 15 °C. Ce composé ne possède pas de forme cristalline, il est souvent décrit sous la forme de sphérulites de diamètre inférieur au micromètre. La solubilité de CaCO_3 amorphe est plus importante que celle de la forme anhydre et elle diminue avec l'augmentation de la température [27]. A des températures entre 14 et 30 °C, CaCO_3 amorphe se transforme en vaterite et en calcite [28].

I.6.3 CaCO_3 hexahydraté

Cette variété peut être synthétisée au laboratoire et est aussi rencontrée en milieu naturel. Elle a été identifiée pour la première fois par Pauly en 1963 dans les eaux froides de

Fjord Ika. Le $(\text{CaCO}_3,6\text{H}_2\text{O})$ cristallise dans le système monoclinique selon un faciès en plaquette, ou sous forme de prisme. A la température ambiante, $(\text{CaCO}_3,6\text{H}_2\text{O})$ évolue rapidement vers des formes anhydres avec une augmentation très prononcée du volume[26].

I.7 Influence de certains paramètres sur l'entartrage

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels :

I.7.1. Température

L'augmentation de la température augmente la solubilité de CaCO_3 , ce qui pourrait sembler contraire au fait que l'entartrage soit plus important à chaud qu'à froid. En réalité, c'est la diminution de la solubilité de CO_2 provoquée par l'augmentation de la température qui déplace l'équilibre chimique dans le sens de formation de CaCO_3 [21].

L'étude de l'effet de la température sur la cinétique de précipitation de CaCO_3 a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux[29,30].

I.7.2 pH

Les vitesses de germination et de croissance cristalline augmentent avec l'augmentation du pH de la solution. L'alcalinisation d'une solution peut induire la formation de CaCO_3 , alors que l'acidification peut entraîner la dissolution du CaCO_3 solide[23].

L'analyse morphologique montre que le CaCO_3 précipite sous la variété vaterite à plus de 90% pour la solution à pH=6. Plus le pH augmente, plus la fraction de calcite devient importante et devient majoritaire à pH=7.27[19,31].

I.7.3 Composition chimique de l'eau

Les eaux naturelles contiennent des ions étrangers, d'impuretés et des molécules organiques, qui jouent un rôle important sur la germination et sur la croissance du carbonate de calcium. Ils peuvent agir selon deux modes :

- En solution, les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base et augmenter par ce fait la force ionique, donc l'état de sursaturation de la solution.
- L'adsorption des ions étrangers sur la surface de solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface.
 - o L'ion magnésium est présent dans beaucoup d'eaux naturelles et possède une influence considérable sur la cristallisation du carbonate de calcium comme cela a été montré

par Cailleau et coll. [32]. Un rapport $[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}]$ entre 0.1 et 0.5 réduit de 50% la vitesse de croissance de la calcite [33]. Chen et coll. [34] ont montré que les ions $[Mg^{2+}]$ s'adsorbent sur les cristaux pour inhiber la précipitation de $CaCO_3$, cela conduit à l'augmentation de la rugosité de la surface et par conséquent la déformation des cristaux. Barchiche et coll. [35] ont trouvé que les ions $[Mg^{2+}]$ empêchent la déposition de $CaCO_3$ des eaux de mer en favorisant la brucite ($Mg(OH)_2$) pour des potentiels inférieurs ou égales à -1,3 V/ECS.

○ La présence des chlorures dans l'eau augmente très légèrement son pouvoir entartrant tandis que les sulfates diminuent la vitesse d'entartrage et augmente légèrement le temps de germination [36,37]. Barchiche[38,39] a montré que les ions SO_4^{2-} retardent la déposition du calcaire des eaux de mer alors qu'ils favorisent la déposition magnésienne à -1,0V/ECS. Cailleau et coll. [32] ont étudié l'influence de l'anion SO_4^{2-} . Ils ont constaté que cet ion diminue la vitesse de croissance des cristaux en favorisant la formation de calcite, et inhibe la transformation des lentilles de vatérite.

○ La présence dans l'eau d'ions cuivre ou d'ions zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau [40-42]. Meyer [43] a évalué l'effet de 34 différents additifs (organiques et inorganiques) sur la vitesse de formation de la calcite. Il montre qu'une concentration de 6.10^{-8} M de Fe^{2+} réduit la vitesse de croissance de $CaCO_3$ de 80%. Herzog et coll. [44] ont observé que l'ajout de faibles concentrations en Fe^{2+} diminue le taux de croissance des cristaux de calcite, mais a peu d'effet sur la croissance de l'aragonite ; comme des traces de Fe^{2+} inhibent la transformation de l'aragonite en calcite.

I.7.4 Nature du substrat

Tlili[19] a étudié l'effet de la nature du substrat sur la cinétique de déposition du $CaCO_3$. Différents matériaux, tels que le PVC, polyamide, chrome, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre ont été testés. L'analyse MEB montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du $CaCO_3$ déposé. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et sur l'acier à forte et à faible concentrations en $CaCO_3$ dans la solution. A une concentration de 40°F, sur les autres supports, cuivre, nickel, aluminium, verre et or, la vatérite est la forme majoritairement précipitée. Vers les faibles concentrations en $CaCO_3$ en solution, sur ces mêmes matériaux, le $CaCO_3$ se précipite sous forme calcite.

Ben Amor et coll. [20] montrent que la nature du substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation des eaux dures à température élevées, mais possède un effet considérable sur le

type de nucléation. Le dépôt formé est plus important sur les matériaux plastiques que sur les métaux.

I.7.5 Dureté de l'eau

Le dépôt de carbonate de calcium est en fonction de la sursaturation de la solution en ion calcium et en ion carbonate. Une eau calcifiante favorise la formation rapide de tartre et les temps d'entartrage sont plus courts[35,36,45].

Jaouhari[5] constate, cependant, par chronoélectrogravimétrie, que l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} accélère la vitesse d'entartrage. Le palier de masse est d'autant plus élevé que la concentration en calcium est plus importante.

Tlili[19] a montré que la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'une des formes hydratées est atteint. Il affirme également que la germination est plus rapide et le nombre de germes formés plus important quand la concentration en calcium augmente. L'ajout de quantités croissantes de calcium a pour effet de favoriser la calcite progressivement au détriment de la vaterite.

Gabrielli et coll. [46] montrent que lorsque la concentration en carbonate de calcium est assez grande, la calcite est seule présente sur un substrat d'or. En revanche, lorsque la teneur en CaCO_3 est faible, ils observent de la vaterite.

I.7.6 Influence du potentiel de polarisation

En régulation potentiostatique entre -0,8 et -1 V/ECS, Luo et coll. [47] obtiennent des dépôts plus rapides pour les potentiels les plus cathodiques. Un potentiel de -0,8 V/ECS n'est pas assez cathodique pour former des dépôts, par contre, à -0,9 et -1 V/ECS, les dépôts formés sont denses et composés de gros grains possédant une composition très voisine dont les épaisseurs augmentent lorsque le potentiel diminue. Ceci rejoint les conclusions de Wolfson [48] et de Lee [49].

Certains auteurs utilisent les paramètres $\text{Ca}+\text{Mg}$ et Ca/Mg (respectivement la quantité en masse de calcium et de magnésium dans le dépôt et le rapport de ces quantités) pour juger l'influence des différents paramètres. Ainsi, Hartt et coll. [50] notent que plus le potentiel est cathodique, plus le rapport Ca/Mg est petit. Finnegan [51,52] observe que la quantité $\text{Ca}+\text{Mg}$ augmente lorsque le potentiel est plus cathodique, donnant des dépôts d'autant plus rapidement bloquants.

Luo et coll. [47] ont observé, dans la plupart des cas, des dépôts sous forme d'aragonite. La présence du magnésium est décelée sous la forme d'une fine couche. De plus, les faciès obtenus sont analogues quel que soit le potentiel [53]. Le changement de potentiel n'affecte en aucun cas la morphologie des dépôts.

I.7.7 Influence de l'écoulement

L'entartrage électrochimique est basé sur la réduction de l'oxygène. Cette réaction étant contrôlée par la diffusion de l'oxygène dissous en solution. L'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une augmentation de la densité de courant limite de diffusion.

Hartt et Walfson [48] pensent que le pH interfacial diminue lorsque l'écoulement augmente, ce qui ralentit la vitesse d'entartrage. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par Deslouis et coll. [54] ont montré qu'en absence d'espèces susceptibles de réagir à la surface de l'électrode, la variation de pH (ΔpH) provoquée par l'oxygène dissous entre la surface de l'électrode et le reste de la solution n'est pas influencée par l'hydrodynamique.

I.8 Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau

La précipitation de CaCO_3 peut intervenir sous l'action d'un phénomène local telle que l'augmentation du pH. On peut augmenter la solubilité de CaCO_3 par addition de gaz carbonique selon l'équilibre : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. C'est ainsi que l'on explique l'augmentation de la solubilité du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère lorsque la température augmente, du fait du dégagement du CO_2 (moins soluble à chaud).

Forme cristalline	Solubilité (mg/l)	
	A 25°C	A 50°C
calcite	14 ,33	15 ,04
aragonite	15 ,28	16,17
CaCO_3 amorphe	14,45	15,15

Tableau I : Solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium dans l'eau à deux températures[55].

Température (°C)	Concentration de CO ₂	
	mmol/l	mg/l
15	45,5	2,00
20	39,1	1,72
25	34,1	1,5
30	30	1,32
35	26,6	1,17

Tableau II : Concentration de CO₂ dissous dans l'eau en fonction de la température[56].

I.9 Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez lent à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Plusieurs techniques ont été développées et sont basées sur différents principes physico-chimiques qui visent à accélérer le pouvoir d'entartrage. Elles peuvent également servir à évaluer, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, l'efficacité des traitements chimiques et physiques.

Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories :

I.9.1 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques consistent à la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par la polarisation de cette électrode à un potentiel suffisamment négatif (figure I.6) [56]. La chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont les méthodes couramment utilisées pour l'investigation du phénomène d'entartrage et l'évolution du pouvoir entartrant. La chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique seront détaillées dans la partie mise en œuvre expérimentale. Seule la chronoélectrogravimétrie sera brièvement présentée dans cette partie.

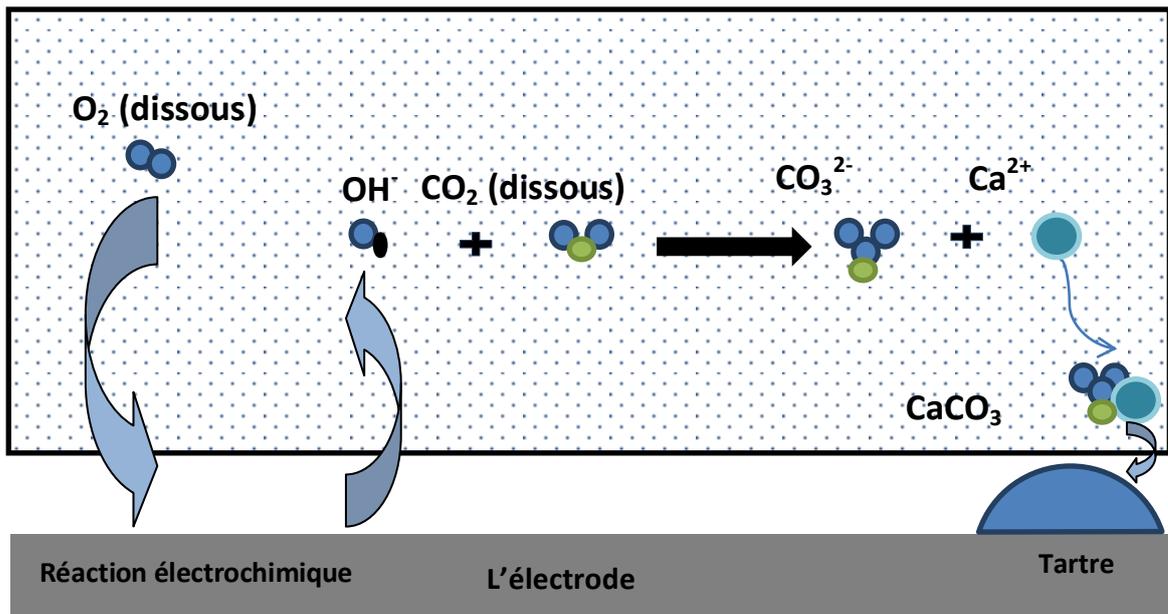


Figure I.6: Représentation schématique de l'électrodéposition du CaCO_3 à la surface d'une électrode métallique

✚ Chronoélectrogravimétrie (CEG)

La CEG résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée au moyen d'une microbalance à cristal de quartz[57]. Cette technique donne accès non seulement au temps d'entartrage, mais aussi à la masse déposée au cours du temps, qui est associée à l'épaisseur du dépôt formé.

I.9.2 Méthodes chimiques

a. Méthode de pH critique

Cette méthode consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par addition d'ions hydroxydes (sous forme de NaOH), jusqu'à l'obtention de la précipitation du CaCO_3 . L'augmentation du taux de sursaturation de l'eau par neutralisation des ions hydrogénocarbonates entraîne la germination du carbonate de calcium puis sa précipitation.

Le pH maximal est appelé pH critique, et l'augmentation du pH concerne l'ensemble de la solution, de sorte que la germination a lieu en phase homogène. C'est une différence fondamentale par rapport aux méthodes électrochimiques d'évaluation du pouvoir entartrant où l'augmentation du pH est localisée dans la couche de diffusion de l'électrode (germination hétérogène).

b. Précipitation rapide contrôlée (PRC)

La PRC consiste à suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par pH-métrie et conductimétrie. On étudie le comportement d'une eau en la portant par agitation régulière, à un degré de sursaturation de l'ordre de 20 à 30 K_s . Ainsi dégazée, l'eau reste dans le domaine de précipitation hétérogène et on peut alors suivre la précipitation du carbonate de calcium à l'aide des mesures classiques du pH et de la conductivité de la solution[18].

c. Méthode de la double décomposition

Cette méthode consiste à sursaturer l'eau par un mélange de deux solutions, le plus souvent le chlorure de calcium CaCl_2 et le carbonate Na_2CO_3 ou hydrogénocarbonate NaHCO_3 . Ces solutions contiennent aussi des ions sodium et chlorure en concentration non négligeable[19].

I.9.3 Méthode thermique

Les méthodes thermiques provoquent la précipitation de carbonate de calcium par le déplacement des équilibres carboniques et l'effet de la concentration dû à l'évaporation de l'eau [58]. La précipitation est provoquée, soit par chauffage de la solution à étudier, soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact[57].

Dans la plupart des situations réelles, l'entartrage est provoqué par des effets thermiques et non électrochimiques : le chauffage de l'eau entraîne le dégagement du dioxyde de carbone dissous (sa solubilité diminue lorsque la température augmente), il en résulte une augmentation du pH et la précipitation du CaCO_3 [19].

Chapitre II
Traitements
anti-tartre

Chapitre II

Traitements anti-tartre

II.1 Introduction

Le problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques alimentées en eaux naturelles ou de distribution, est la formation de dépôts qui sont constitués essentiellement de carbonate de calcium.

Plusieurs études ont été menées pour lutter contre ce problème, mais cette étude devient complexe si on tient compte d'une part de la composition très variée des eaux naturelles et, d'autre part, des phases cristallographiques du carbonate de calcium.

Afin de palier au fléau d'entartrage, plusieurs traitements sont préconisés: traitements externes (amont) qui agissent sur les causes, ou traitements internes (aval) qui agissent sur les conséquences.

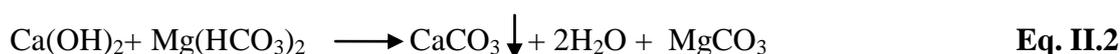
II.2 Traitements externes

II.2.1 Décarbonatation

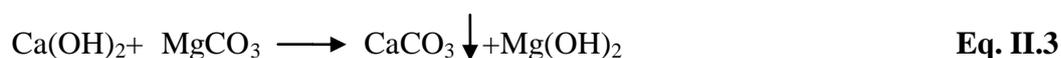
Cette technique est utilisée pour éliminer la dureté carbonatée due à la teneur en hydrogénocarbonates et carbonates de calcium et de magnésium, en faisant passer l'eau à travers une résine échangeuse d'ions. Ce traitement ne conduit qu'à une élimination partielle de la somme des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , puisqu'il est sans action sur la dureté permanente [59-61].

II.2.1.1 Décarbonatation à la chaux [60]

Les réactions mis en jeu sont les suivantes:



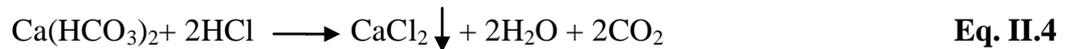
Le carbonate de magnésium étant relativement soluble, un excès de chaux conduira à la réaction:



II.2.1.2 Décarbonatation à l'acide [60]

Ce traitement est basé sur l'utilisation des acides forts tels que : HCl et H₂SO₄, mais ce type de traitement doit être accompagné d'un moyen de prévention contre la corrosion.

Les réactions sont les suivantes:



II.2.2 Adoucissement des eaux [60]

II.2.2.1 Procédé par précipitation

Les principaux procédés d'adoucissement par précipitation sont les suivantes :

- Procédé par addition de chaux.
- Procédé par addition de chaux et de soude.

a. Procédé par addition de chaux

La chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire les ions OH⁻, à la fois pour des raisons de commodité et pour des raisons économiques. Ce procédé permet de réduire la concentration en ion calcium d'une eau, et n'exerce aucune influence sur la dureté non carbonatée et sur la dureté magnésienne. On peut utiliser de l'eau de chaux (solution de Ca(OH)₂ dans l'eau), ou du lait de chaux (suspension d'un excès de chaux solide dans une solution saturée) qui a l'avantage de réduire considérablement le volume du réactif apporté.

Cet apport de chaux va réagir en plusieurs temps:

- Si l'eau traitée contient du CO₂ agressif, la première étape sera une neutralisation selon:



Ou ce qui est équivalent, selon:

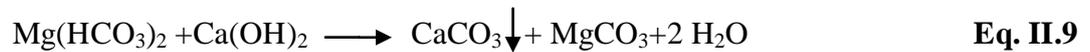


- A l'issue de cette neutralisation du CO₂, on peut considérer que le système est ramené à l'équilibre et y demeurera pendant la précipitation ultérieure de CaCO₃.

Cette phase de précipitation qui fait suite à la phase de germination, correspond à l'équation de principe:

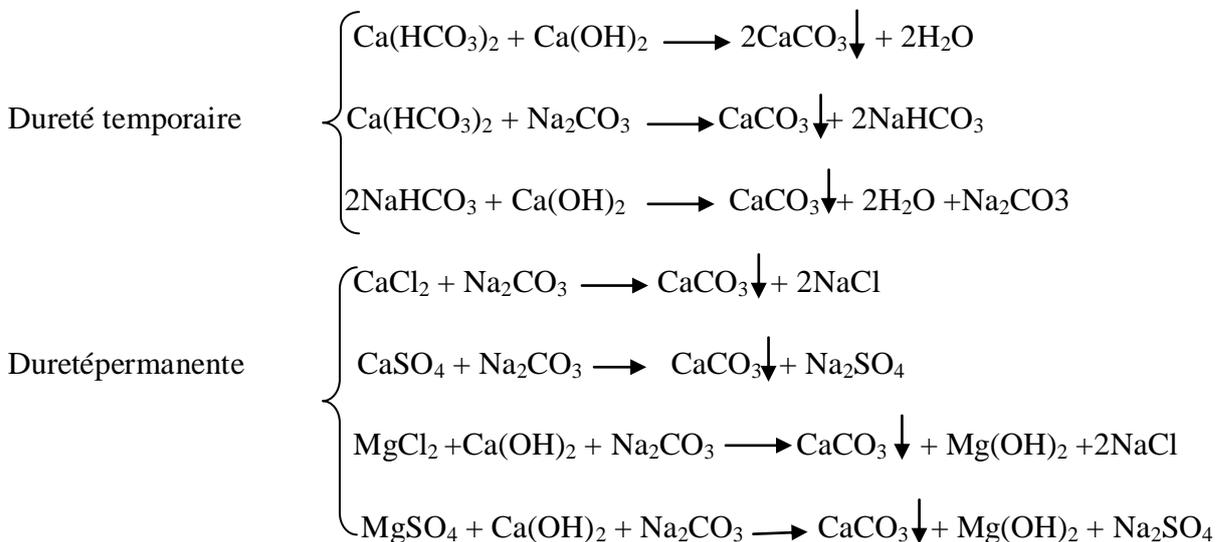


que l'on peut écrire sous sa forme équivalente:



b. Procédé par addition de chaux et de soude

Dans ce type de procédé, la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est destinée à réduire la dureté temporaire, et Na_2CO_3 pour réduire la dureté permanente, donc il est utilisé dans le cas des eaux chargées en sels de calcium autre que $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$



II.2.2.2 Procédé par échange d'ions [59,62-63]

L'échange d'ions consiste au transfert des ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble appelé échangeur d'ions ou résine, qui les capte et libère en échange d'une quantité équivalente d'ions préalablement fixés sur le support, et de même signe. Cette permutation permet de modifier la composition ionique du liquide, qui est l'objet de traitement au début de l'échange. Cette technique est utilisée pour éliminer la dureté totale d'une eau. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

- Fixation des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} selon:

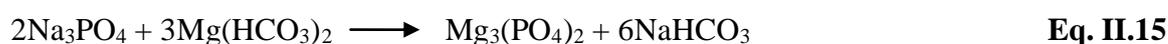
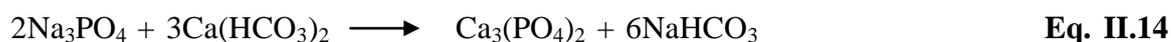


- Régénération de la résine par une solution concentrée de chlorure de sodium selon:



II.2.2.3 Adoucissement par les phosphates [60]

Cette technique de traitement repose sur l'utilisation du phosphate trisodique Na_3PO_4 , qui donne une précipitation plus complète du Ca^{2+} et Mg^{2+}



Le procédé par addition de chaux et de soude assure un adoucissement de 0,3 mg/l alors que cette méthode diminue cette valeur jusqu'à 0,03 mg/l.

II.3 Traitements internes

II.3.1 Traitement physique [64-66]

Les procédés physiques ne modifient pas la minimalisation de l'eau traitée. Leur principe consiste à modifier le processus de cristallisation des sels dans l'eau et de les précipiter sous une forme amorphe qui n'adhère pas aux surfaces solide. Il existe plusieurs procédés physiques antitartre, on peut citer:

II.3.1.1 Traitement magnétique

L'eau passe à travers un champ magnétique perpendiculaire à son trajet d'écoulement. Ce champ créé par des aimants ou électroaimants contrarie la formation des cristaux de CaCO_3 , ce qui fait que des dépôts n'adhèrent pas aux parois.

Lors de l'écoulement de l'eau, les ions de calcaire sont neutralisés et la tension superficielle de cette dernière est réduite. La série d'aimants permanents sont disposés d'une manière adéquate, règlent ainsi la vitesse du courant d'eau de telle façon que la réaction de cristallisation de carbonate de calcium dans l'eau soit transformée, ce qui empêche la cristallisation productrice de calcaire. Seul une couche protectrice de calcaire se dépose sur

les parois des conduites et des appareils qui transportent de l'eau, le reste du carbonate de calcium est éliminé avec l'écoulement de l'eau. Ce procédé a pour avantages de:

- ✓ réduire au strict minimum la calcification, la corrosion et la perforation des systèmes de distribution d'eau.
- ✓ prolonger la durée de vie des tuyaux et des appareils transportant l'eau.
- ✓ éviter des frais de réparation et de service et économiser de l'argent tout en protégeant l'environnement.

II.3.1.2 Traitement électromagnétique

Ce procédé consiste à envoyer dans une antenne en cuivre bobiné à spires jointives sur une canalisation, des trains d'ondes électromagnétique de moyenne fréquence (quelque KHz). Ces ondes électromagnétiques empêchent ainsi la formation de dépôt de tartre sur les canalisations. L'avantage de ce procédé est que leur fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement réalisé, en plus cette technique ne modifie pas les propriétés physicochimiques de l'eau (dureté, pH, résistivité, etc.) et sa potabilité.

II.3.1.3 Traitement par macroélectrolyse

L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversé par une anode en titane. On envoie à travers cette cellule d'électrolyse une tension électrique bien déterminée qui permet la formation du carbonate de calcium en solution, ce qui permet d'abaisser la dureté. La dureté de l'eau est ramenée à la valeur souhaitée en jouant sur le temps de l'électrolyse de l'eau. Ce procédé représente les mêmes avantages que le traitement électromagnétique.

II.3.2 Procédés chimiques

Ils sont fondés sur l'utilisation d'inhibiteurs d'entartrage qui ont largement fait preuve de leurs efficacités [64-65,67]. Ils s'adsorbent de façon sélective sur les sites de croissance des germes de calcium. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et empêchent de s'agglomérer entre eux. Ceci entraîne un retard de la croissance du cristal ce qui diminue la quantité de dépôt sur les surfaces à protéger. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire l'incrustation. Ce mode d'action est différent de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stœchiométrique avec

les ions calcium, or, l'effet tartrifuge se manifeste à des concentrations inférieure à 1/1000 de celles en ions calcium présents en solution ce qui exclut la complexation quantitative de ces ions en solution. Ces produits, bien qu'ayant une toxicité extrêmement faibles, ne sont pas autorisés dans les eaux de distribution. Beaucoup de composés organiques ou inorganiques du phosphore manifestent à l'expérience un très net pouvoir tartrifuge. Parmi ces inhibiteurs, on cite [59]:

II.3.2.1 Phosphates condensés

Dit aussi phosphates inorganiques ou phosphates moléculaires. Les tétraèdres PO_4^{3-} peuvent s'associer en présence d'un ou plusieurs atomes d'oxygène pour donner toute une gamme de produits parmi lesquels les plus intéressantes pour leur pouvoir tartrifuge sont:

- Les polyphosphates

Est une association linéaire de tétraèdres. Ralson indique que les chaines utilisées habituellement ont de 6 à 4 tétraèdres.

- les polymetaphosphates

Est une association cyclique de tétraèdres. Les 3 polymères les plus utilisés sont le tri, le tétra, l'héxametaphosphate.

- les ultraphosphates

Sont constitués de chaines linéaires de polyphosphates reliées latéralement par des ponts-P-O-P- (formule répétitive), comme exemple, le polyphosphate de sodium. Ces phosphates ont l'inconvénient de se décomposer par l'hydrolyse avec l'augmentation de la température, en donnant naissance à des ions orthophosphoriques moins efficaces comme tartrifuge.

II.3.2.2 Phosphates organiques

Ces produits manifestent une sensibilité moindre à l'hydrolyse en les comparants aux phosphates condensés et ont une activité constante dans une zone étendue de pH et de température. L'inconvénient avec ce genre de produits est qu'ils perdent leur efficacité à des hautes températures (au dessus de 80°C). Ils sont obtenus, généralement, à partir de l'acide éthylène diamine tetracétique E.D.T.A.

II.3.2.3 Inhibiteurs verts

L'emploi des inhibiteurs à base de phosphore n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement.

Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [68,69]. Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur d'extraits aqueux de produits naturels ou encore des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartique [70,71], succinique [72-74] ou tartrique.

Dans le but de comprendre le processus qui se produit à l'interface liquide/surface, Martinod et coll. [75] ont développé une procédure qui permet, à la fois, de suivre in-situ et en temps réel la croissance des particules de tartre à l'échelle micrométrique et de quantifier l'effet inhibiteur de deux substances testées : acide polymaléique et un inhibiteur commercial à base de phosphonate (PPCA), pris comme référence. Les résultats ont montré que l'acide polymaléique porté à une concentration de 4 ppm réduit considérablement la formation des dépôts de tartre en agissant aussi bien sur l'étape de nucléation que sur le processus de croissance.

Via la méthode d'électrodéposition, Martinod et coll. [76] ont testé l'effet inhibiteur de quatre substances vis-à-vis de la précipitation du carbonate de calcium dont trois sont des inhibiteurs verts (l'Inuline carboxyméthyle CMI, l'acide polymaléique et l'acide polyaspartique) et le dernier est un inhibiteur commercial (l'acide polyphosphinocarboxylique PPCA). Les résultats chronoampérométriques ont révélé une activité inhibitrice du PPCA, de l'acide polymaléique et de l'acide polyaspartique à une concentration de 4 ppm, qui génère une réduction significative du taux de déposition du carbonate de calcium. Cependant, aucune interaction notable n'a été observée avec le CMI.

L'acide polyepoxysuccinique (PESA) et l'acide polyaspartique (PASP) ont prouvé leurs efficacités en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Grâce à leurs aspects biodégradables et au fait que ce sont des substances non azotés et non phosphorés, Liu et coll. [77] ont tenté de tester leurs performances vis-à-vis de l'inhibition de phénomène de l'entartrage par la méthode statique et par la méthode de précipitation rapide contrôlée. Les résultats ont montré que le

PASP présente un meilleur effet inhibiteur des dépôts de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et BaSO_4 tandis que PESA possède une meilleure performance vis-à-vis de l'inhibition des dépôts de CaCO_3 et SrSO_4 . L'augmentation de la concentration de Ca^{2+} ou de la température réduit l'effet inhibiteur des deux acides PESA et PASP.

L'efficacité et l'application de l'acide polyepoxysuccinique (PESA) en tant qu'inhibiteur de la formation des dépôts issus de l'osmose inverse ont été étudiés par méthodes statique et dynamique par Sun et coll. [78]. Quel que soit la méthode utilisée, le PESA présente un meilleur effet inhibiteur applicable au traitement par osmose inverse des eaux contenant une large gamme de composition d'ions.

Wada et coll. [79,80] ont étudié l'effet de l'acide carboxylique sur la cristallisation du carbonate de calcium. Ils ont mentionné la présence d'acide carboxylique adsorbé sur les cristaux de calcite formés indiquée par la spectroscopie Infrarouge FTIR. Les spectres IRAS des cristaux de calcite développés en présence d'une grande quantité d'acides carboxyliques ont montré la présence de faibles bandes d'absorption dans la gamme $1640 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ en plus des bandes d'absorption des ions carbonates. Ces bandes d'absorption peuvent être assignées à l'ion carboxylate, ce qui suggère que ces ions s'adsorbent sur les cristaux de calcite occupant les emplacements cationiques.

La synthèse de nouvelles substances biodégradables à base d'acides a fait l'objet de certains travaux. Wang et coll. [81] ont synthétisé l'anhydride maléique-acide oxalique-carboxylate allyloxy-8-hydroxy-1,3,6-acide pyrenetrisulfonique sel trisodium (pyranine) (MA-APEM-APTA) et l'ont testé sur le phénomène de précipitation du carbonate de calcium. Le dosage de cette substance semble jouer un rôle important dans l'inhibition de CaCO_3 .

Récemment, Kessler a testé un nouvel inhibiteur d'entartrage non-phosphoré, il s'agit du copolymère acide acrylique (AA)-ammonium allylpolyethoxy sulfate (APES) [82, 83]. Cependant, il est très difficile de le tester par les moyens traditionnels par cause d'absence du composant phosphate active dans cette substance. L'autre inconvénient du AA-APES est sa contenance du composé azoté.

Très peu de travaux ont été axés sur l'utilisation de substances naturelles à base de plantes. Nous citons les études entreprises par Abdel Gaber et coll. [84,85] qui ont pour but de tester l'efficacité d'extraits de feuilles de figuier et d'olivier dans des solutions alcalines de CaCl_2 en utilisant les mesures conductimétriques, chronoampérométriques et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats ont montré qu'une concentration de 75 ppm en extrait de feuille de figuier fait diminuer le taux de précipitation du carbonate de calcium en

faisant baisser la sursaturation et en augmentant le temps de nucléation. Quant à l'extrait de feuille d'olivier, une concentration de 5 ppm est suffisante pour empêcher le recouvrement total de la surface de l'électrode.

Belarbi et coll. [86] ont testé l'extrait de *Poronychia argentea* dans le domaine de la réduction de la formation des dépôts de CaCO_3 sur les surfaces métalliques en utilisant les mesures électrochimiques et en faisant varier le facteur de la température et en ajoutant différents biocides. Une inhibition totale a été observée pour une concentration de 70 ppm de cet extrait dans une eau calcocarboniquement pure à 20 et 45 °C. Cependant, son efficacité diminue considérablement à 60 °C.

En plus des extraits de plantes, les vitamines ont été aussi testées dans l'inhibition des dépôts incrustants. Kumar et coll. [87] ont étudié l'effet de l'acide Pteroyl-L-glutamic (PGLU) dans différentes solutions et l'ont testé à une température qui excède 110 °C. Les études statique et dynamique ont montré que le PGLU peut être un inhibiteur potentiel d'entartrage des eaux à fortes tendance de précipitation. La caractérisation des dépôts formés révèle une déformation de la structure des cristaux ce qui explique le mécanisme d'inhibition.

Chapitre III

*Mise en œuvre
expérimentale*

Chapitre III

Mise en œuvre expérimentale

III.1 Cellule et électrolytes

III.1.1 Cellule électrochimique

L'étude de l'entartrage par voie électrochimique a été réalisée dans une cellule cylindrique en verre capacité de 150 ml à un seul compartiment muni d'une double paroi permettant la régulation de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Dans la cellule, trois électrodes sont induites, à savoir, l'électrode de référence, la contre électrode et l'électrode de travail.

III.1.1.1 Electrode de référence (ER)

L'électrode utilisée est une électrode au sulfate saturé (ESS), placée le plus près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique. Tous les potentiels indiqués dans ce travail sont donnés par rapport à cette électrode et leur unité est alors notée V/ESS.

III.1.1.2 Contre électrode (CE)

Une grille de platine rectangulaire est utilisée comme contre électrode. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyse et de minimiser l'effet de polarisation.

III.1.1.3 Electrode de travail

La surface mise en contact avec la solution de travail est un disque d'or et de cuivre (99,997%) de surfaces 0.196 cm^2 . L'électrode elle-même est sous forme d'un cylindre enrobée par une résine (téflon) de manière à isoler les parois latérales et ne permettre que le contact de la surface de la base de ce cylindre avec l'électrolyte. L'embout est relié à une tige de fer pour permettre la conduction d'électricité. Cette électrode est reliée à un moteur qui assure une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode. Le dispositif tournant est de type Tacussel, type CV101 dont la vitesse de rotation comprise entre 0 et 5000 tr/min. L'utilisation d'un tel système offre la possibilité d'étudier le comportement d'une électrode dans les conditions d'agitation variables et bien définies.

Traitement de la surface de l'électrode de travail

- **Polissage mécanique**

Le polissage de la surface de l'électrode de travail est une phase très importante de la préparation de l'expérience. En effet, il peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix de la méthode de polissage est dicté par la dureté du métal à polir et par ses propriétés chimiques. Nous avons effectué un polissage mécanique pour l'électrode en cuivre sous courant d'eau en utilisant du papier émeri à grosseur décroissante (1200 et 4000). Le traitement de surface est effectué à l'aide d'une polisseuse de type Metaserv 2000.

- **Polissage chimique**

Afin de bien nettoyer la surface de l'électrode d'or, un polissage chimique a été effectué dans une solution d'acide acétique 0.1M dans un bain ultrason pendant 5min, puis dans l'eau distillée pendant la même période et enfin sécher l'électrode avec du papier absorbant.

Le polissage des substrats doit être effectué juste avant l'introduction des électrodes dans la solution électrolytique afin de garder les surfaces propres pour les mesures électrochimiques.

III.1.2 solutions électrolytiques

III.1.2.1 Eau calcocarboniquement pure (CCP)[5,36]

Une eau calcocarboniquement pure est une solution qui ne contient que des ions Ca^{2+} et HCO_3^- . La solution d'étude, de dureté 30°F, est obtenue par la dissolution, dans l'eau distillée, de carbonate de calcium par la technique de barbotage au dioxyde de carbone sous agitation selon la réaction suivante:



Le temps de barbotage de la solution est de 6 à 10 heures jusqu'à ce que la solution devienne limpide.

III.1.2.2 Inhibiteurs d'entartrage

➤ **Inhibiteur vert**

Afin de tester l'effet des tartrifuges sur le processus d'inhibition du phénomène d'entartrage, nous avons utilisé un produit vert préparé au laboratoire. C'est une plante

cultivée dans la région de Bejaïa et utilisée traditionnellement pour le traitement des calculs rénaux.

Préparation de l'inhibiteur :

On a pesé 10g de la poudre de l'inhibiteur qu'on a mis dans 100ml d'eau distillée porté à ébullition pendant 15min. Après filtration (avec du papier filtre sous vide), le filtrat récupéré est ajusté à 100ml avec de l'eau distillée et conservé dans une fiole fermée hermétiquement à l'abri de la lumière

➤ Inhibiteur commercial

Il est à base de poly phosphates qui s'hydrolysent selon la réaction suivante :



Ce produit dont le nom commercial est MEDPHOS se présente sous forme d'un liquide limpide de couleur jaune clair, de densité 1,1 g/cm³ et de pH=12,7.

III.2 Méthodes d'études

III.2.1 Voltampérométrie

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant. Pour une réaction rapide, le courant est entièrement limité par le transport de matière et présente un plateau dit palier de diffusion.

Dans le cas d'une électrode à disque tournant, l'intensité du courant limite varie linéairement avec la racine carrée de vitesse de rotation de l'électrode selon l'équation de LEVICH:

$$I_i = 0.62.n.F.S.D^{2/3}.\eta^{-1/6}.\omega^{1/2}.C = K.\omega^{1/2} \quad \text{Eq. III.3}$$

Avec:

n: nombre d'électrons échangés

F: constante de Faraday (96500 C/mol)

S: surface de l'électrode de travail (cm²)

D: coefficient de diffusion de l'espèce (cm².s⁻¹)

ω: vitesse de rotation de l'électrode de travail (rad/s)

η : viscosité cinématique du milieu (cm^2/s)

C: concentration de l'espèce en solution ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)

K: constante de LEVICH ($\text{A}/(\text{rad}/\text{s})^{1/2}$)

Les tests de voltammétrie, de chronoampérométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique s'effectuent à l'aide d'un même montage (figure III.1). Ce dernier est composé de:

- un potentiostat (P)/galvanostat (G) de marque Radiomètre PGP 201 permettant d'imposer une intensité, un potentiel, ou un balayage en fonction du temps.
- la cellule contenant les électrodes de travail, de référence et la contre électrode.
- un ordinateur muni d'un logiciel « voltmaster 1 » qui contrôle l'ensemble des fonctions du P/G et permet de traiter les courbes expérimentales obtenues.

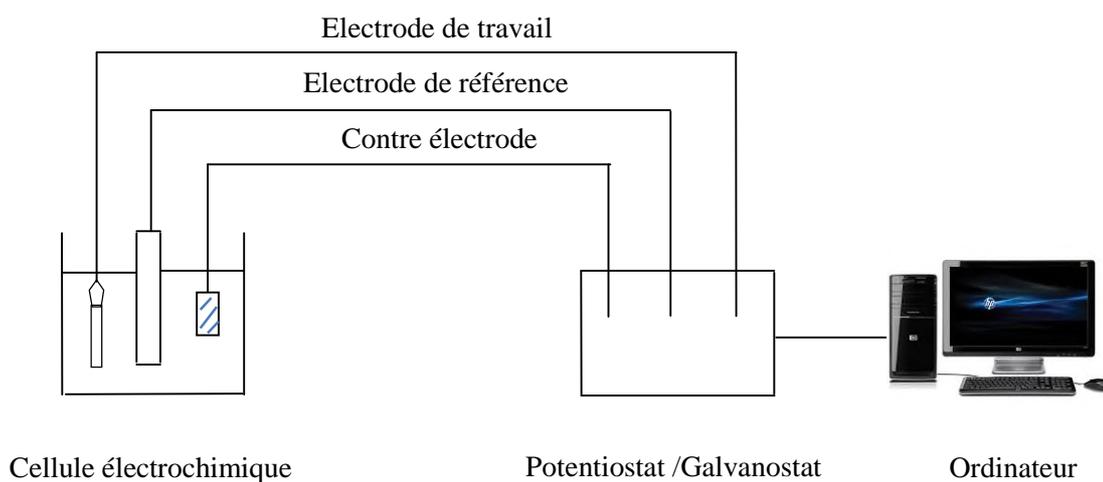


Figure III.1 : Montage électrochimique.

III.2.2 Chronoampérométrie (CA)

Cette méthode, qui porte également le nom « d'essai d'entartrage accéléré », a été appliquée au processus d'entartrage en 1985 par Lédion et coll. [56,88] et a fait l'objet de divers développements et de diverses améliorations. Le principe consiste, selon Leroy et coll. [89] et Bornhauser et coll. [90], à recouvrir de carbonate de calcium une surface métallique portée à un potentiel négatif fixe de -1 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl. L'application de ce potentiel négatif entraîne, essentiellement, la réduction de l'oxygène à la surface du métal selon l'équation:



III.4

Ou



Au voisinage de cette électrode, la présence des ions hydroxydes entraîne une augmentation du pH local et les ions hydrogénocarbonates peuvent être alors transformés en ions carbonates selon la réaction:



L'augmentation de la teneur en CO_3^{2-} entraîne alors la précipitation du carbonate de calcium à la surface de l'électrode.



La figure III.2 donne l'allure de la courbe qui représente l'enregistrement de l'intensité du courant en fonction du temps dans le cas d'une eau entartrante.

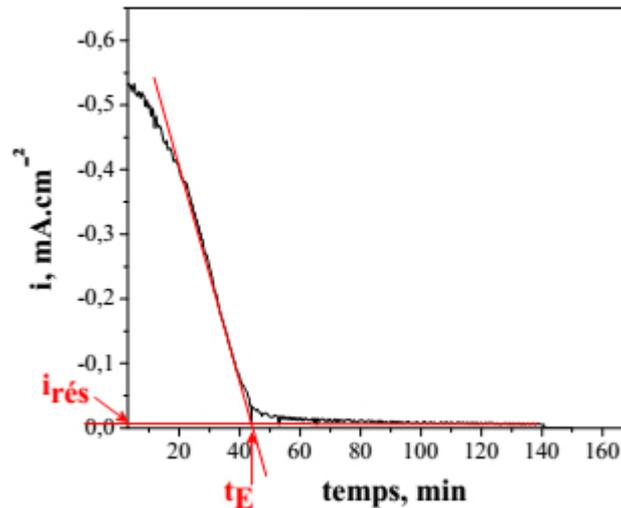


Figure III.2 : Courbe type d'entartrage accéléré [91].

- **Le courant initial (i_0)** : qui est la valeur du courant de réduction de l'oxygène dissous à $t=0$, quand la surface de l'électrode est encore nue.
- **Le temps d'entartrage (t_E)** : grandeur qui correspond à la durée de la diminution du courant cathodique jusqu'à atteindre une stabilisation au courant résiduel i_{res} . Elle est

donnée par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant. Plus le temps d'entartrage est faible, plus grand sera le pouvoir entartrant de la solution.

Au cours du temps, le dépôt de carbonate de calcium recouvre progressivement la surface métallique et isole le métal de la solution. L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface se fait et la pente correspondante donne une idée comparative des vitesses d'entartrage (formation du dépôt). L'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe chronoampérométrique avec l'axe du temps correspond à t_E (temps d'entartrage conventionnel). Ce temps représente le délai nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium et caractérise le pouvoir entartrant de l'eau utilisée. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.

Le courant résiduel I_{Res} obtenu à la fin de la mesure chronoampérométrique (au-delà du temps d'entartrage) dépend de la texture du dépôt: il est d'autant plus faible que le dépôt est compact et adhérent [18].

III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Un processus électrochimique global peut se décomposer en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles ont des constantes de temps suffisamment distinctes.

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire qui repose sur la mesure d'une fonction de transfert entre la réponse en courant (ou potentiel) à une perturbation de faible amplitude du potentiel (ou courant) du système électrode/solution. En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur impédance ne peut être mesurée qu'en utilisant des signaux d'amplitudes suffisamment faibles autour d'un point de fonctionnement supposé quasi-stationnaire pendant la durée des mesures. Dans ces conditions, il peut être admis que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps si les mesures sont effectuées à des fréquences supérieures à 0.1 Hz.

Principe :

Le principe de l'impédance électrochimique est d'imposer, à un potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et ensuite enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être superposé au courant I_0 et le potentiel enregistré (figure III.3).

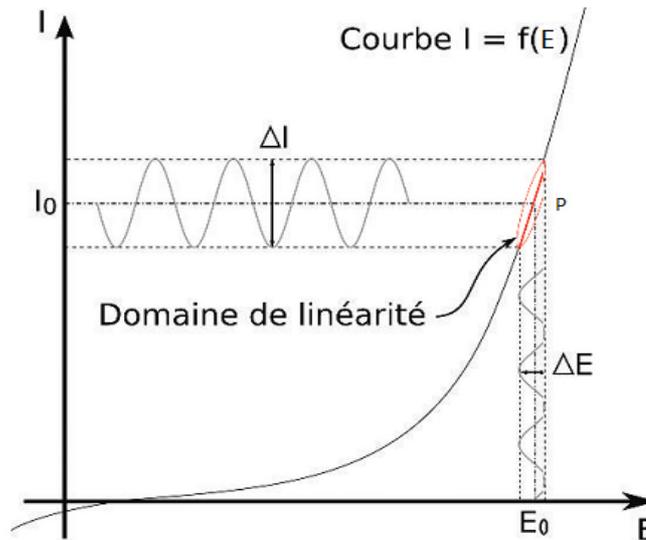


Figure III.3 : perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $P (E_0, I_0)$

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe potentiel-courant. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel.

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad \text{Eq. III.8}$$

Avec ω : pulsation en rad/s.

Alors l'impédance électrochimique, grandeur complexe, est définie à chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) = (|\Delta E| e^{j\omega t}) / (|\Delta I| e^{j(\omega t - \Phi)}) = |Z| e^{j\Phi} \quad \text{Eq. III.9}$$

Ou $j^2 = -1$.

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$: représente le module et Φ l'argument de l'impédance.

Comme $|\Delta I|$ dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée. $Z(\omega)$ peut aussi être exprimé en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re } Z(\omega) + j\text{Im } Z(\omega) \quad \text{Eq. III.10}$$

$\text{Re}Z$ et $\text{Im}Z$ ont pour unité l'ohm (Ω).

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes x et y sont respectivement $\text{Re}Z$ et $-\text{Im}Z$. Cette représentation est appelée diagramme de NYQUIST (figure III.4). Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Il est à noter qu'en électrochimie, les coordonnées positives correspondent aux valeurs négatives de la partie imaginaire (inversion par rapport à la convention utilisée par les électroniciens).

Il est à préciser que cette dernière représentation sera celle choisie dans la suite de ce manuscrit.

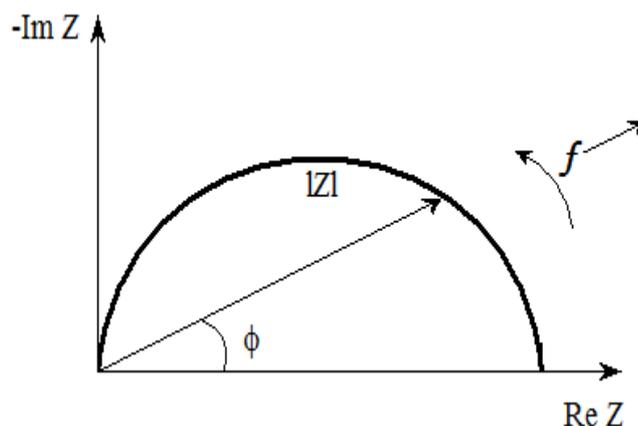


Figure III.4 : Diagramme de NYQUIST

L'impédance d'électrode est une fonction à la fois de la fréquence et du point de polarisation $P(I_0, E_0)$. La limite haute fréquence du diagramme (quelques dizaines de KHz) fournit la valeur de la résistance d'électrolyte R_e . Quant à la limite basse fréquence, elle

équivalent à $(R_e + R_p)$, R_p porte le nom de résistance de polarisation, définit comme l'inverse de la pente en P de la courbe courant-potentiel stationnaire corrigée de la chute ohmique. Ainsi :

$$R_p = (dE/dI) \Big|_{(I_0, E_0)} \quad \text{Eq. III.11}$$

Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de Z, c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

1. La contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).
2. La contribution faradique liée au courant électronique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité C_d (quelques dizaines de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$). Quant au processus faradique, il est décrit par une impédance Z_F , dite impédance faradique. Si les effets capacitifs et faradiques sont supposés s'additionner, alors l'interface métal/électrolyte est représentée par le circuit électronique général de la figure III.5 (circuit de Randles).

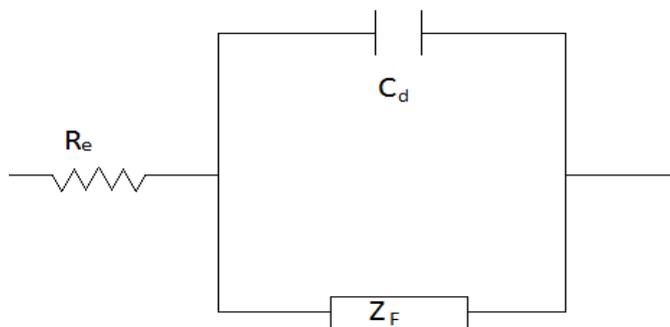


Figure III.5 : Schéma électrique équivalent de l'interface électrode/solution.

Dans ce cas, l'impédance d'électrode se calcule à l'aide de la relation :

$$Z(\omega) = R_e + (Z_F(\omega))/(1+j\omega C_d Z_F(\omega)) \quad \text{Eq. III.12}$$

L'impédance faradique Z_F est une combinaison de plusieurs impédances. Elle comprend toujours un terme résistif appelé résistance de transfert de charge R_t et selon les mécanismes, des impédances de concentration d'espèces électroactives en solution (impédance de diffusion convection) et/ou en phase adsorbée.

III.2.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de quelques échantillons de dépôts de tartre a été analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon.

Le microscope utilisé est de marque Lecia modèle Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO.

III.2.5 Diffraction des rayons X (DRX) [92-94]

La diffraction des rayons X utilisée le plus souvent sur des poudres est une technique servant pour identifier les espèces minérales présentes dans un échantillon de sol naturel. Elle permet également de déterminer la structure cristallographique d'un composé dans le cas d'échantillons purs. Cette méthode de caractérisation structurale est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La production d'interférences constructives dépend de l'angle de diffraction des rayons X et de la distance inter-réticulaire d_{hkl} caractéristique de ces plans exprimée par la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Eq. III.13}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire caractéristique de ces plans, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X et l'angle d'émission du rayonnement diffracté, λ la longueur d'onde de la source de rayons X utilisée et un entier.

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence, appelé diffractogramme X, se présente sous la forme d'une série de maxima pour les positions angulaires 2θ . Ces positions sont reliées à des distances caractéristiques d_{hkl} dans le cristal.

Les informations contenues dans ces diffractogrammes sont la position des réflexions et leur intensité.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque Panalytical Theta/Theta MPD, en utilisant le système Cu-K α fournissant un rayonnement de longueur d'onde égale à 0,154 nm dans la géométrie de Bragg-Brentano. Toutes les analyses ont été effectuées au laboratoire des Technologies des matériaux et de Génie des Procédés de l'université de Béjaia.

Chapitre IV
Résultats
et
discussion

Chapitre IV

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous passerons en revue les résultats expérimentaux trouvés suite à l'étude de l'effet de l'inhibiteur vert et commercial sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Pour comprendre le mode d'action de ces inhibiteurs, il est nécessaire d'étudier l'influence de certaines conditions expérimentales sur la formation du dépôt à la surface métallique. Pour se faire, des mesures chronoampérométriques (CA) ont été réalisées sur une eau synthétique (TH=30°F) et sur l'eau de distribution de la région de Bejaia en absence et en présence des deux inhibiteurs sur deux substrats (or et cuivre). La composition de l'électrolyte, la nature du substrat, le TH et la température sont des facteurs variés et abordés dans ce chapitre et dont la cinétique a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les techniques de diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et l'analyse élémentaire (EDX) ont été utilisés pour caractériser les dépôts formés.

IV.1 Choix des paramètres physico-chimiques

IV.1.1 Détermination du potentiel d'électrodéposition du CaCO_3

IV.1.1.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel

La méthode d'entartrage choisie est communément appelée "essai d'entartrage accéléré". Son principe consiste à imposer à une électrode métallique un potentiel suffisamment réducteur pour que des ions OH^- soient produits au voisinage de l'électrode par réduction de l'oxygène dissous. Ce potentiel de polarisation doit être déterminé avec précision par le tracé des courbes intensité-potentiel appliquées aux deux électrodes de travail (or et cuivre) plongées dans une eau calcocarboniquement pure (CCP) à 30°F pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Le balayage du potentiel est effectué entre le potentiel d'abandon et -2.5 V/ESS avec une vitesse 500 mV/mn pour assurer des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues relatives au substrat d'or et de cuivre sont présentées sur les figures IV.1 et IV.2

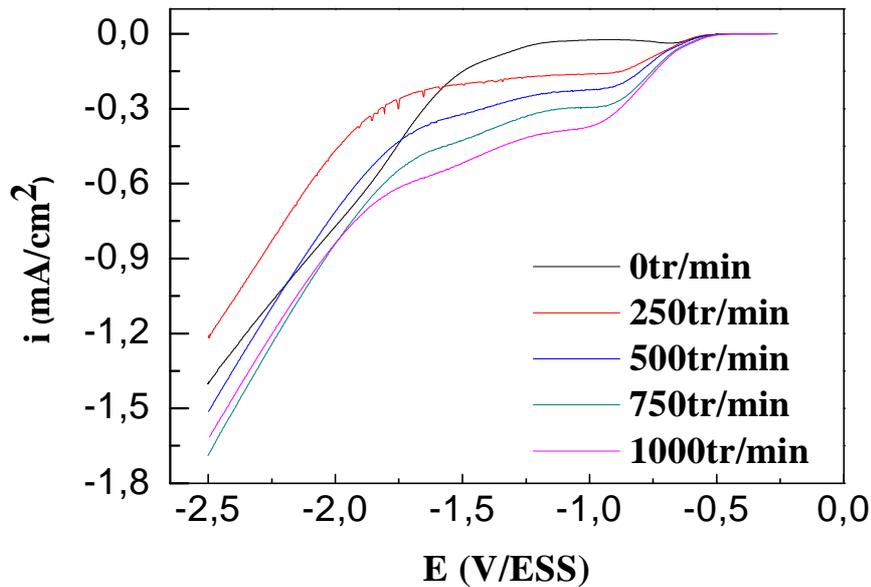


Figure IV.1 : Courbes intensité-potential de réduction de l'oxygène dissous dans une eau CCP à 30°F sur une électrode en or à différentes vitesses de rotation.

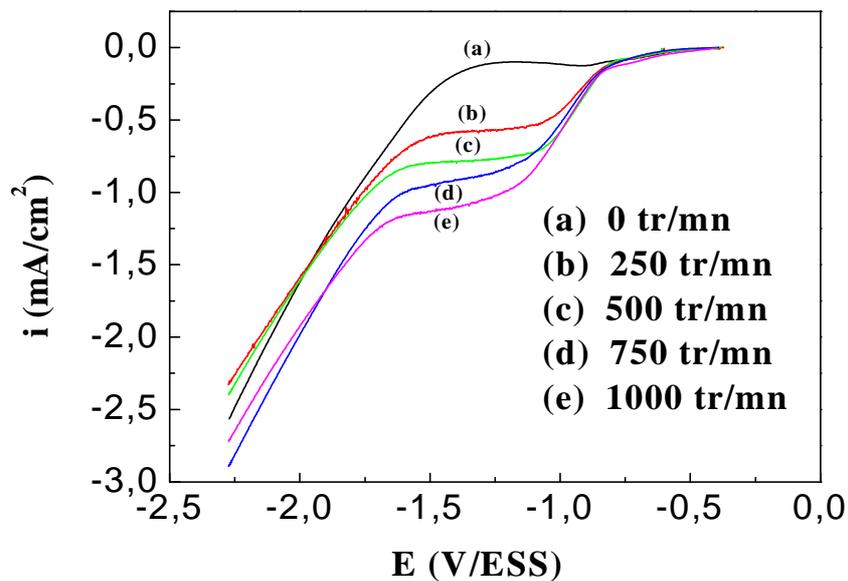


Figure IV.2 : Courbes intensité-potential de réduction de l'oxygène dissous dans une eau CCP à 30°F sur une électrode en cuivre à différentes vitesses de rotation.

Une augmentation progressive du courant est observée en fonction de la polarisation appliquée pour les deux substrats, suivie de l'apparition d'un palier puis une croissance rapide du courant pour des valeurs du potentiel plus élevées. La hauteur du palier augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de

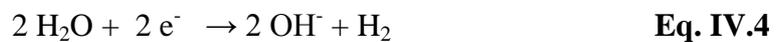
l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique [19,95]. Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction :



Le mécanisme de cette réaction est, à vrai dire, divisé en deux étapes mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et qui peuvent être décelées par l'apparition de deux vagues de réduction successives observées sous forme de deux paliers bien distincts, ce qui est le cas pour les voltammogrammes enregistrés sur l'électrode d'or. Dans le cas de l'électrode de cuivre, ces paliers ne sont pas bien dissociés. Le mécanisme réactionnel mis en jeu pour les deux étapes s'écrit comme suit :



A forte polarisation cathodique, un dégagement d'hydrogène intense est observé due à la réduction de l'eau.



Les réactions de réduction de l'oxygène dissous modifient l'équilibre carbonique ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) à l'interface métallique et par le biais de la production d'ions OH^- , les hydrogénocarbonates se transforment en carbonates, ce qui conduit à la précipitation du CaCO_3 selon :



L'analyse des courbes rapportées sur les figures IV.1 et IV.2 a permis d'opter pour une valeur de potentiel de -1.4 V/ESS située sur le palier de diffusion. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée en littérature [19,36] et correspond à la fois à un pH suffisamment basique et à un faible dégagement d'hydrogène. D'ailleurs, ce palier est significativement réduit en présence de dégazage de la solution par barbotage continu d'azote.

IV.1.1.2 Influence de la vitesse de rotation

L'agitation constitue un facteur important qui conditionne la nature, la vitesse et l'adhérence du dépôt formé. Une vitesse de rotation élevée de l'électrode tournante correspond à une faible épaisseur de la couche de diffusion. Dans ces conditions, il ya un apport important d'oxygène ce qui conduit à une intense formation d'ions OH⁻ et donc à l'élévation du pH interfacial impliquant ainsi un enrichissement en ions carbonate ce qui va favoriser la précipitation du carbonate de calcium.

Pour mieux expliquer cet effet d'agitation, nous avons tracé l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ pour les deux électrodes plongés dans l'eau CCP à 30°F (Figures IV.3 et IV.4).

Les deux courbes sont des droites qui ne passe pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire de la forme : $I = A + K*\Omega^{1/2}$ ou A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et $K*\Omega^{1/2}$ représente la partie du courant qui varie linéairement avec $\Omega^{1/2}$ selon la loi de LEVICH (Eq. III.3 du chapitre III). Nous pouvons attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau et le terme $K*\Omega^{1/2}$ à la réaction de réduction de l'oxygène. La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène.

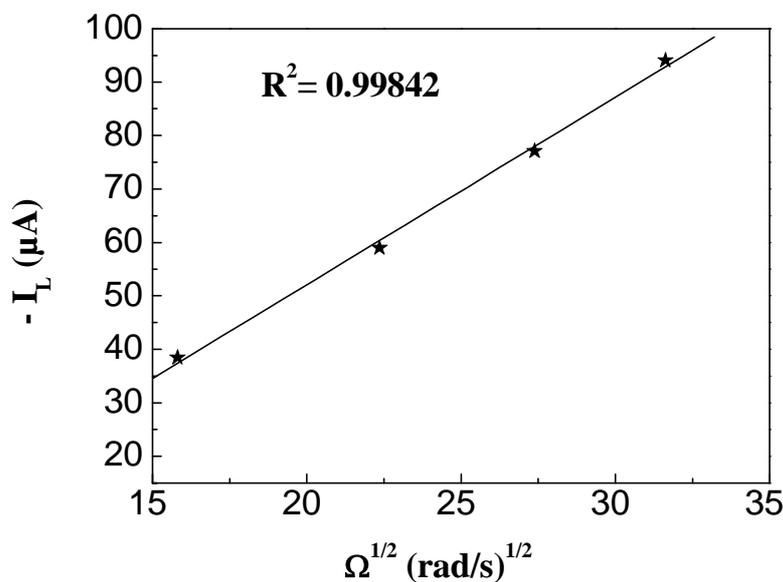


Figure IV.3 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $1/\Omega^{1/2}$ sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F.

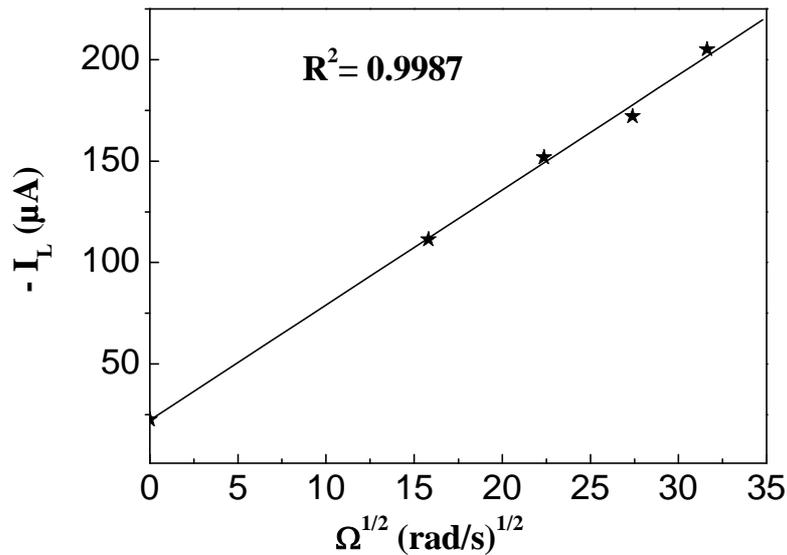


Figure IV.4 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $1/\Omega^{1/2}$ sur l'électrode en cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^\circ\text{F}$.

IV.1.2 Choix et effet de la dureté de l'eau

Afin d'étudier l'influence de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, nous avons suivi l'évolution du courant cathodique en fonction du temps sur une électrode d'or et une électrode de cuivre, plongées dans une eau à différents titres hydrotimétriques ($TH=20, 30, 40$ et 60°F). La vitesse de rotation de l'électrode de travail est fixée à 500tr/mn et les expériences ont été réalisées à température 20°C . Les résultats chronoampérométriques sont représentés sur les figures IV.5 et IV.6.

L'allure des deux courbes rend compte de l'influence considérable qu'exerce la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage et ce quel que soit la nature du substrat. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de la littérature [96] et confirment certainement les principes et lois des équilibres chimiques. En effet, dans une solution riche en CaCO_3 , le produit de solubilité est atteint et dépassé plus facilement que dans une solution pauvre en CaCO_3 . Ceci a pour conséquence de conduire à des dépôts riches en CaCO_3 et donc plus bloquants à dureté élevée. Il semblerait qu'avec le temps, la porosité à la surface de l'électrode diminue du fait de la déposition du carbonate de calcium sur lui-même ce qui générerait le transfert des électrons, donc de la réduction de l'oxygène dissous qui est l'élément moteur de l'entartrage électrochimique. Ceci explique parfaitement pourquoi on obtient des valeurs de densité de courant en fin de dépôt plus faible pour les eaux de dureté élevée.

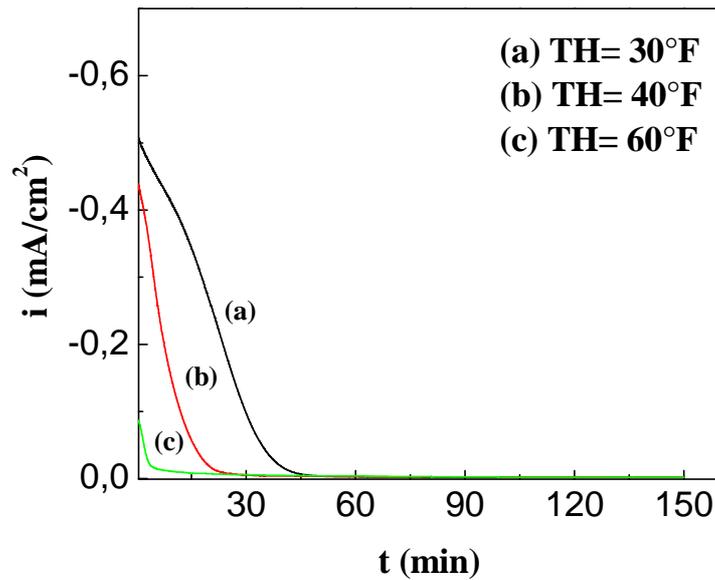


Figure IV.5 : Courbes CA enregistrées dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode d'or. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

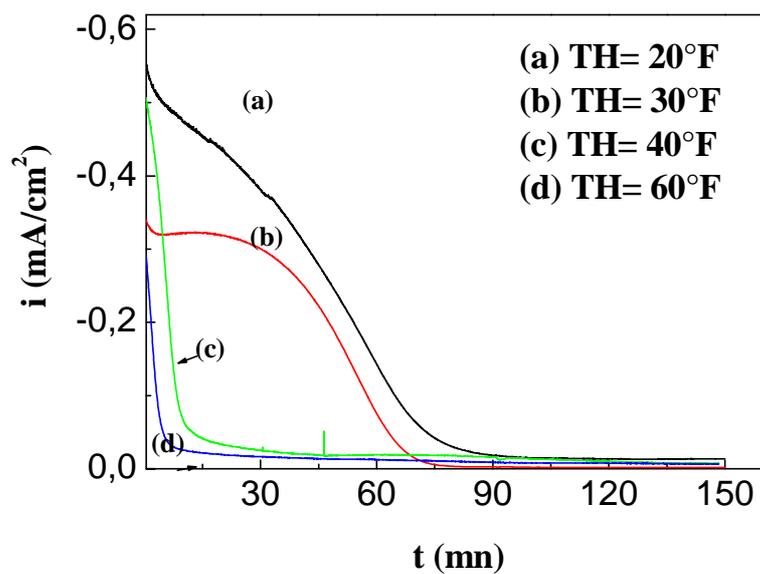


Figure IV.6 : Courbes CA enregistrées dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode de cuivre. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

Plus le TH est élevé plus le temps d'entartrage est court et donc l'eau est plus entartrante. Nous donnons dans le tableau IV.1 les valeurs des densités de courant résiduelles (i_{res}) et des temps d'entartrage (t_E) en fonction de la dureté de l'eau.

Tableau IV.1 : Valeurs des densités de courant résiduelles et des temps d'entartrage en fonction du TH enregistrés sur Or et Cuivre.

TH (°F)		20	30	40	60
i_{res} ($\mu A/cm^2$)	Or	-2.05	-1.63	-2.11	-1.61
	Cuivre	-10.75	-1.73	-6.24	-6.36
t_E (min)	Or	80	75	10	5
	Cuivre	60	38	15	2

Dans le but de caractériser les dépôts formés à différents TH, nous avons tracé les diagrammes d'impédance sur les deux substrats maintenus à vitesse 500tr/mn et enregistrés au potentiel d'abandon. Ces mesures, réalisées à température 20°C, ont été obtenues en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de la perturbation de 30 mV. Les résultats sont, d'abord, représentés sous forme d'un spectre de Nyquist pour des valeurs de fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz (Figures IV.7 et IV.8). Deux différents comportements sont enregistrés pour la réponse de l'électrode d'or et celle du cuivre. Globalement, deux boucles sont observées dans les deux cas. Ces dernières sont aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels dans le cas de l'or et première boucle bien arrondi et une deuxième qui apparait dans le cas du cuivre. Ces deux boucles sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une diffusion liée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous.

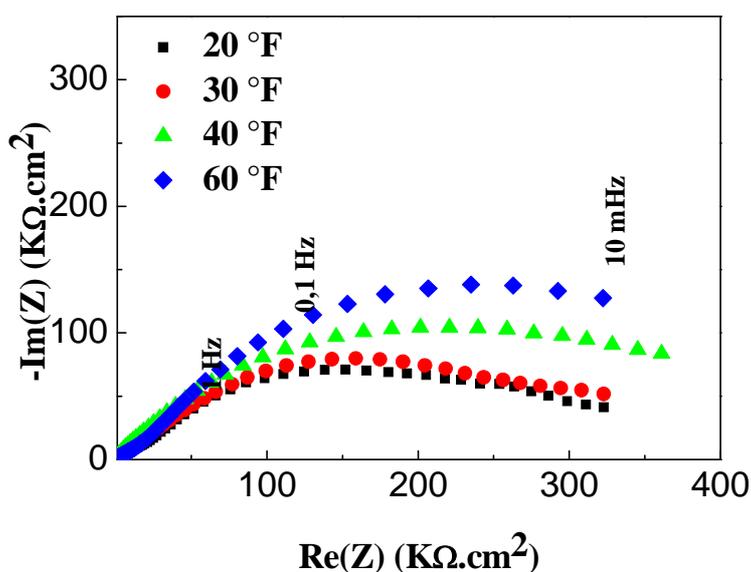


Figure IV.7 : Diagrammes d'impédance enregistrés dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode d'or. T=20°C, ω = 500tr/mn.

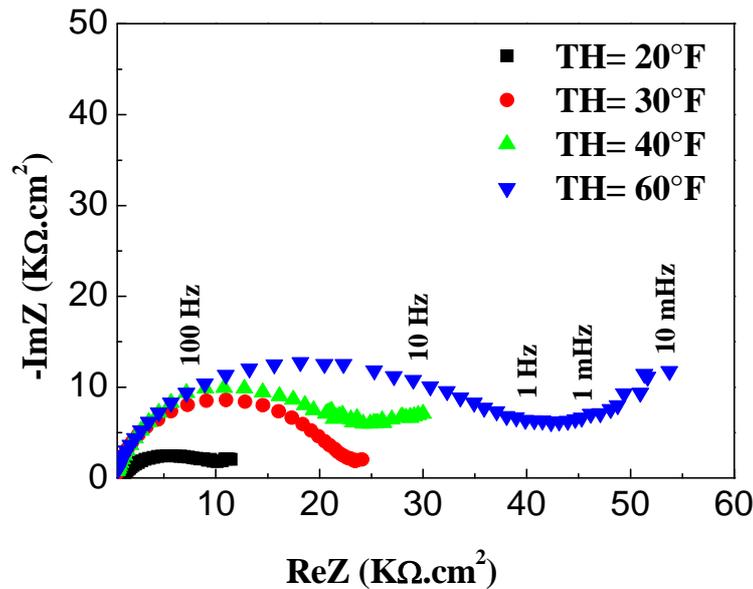


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance enregistrés dans une eau CCP à différents TH sur l'électrode de cuivre. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$.

Pour assurer une bonne interprétation des résultats d'impédance et pour plus d'homogénéisation des réponses, nous avons optés pour la détermination de la capacité haute fréquence. Cette capacité est proportionnelle à la surface active du substrat, et est égale à la capacité de double couche dans le cas d'une électrode entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte par un dépôt, elle correspond à la somme de la capacité de double couche et la capacité de dépôt. Dans le cas de dépôt calcaire, la capacité du dépôt peut être négligée devant celle de la double couche jusqu'à un degré avancé du recouvrement.

Le suivi de la capacité haute fréquence permettra une bonne évaluation de la cinétique de recouvrement de l'électrode. A cet effet, ce paramètre a été déterminé dans une gamme de fréquences comprises entre 100 KHz et 100 Hz avec une perturbation de potentiel d'une amplitude de 30 mV, correspondant à un comportement linéaire du système. L'exploitation des courbes donnant la capacité haute fréquence en fonction de $1/\omega$ à la fréquence infinie ($1/\omega \rightarrow 0$), nous permet d'estimer les valeurs de C_{HF} (Figures IV.9 et IV.10).

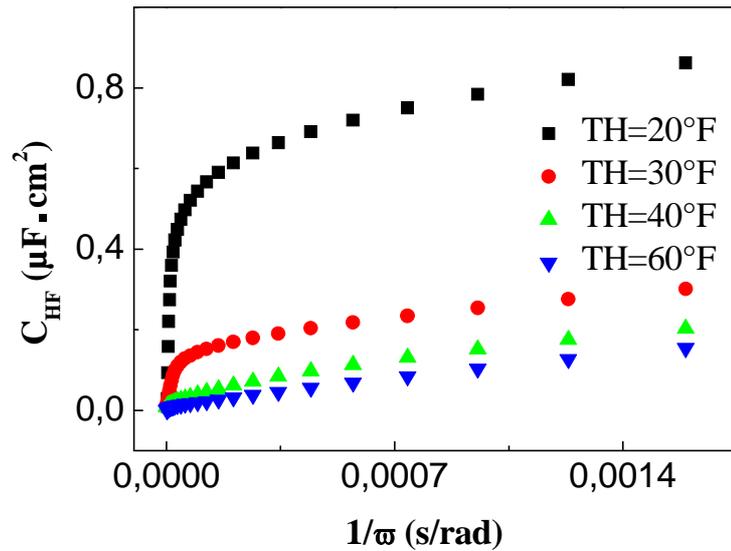


Figure IV.9 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à différents TH. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500$ tr/mn.

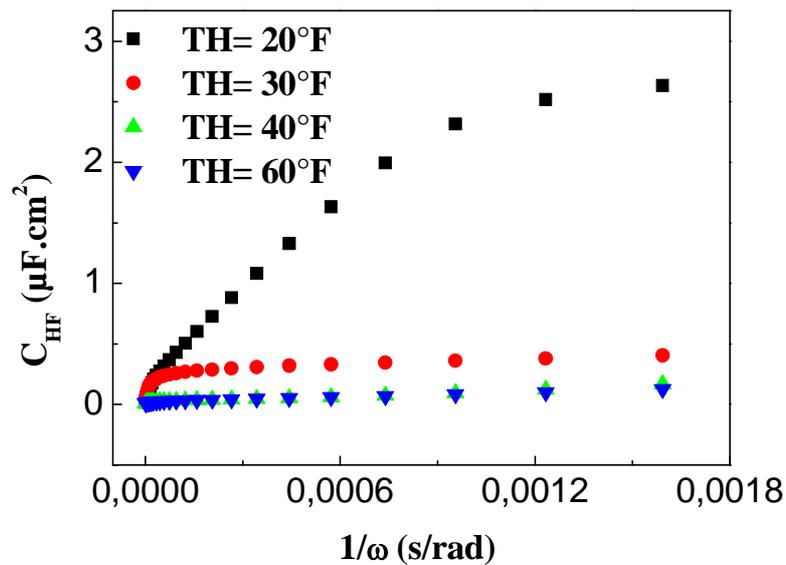


Figure IV.10 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à différents TH. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500$ tr/mn.

Les valeurs des capacités hautes fréquences relevées en fonction du TH de la solution appliquées aux deux électrodes sont regroupées sur le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs de C_{HF} en fonction du TH enregistrées sur or et cuivre.

TH (°F)		20	30	40	60
C_{HF} ($\mu\text{F.cm}^2$)	Or	0.67	0.61	0.05	0.01
	Cuivre	0.4	0.27	0.01	0.01

Les valeurs de C_{HF} sont très faibles et ne peuvent être assimilées à celle de la double couche. Quel que soit la nature du substrat, C_{HF} diminue avec l'augmentation de la dureté de l'eau, ce qui signifie un recouvrement plus important de la surface de l'électrode à TH élevé. La plus faible valeur de capacité correspond au TH = 60°F traduisant l'aspect quasi bloquant de la couche de tartre formée.

A la lumière de ces résultats, nous avons opté pour une solution d'étude de dureté 30°F car celle-ci correspond au TH moyen d'une eau de consommation.

IV.2 Précipitation du carbonate de calcium en absence d'inhibiteur

IV.2.1 Eau calcocarboniquement pure (CCP)

Nous avons réalisé des dépôts électrochimiques sur les électrodes d'or et de cuivre par le tracé des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps à un potentiel imposé de -1.4V/ESS et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500tr/mn dans une solution carboniquement pure à 30°F.

Les figures IV.11 et IV.12 dénotent deux parties bien distinctes : une décroissance du courant traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode et un palier défini par des valeurs de densités de courant infiniment faibles reflétant la compacité du dépôt. Au cours de la première partie, l'étape de germination commence et les premiers cristaux de carbonate de calcium apparaissent progressivement. Ensuite vient l'étape de cristallisation autour des germes formés qui grossissent tandis que d'autres apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution en densité de courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue ce qui assure le passage du courant. Tant que le voisinage de l'électrode reste basique, la précipitation de carbonate de calcium se poursuit jusqu'au blocage total de l'électrode ce qui induit des valeurs de densité de courant quasiment nulles. Le temps d'entartrage t_E est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec l'axe du temps. Il est estimé dans notre cas à 38 mn pour le dépôt sur l'électrode d'or et 75 mn sur l'électrode de cuivre.

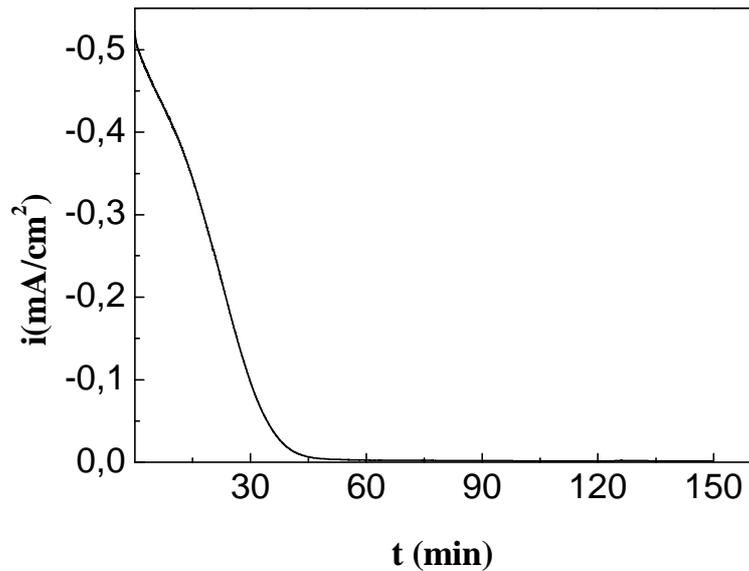


Figure IV.11 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

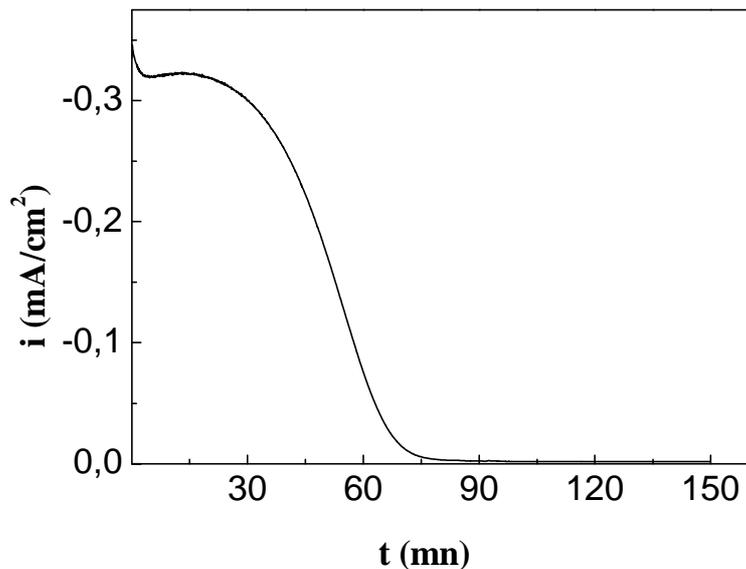


Figure IV.12 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

Le courant presque nul enregistré au-delà du temps d'entartrage, appelé densité de courant résiduelle (i_{res}), dépend de la texture du dépôt. Une valeur de i_{res} presque nulle ne signifie pas pour autant que la déposition du tartre est terminée. En effet, le dépôt de tartre formé étant poreux, il permet à l'oxygène de diffuser à travers et de se réduire à l'interface. Plus le tartre

formé est compact et isolant, plus i_{res} est faible. Nous donnons sur le tableau IV.3 les valeurs des densités de courant résiduelles pour les deux substrats.

Tableau IV.3 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées en fonction de la nature du substrat dans une eau CCP à TH=30°F.

i_{res} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Or	-1.63
	Cuivre	-1.73

Afin de caractériser le dépôt de CaCO_3 formé après 150mn d'électrodéposition, nous avons effectués des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sur les substrats d'or et de cuivre plongés dans l'eau CCP à 30°F. Les diagrammes de Nyquist sont représentés sur les figures IV.13 et IV.14.

Tel qu'il discuté dans la partie IV.1.2, le diagramme de Nyquist présente deux boucles capacitives aplaties dont la première est à peine visible et la deuxième possède une impédance réelle élevée. La première apparaissant dans le domaine des hautes fréquences est due à la résistance de transfert de charge de l'oxygène dissous et la seconde, visible dans le domaine des basses fréquences, correspond à l'impédance de diffusion de cette même réaction.

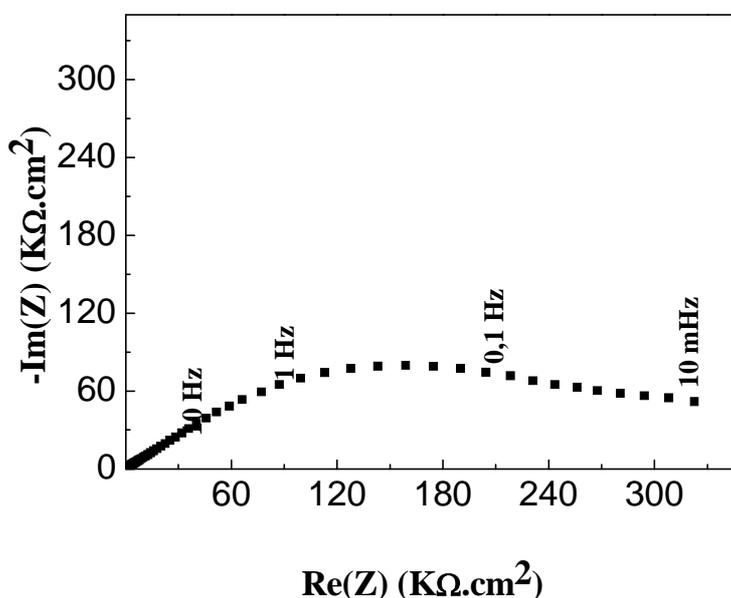


Figure IV.13 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F. T=20°C, $\omega=500\text{tr}/\text{mn}$.

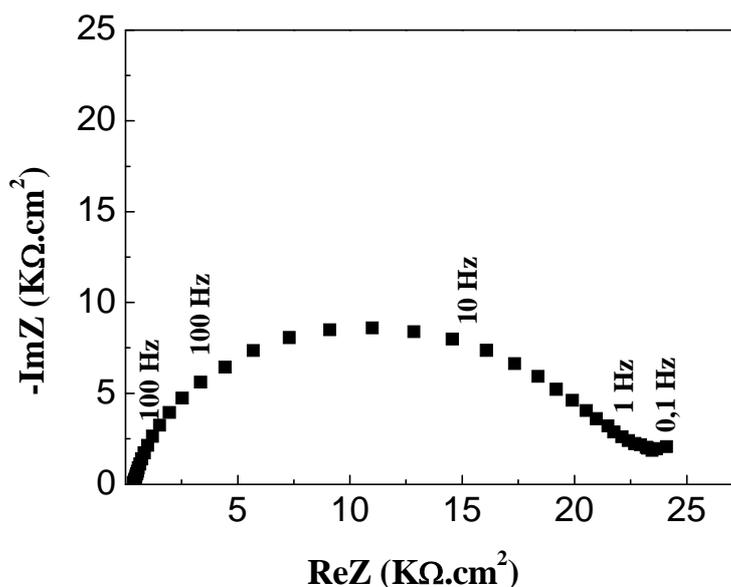


Figure IV.14 : Diagramme d'impédance enregistré sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500$ tr/mn.

Parallèle à ce phénomène, un autre comportement est enregistré sur l'électrode de cuivre dans les mêmes conditions. Certes, deux boucles sont observées mais sur le cuivre, la première est arrondie et centrée par rapport à l'axe des réels et la seconde qui commence à apparaître. Les valeurs d'impédances moins élevées que celles trouvés sur l'or signifient que les molécules du dioxygène atteignent facilement la surface de l'électrode. C'est très difficile d'expliquer ce comportement compte tenu de la complexité du phénomène et des conditions qui y sont associés.

Pour donner une estimation du taux de recouvrement de l'électrode de travail, nous avons pu déterminer à travers les mesures chronoampérométriques les valeurs des densités de courant résiduelles qui donne une idée qualitative sur le taux de recouvrement final. Cependant, ce paramètre n'est pas une analyse fine car la surface non recouverte n'est pas directement proportionnelle à la valeur du courant.

Pour surpasser ce cas, nous avons déterminé les capacités hautes fréquences qui sont directement proportionnelles à la surface qui reste active. Suivant la même procédure que celle développée dans la partie IV.1.2, nous représentons sur les figures IV.15 et IV.16 les valeurs de C_{HF} en fonction de $1/\omega$ pour les deux substrats et leur exploitation est rassemblée dans le tableau IV.4.

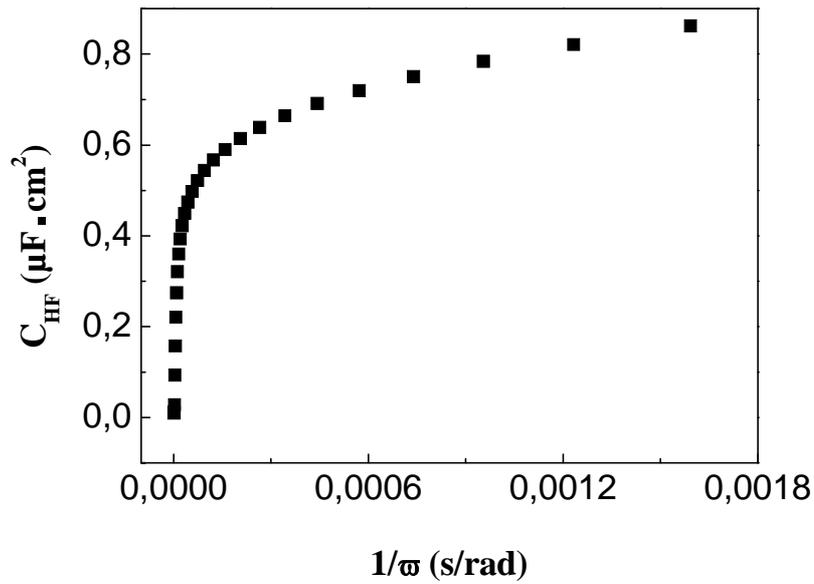


Figure IV.15 :Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500tr/mn.

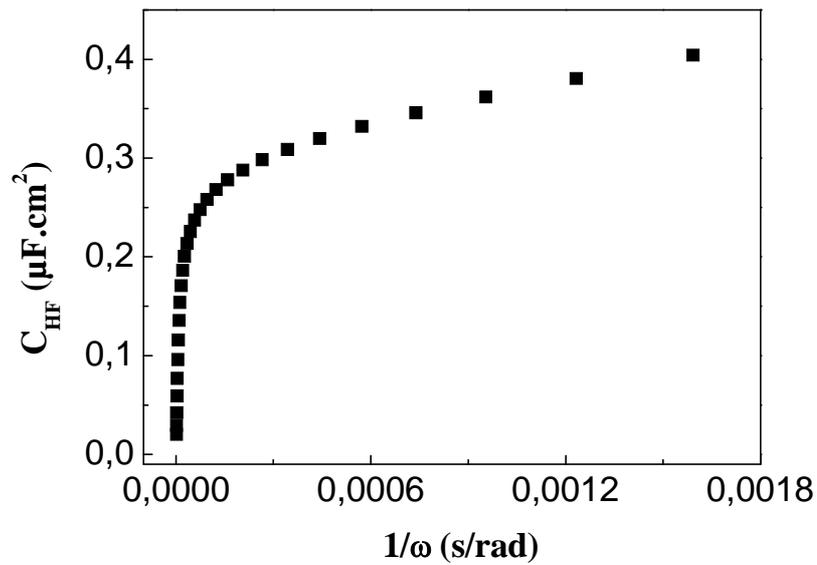


Figure IV.16 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F. T=20°C, ω= 500 tr/mn.

Tableau IV.4 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la nature du substrat. TH=30°F. T=20°C, ω= 500tr/mn.

C _{HF} (μF.cm ²)	Or	0.61
		Cuivre

Les valeurs de C_{HF} déterminés sont très faibles, aussi bien pour l'électrode d'or que pour celle de cuivre, ce qui est attribué à la texture et à la compacité des dépôts formés.

IV.2.2 Eau de réseau de la wilaya de Bejaia

Conjointement à l'étude du pouvoir entartrant d'une eau synthétique, nous avons étudié la cinétique de précipitation du tartre de l'eau de réseau de la wilaya de Bejaia sur deux substrats (or et cuivre).

Cette eau est chargée en ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , et l'analyse chimique de cette eau est donnée dans le tableau IV.5.

Tableau VI.5: Analyses physico-chimiques de l'eau de distribution de Béjaia [104].

Propriétés	Valeurs
pH	8.01
T (°C)	20.1
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1250
Ca^{2+} (mg/l)	131
Mg^{2+} (mg/l)	37
Cl^- (mg/l)	179
HCO_3^- (mg/l)	209.8
NH_4^+ (mg/l)	0.012
NO_2^- (mg/l)	0.006
Fe^{2+} (mg/l)	0.129
TH (mg/l)	480
TA	0
TAC (mg/l)	172

L'influence des ions majeurs a fait l'objet de plusieurs travaux [32-33,35] et il a été montré que les ions sulfates ralentissent la vitesse de précipitation du tartre tandis que les ions magnésium inhibe la formation de $CaCO_3$ [91, 97-98].

Pour étudier le comportement de l'eau de distribution de Bejaia, nous avons suivi l'évolution du courant cathodique en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$ avec une vitesse de rotation des électrodes d'or et de cuivre de 500 tr/mn. Les courbes chronoampérométriques sont représentées sur les figures IV.17 et IV.18.

L'allure des courbes CA ressemble à celles obtenues dans l'eau CCP avec quelque différence enregistrées. Tout d'abord, une augmentation du courant cathodique aux premiers instants de polarisation et l'explication qu'on propose est que l'eau d'étude est chargée en ions qui

s'adsorbent sur la surface des électrodes et à l'application de la surtension pour la réduction de l'oxygène, celle-ci va servir au début à réduire les ions à la surface (augmentation de la densité du courant), puis à libérer des sites de nucléation, et enfin suivent les premiers germes pour un blocage progressif de la surface [16, 51].

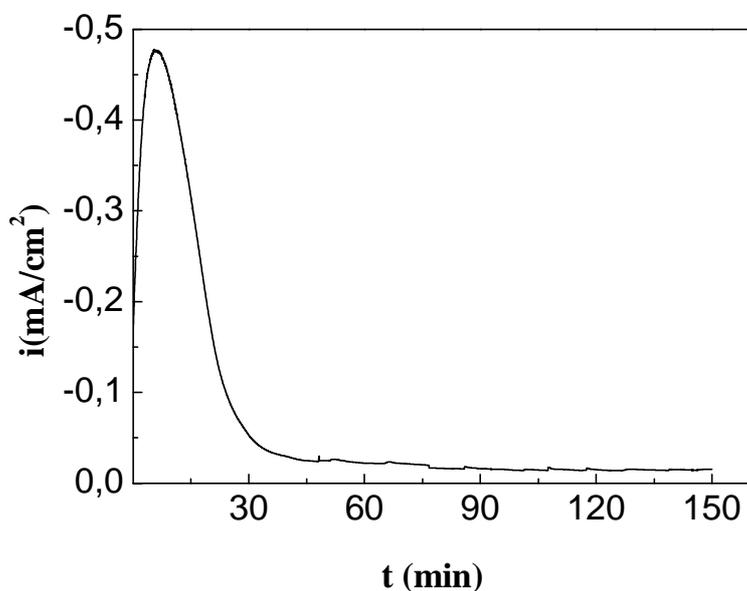


Figure IV.17 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$.

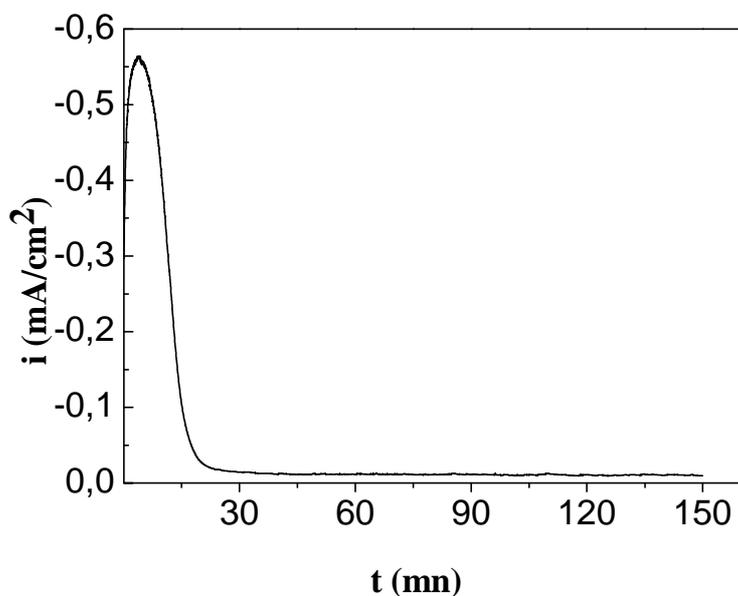


Figure IV.18 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$.

La seconde différence est relative aux densités de courant résiduelles qui n'atteignent pas des valeurs nulles en fin d'électrodéposition, ce qui est probablement expliqué par la présence de sulfate et magnésium en solution, ce qui permet, malgré leur petites teneurs, à former des dépôts moins compacts et à diminuer le taux de recouvrement de l'électrode (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées en fonction de la nature du substrat dans l'eau de distribution de Béjaia.

i_{res} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Or	-5.07
	Cuivre	-9.76

Pour une meilleure estimation de ce taux, nous avons effectués des mesures par SIE et l'exploitation des résultats nous donne les valeurs des capacités hautes fréquences relatives aux deux substrats plongés dans l'eau de réseau de Bejaia qui sont regroupées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en fonction de la nature du substrat dans l'eau de distribution de Béjaia.

C_{HF} ($\mu\text{F}.\text{cm}^2$)	Or	0.66
	Cuivre	0.1

Les valeurs de C_{HF} sont légèrement plus élevées que celles enregistrées dans l'eau CCP, reflétant l'aspect moins bloquant des dépôts formés, ce qui est en accord avec les résultats chronoampérométriques.

IV.3 Précipitation du carbonate de calcium en présence de l'inhibiteur vert

L'entartrage est un processus devenu inévitable et dont les conséquences sont indéniablement très marquantes du point de vue économique. Des procédés chimiques sont utilisés pour prévenir l'entartrage et leur principe consiste à ajouter, dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs qui réagissent par "effet de seuil".

L'effet de seuil signifie que l'inhibiteur diminue la vitesse de précipitation du tartre avec l'augmentation de la concentration en tartrifuge jusqu'à une concentration optimale au-delà de laquelle l'effet inhibiteur est moindre. Les inhibiteurs agissent soit en s'adsorbant à la surface des germes de carbonates de calcium amorcés, ce qui permet de ralentir leur croissance ; soit en s'adsorbant à la surface métallique pour empêcher toute formation de

cristaux. Les germes formés en présence d'inhibiteur se trouvent déformés par rapport à ceux formés en son absence, ce qui les rend non adhérents à la surface du substrat. L'avantage des inhibiteurs chimiques est qu'ils agissent à de très faibles concentrations, ce qui est un moyen plus économique et plus écologique par rapport à d'autres procédés chimiques comme "la vaccination acide". Habituellement, ce sont des composés à base de phosphates qui sont les plus utilisés et qui présentent un effet inhibiteur bien prononcé. Cependant, l'emploi de ces substances n'est pas autorisé dans les eaux de distribution destinées à la consommation. Leur application est réservée aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage) et aux installations industrielles (circuit de refroidissement) lorsque les quantités mise en œuvre sont compatibles avec l'environnement. Vu que ces inhibiteurs à base des phosphates présentent des inconvénients environnementaux, nous allons tester une substance végétale cultivée dans la région de Bejaia sur la cinétique de précipitation du tartre dans une eau synthétique à $TH=30^{\circ}F$ et dans l'eau de réseau de la wilaya de Bejaia déposé sur l'or et le cuivre.

IV.3.1 Eau CCP

Nous avons réalisé des mesures chronoampérométriques sur l'électrode d'or et de cuivre plongées dans l'eau CCP à $30^{\circ}F$ dans les mêmes conditions électrochimiques que celles décrites dans la partie IV.2.1 en présence de différentes concentrations en inhibiteurs introduites dans la solution électrolytique avant l'application de la polarisation ($-1.4 V/ESS$). Les résultats sont rapportés sur les figures IV.19 et IV.20.

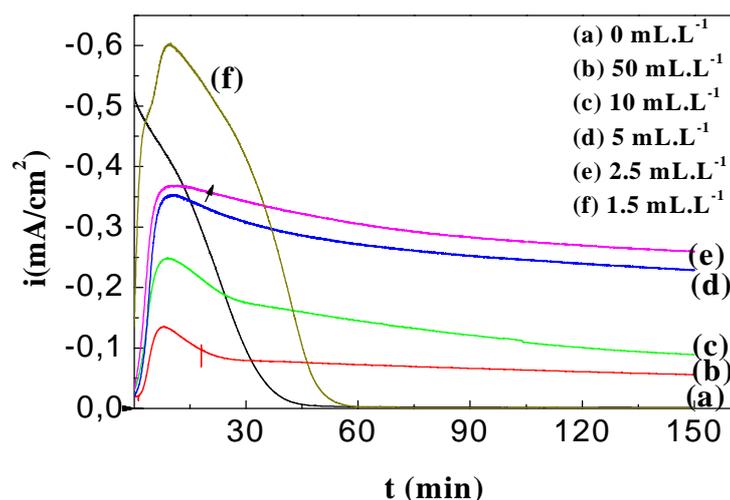


Figure IV.19: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}C$, $\omega=500tr/mn$, $E=-1.4 V/ESS$.

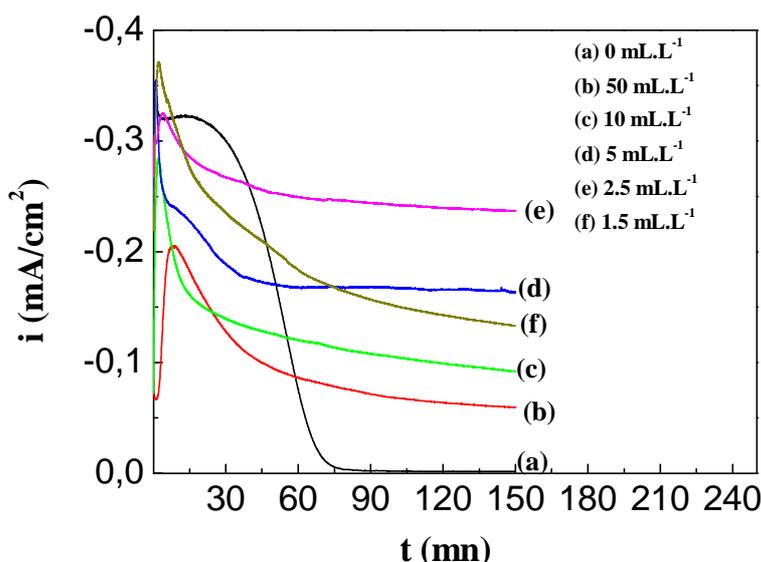


Figure IV.20: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}C$, $\omega=500tr/mn$, $E=-1.4 V/ESS$.

Une large gamme de concentrations a été balayée et nous présentons ici celles qui présentent un meilleur effet inhibiteur de la cinétique d'électrodéposition du tartre.

Comparé à la courbe enregistrée en absence d'inhibiteur, celles en présence de l'extrait de plante présentent toutes la même allure. Le courant circulant à travers l'électrode varie brusquement aux premiers instants de polarisation puis tend par la suite à se stabiliser formant ainsi un palier qui s'étend au temps long d'électrodéposition. La hauteur de ces paliers augmente avec la diminution de la concentration en inhibiteur accompagnée par des valeurs de densités de courant plus élevées jusqu'à la concentration de $2.5 mL.L^{-1}$ (250 ppm), puis on enregistre un effet moindre pour la concentration de $1.5 mL.L^{-1}$. L'apparition des paliers et la quantification des valeurs de densité de courant résiduelles rendent compte de l'effet inhibiteur de la plante (Tableau IV.8).

Tableau IV.8 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau CCP à $TH=30^{\circ}F$, $T=20^{\circ}C$, $\omega=500tr/mn$, $E=-1.4 V/ESS$.

$C_{inh\ vert}$ ($mL.L^{-1}$)		0	50	10	5	2.5	1.5
i_{res} ($\mu A/cm^2$)	Or	-1.63	-55.7	-88.7	-228.8	-259.5	-0.8
	Cuivre	-1.73	-59.5	-92.1	-163.4	-237.3	-133.5

L'hypothèse qu'on peut émettre quant au mode d'action de l'inhibiteur est que celui-ci permet de stopper la croissance des cristaux et non pas retarder la germination, car si les cristaux nucléés croient normalement, on aurait une diminution prononcée du courant.

Il en ressort de cette étude que la concentration optimale obtenue est égale à 2.5 mL.L^{-1} (250 ppm). L'ajout de ce composé à une concentration plus faible présente une moindre efficacité inhibitrice. Si nous voulons comparer l'efficacité inhibitrice de la plante sur les deux substrats, nous remarquons que la valeur de la densité de courant résiduelle est largement supérieure sur l'or par rapport à celle enregistré sur le cuivre en présence de la concentration optimale d'inhibiteur (2.5 mL.L^{-1}).

Afin de confirmer l'action inhibitrice de la plante, nous avons suivi par impédancemétrie les dépôts formés sur une électrode d'or et de cuivre après 150mn de polarisation dans une eau CCP à 30°F en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert (Figures IV.21 et IV.22).

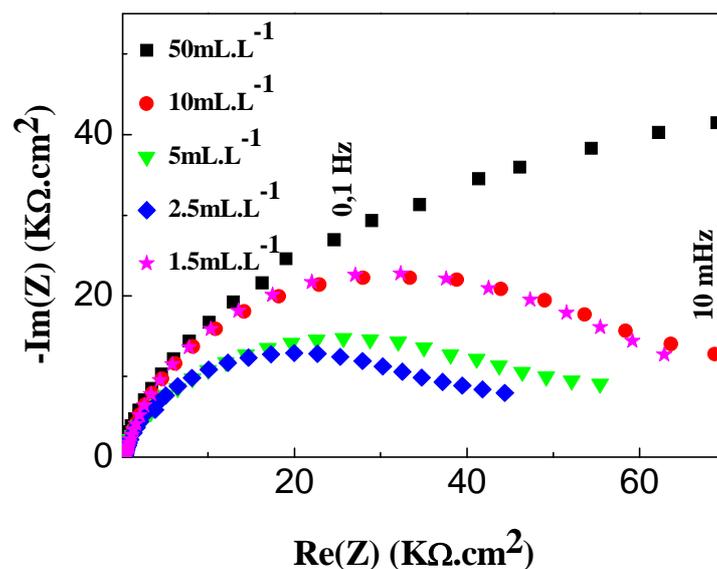


Figure IV.21 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à $TH=30^\circ\text{F}$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^\circ\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$.

En raison de la complexité de ce système, l'exploitation des diagrammes de Nyquist n'est pas aisée. Toutefois, nous remarquons que l'impédance globale diminue avec la diminution de la concentration en inhibiteur jusqu'à la teneur de 2.5 mL.L^{-1} (250 ppm) (valeur optimale) puis augmente pour la concentration de 1.5 mL.L^{-1} ce qui traduit un taux de

recouvrement moins important de la surface pour la teneur de 2.5 mL.L^{-1} . De plus, quelque soit le substrat sur lequel la polarisation est appliquée, nous observons une seule boucle en présence d'inhibiteur traduisant ainsi le pouvoir antitartre de l'infusé [99].

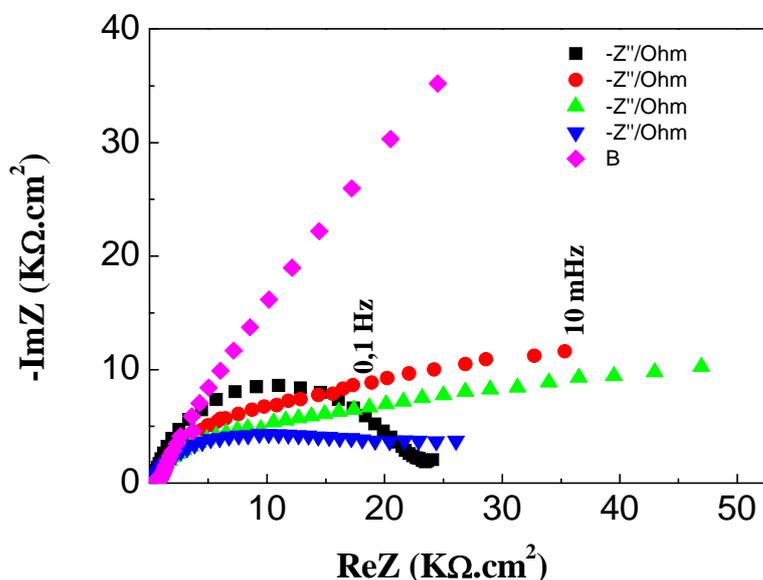


Figure IV.22 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$.

En vue de la détermination du taux de recouvrement des deux électrodes en fonction de l'ajout de différentes concentrations en inhibiteur, nous avons tracé les valeurs des capacités hautes fréquences en fonction de $1/\omega$ (Figures IV.23 et IV.24) et leur exploitation est regroupée sur le tableau IV.9. C_{HF} augmente avec la diminution de la concentration en inhibiteur jusqu'à la valeur de 2.5 mL.L^{-1} en teneur d'infusé puis diminue, cela signifie que le taux de recouvrement des deux électrodes diminue avec la décroissance de la teneur en inhibiteur vert jusqu'à la concentration optimale puis augmente légèrement. La valeur de capacité haute fréquence enregistrée en présence de la concentration efficace sur l'or est largement supérieure à celle trouvée sur le cuivre, ce qui dénote une efficacité meilleure de l'inhibiteur vert sur le substrat d'or. Ces résultats corroborent avec ceux trouvés par les mesures chronoampérométriques.

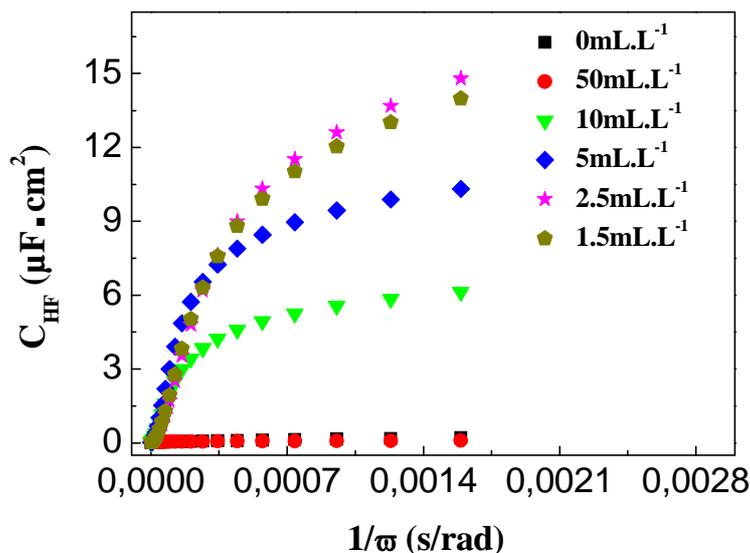


Figure IV.23 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.

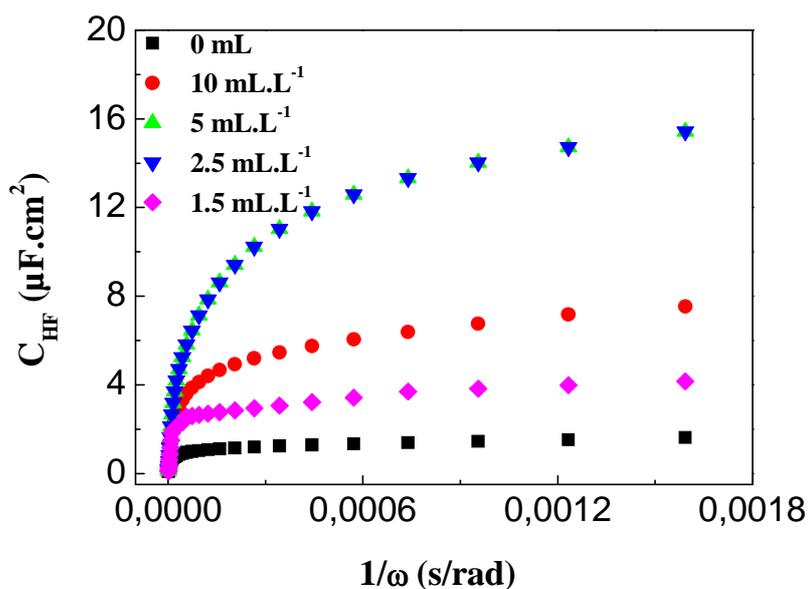


Figure IV.24 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.

Tableau IV.9 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau CCP à TH=30°F, T=20°C, $\omega = 500 \text{tr/mn}$.

$C_{inh \text{ vert}} \text{ (mL.L}^{-1}\text{)}$		0	10	5	2.5	1.5
C_{HF}	Or	0.61	4.3	7.5	8.5	8
	Cuivre	0.27	5.5	11.4	11.4	3.3

IV.3.2 Eau de réseau de Béjaia

En vue de l'utilisation de l'inhibiteur vert dans les réseaux de distribution des eaux destinées à la consommation ou dans les eaux d'irrigation, nous avons testé la plante dans l'eau de réseau de la wilaya de Bejaia.

Nous avons tracé les courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps sur l'électrode d'or et de cuivre en présence de différentes concentrations en inhibiteur (Figures IV.25 et IV.26). Le même comportement est observé que celui enregistré sur l'eau calcocarboniquement pure à 30°F. Effectivement, les courbes CA en présence d'inhibiteur présentent la même allure: augmentation brusque du courant, puis stabilisation de celui-ci traduisant le stoppage de la croissance des cristaux formés. La concentration optimale dans le cas de l'incorporation de l'inhibiteur dans l'eau de Bejaia est de 5mL.L^{-1} (500ppm) sur le deux substrats (or et cuivre).

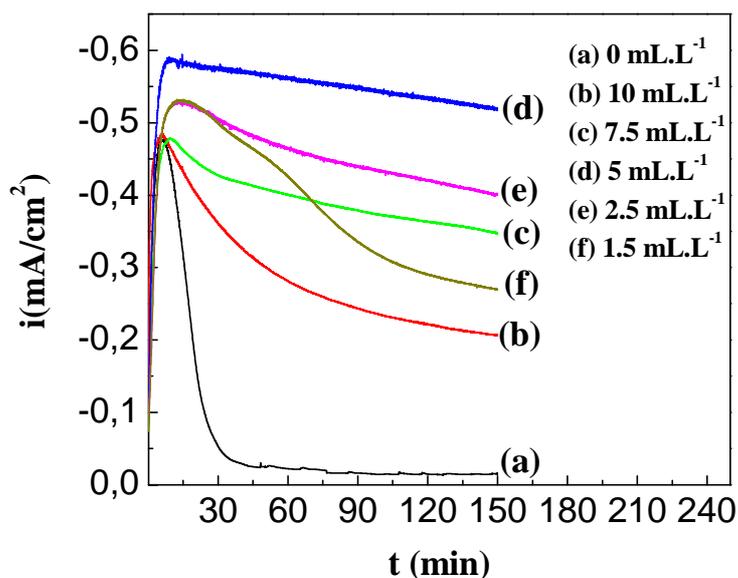


Figure IV.25: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^\circ\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

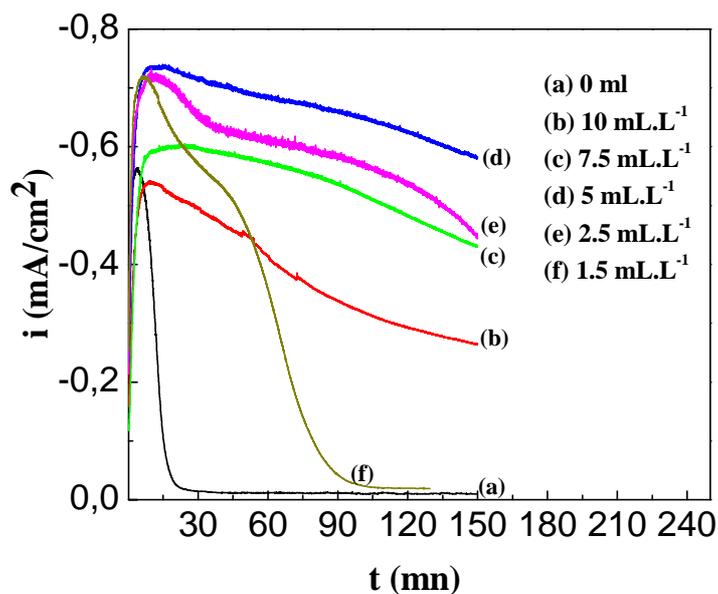


Figure IV.26: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4\text{ V/ESS}$.

Cependant, nous enregistrons des valeurs de densités de courant résiduelles nettement plus importantes pour les tests dans l'eau de Bejaia par rapport à ceux dans l'eau CCP. La raison est due, probablement, à une synergie entre l'effet inhibiteur des ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} présents en solution et celui de la plante (Tableau IV.10).

Tableau IV.10 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau de distribution de Béjaia, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4\text{ V/ESS}$.

$C_{\text{inh vert}} (\text{mL.L}^{-1})$		0	10	7.5	5	2.5	1.5
i_{res} ($\mu\text{A/cm}^2$)	Or	-5.07	-206.3	-347.2	-519.1	-401.1	-269.5
	Cuivre	-9.76	-271	-434.2	-586.4	-462.6	-19.4

Pour plus de comparaison entre l'efficacité inhibitrice de l'infusé dans l'eau de Bejaia, nous remarquons que i_{res} pour l'or est légèrement inférieur que i_{res} sur le cuivre, traduisant ainsi une efficacité légèrement meilleure sur le substrat de cuivre.

La caractérisation des dépôts de tartre formé en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert sur l'or et le cuivre a été faite par spectroscopie d'impédance électrochimique dans les mêmes conditions que celles citées précédemment (Figures IV.27 et IV.28).

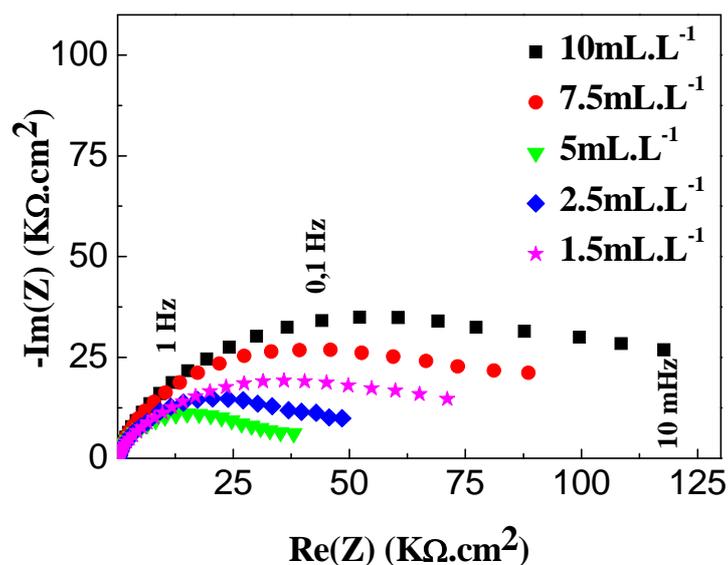


Figure IV.27 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Bèjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$.

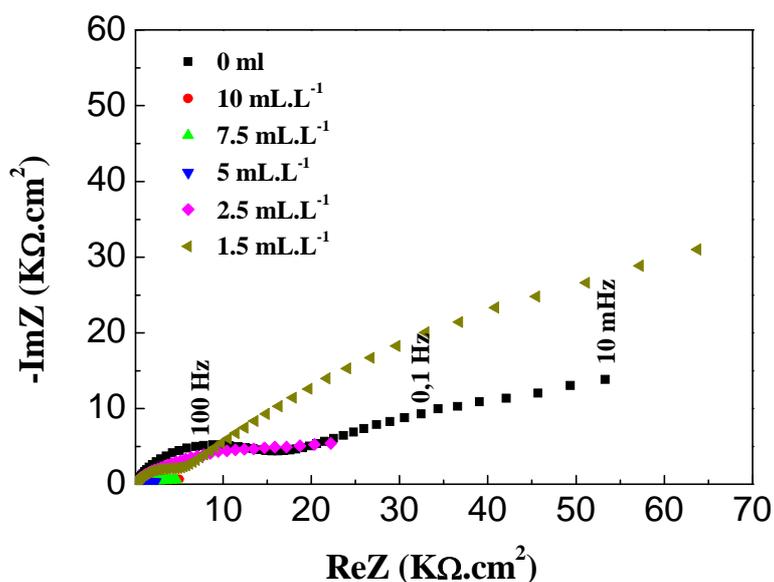


Figure IV.28 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Bèjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$.

L'impédance globale des diagrammes de Nyquist diminue en diminuant la concentration de l'inhibiteur jusqu'à la teneur de 5 mL.L^{-1} (500ppm), au-dessous de laquelle l'impédance globale augmente. Ces allures traduisent un effet inhibiteur de plus en plus prononcé en

fonction de la diminution de la teneur en infusé mais pas au-dessous de 5 mL.L^{-1} . Cette concentration semble correspondre à la concentration optimale et efficace.

Le taux de recouvrement de la surface des électrodes en présence des différentes teneurs en infusé est déterminé par le tracé de la capacité haute fréquence en fonction de $1/\omega$ (Figures IV.29 et IV.30). L'exploitation des différentes courbes donne les valeurs de C_{HF} regroupés dans le tableau IV.11. Tel qu'il est observé sur ces figures, la valeur de C_{HF} augmente avec la diminution de la teneur en inhibiteur traduisant un recouvrement moins important de la surface de l'électrode jusqu'à une teneur de 5 mL.L^{-1} ou C_{HF} diminue et donc le taux de recouvrement diminue à la concentration optimale. C_{HF} enregistré sur l'or et sur le cuivre sont très proches impliquant une efficacité inhibitrice similaire.

Ces résultats sont en parfaite conformité avec ceux trouvés avec les mesures d'évolution du courant cathodique en fonction du temps.

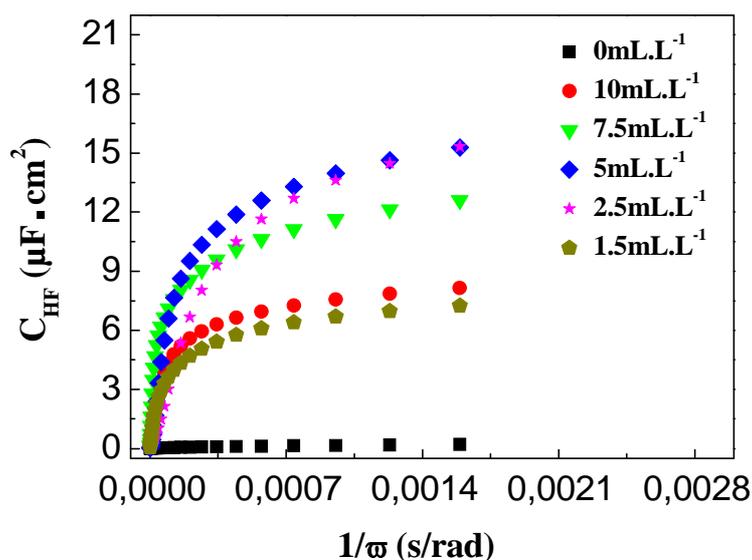


Figure IV.29 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.

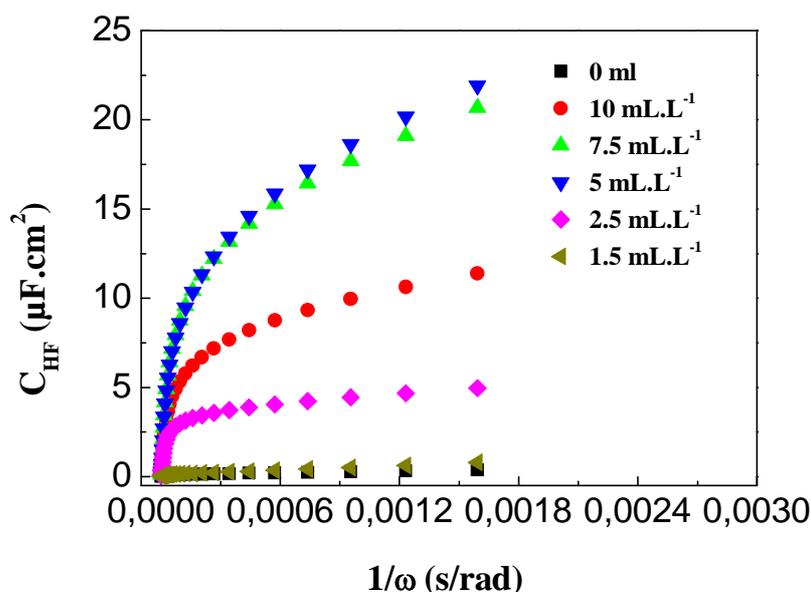


Figure IV.30 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.

Tableau IV.11 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur vert. Eau de distribution de Béjaia, $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$.

$C_{inh\ vert}$ (mL.L ⁻¹)	0	10	7.5	5	2.5	1.5
C_{HF} (μF.cm ²)	0.66	6	9.4	11.3	10.5	5.6
Or						
Cuivre	0.1	7	11	12	4	0.2

IV.3.3 Etude de l'influence de l'inhibiteur vert sur la germination/croissance de $CaCO_3$

Pour mettre en évidence l'effet de l'inhibiteur vert sur une couche de $CaCO_3$ déjà formé et sur la croissance des cristaux de carbonate de calcium, nous avons introduit la concentration efficace de l'infusé (2.5 mL.L⁻¹ dans l'eau CCP et 5 mL.L⁻¹ dans l'eau de réseau de Béjaia) après 150 mn d'entartrage accéléré sans inhibiteur au départ. La comparaison des courbes CA sans et avec inhibiteur injecté à $t=0$ et à $t=150$ mn est présentée sur les figures IV.31 et IV.32.

Nous n'observons aucun changement dans l'allure de la courbe (c) après introduction de l'inhibiteur à 150 mn. La valeur du courant reste presque nulle jusqu'à des temps très long

d'électrodéposition (300 mn) (Tableau IV.12). La conclusion dégagée à l'issu de ce test est que l'inhibiteur vert agit lorsqu'il est introduit dans la solution électrolytique avant formation du tartre en stoppant la croissance des cristaux après germination. Une fois qu'il est formé, cette plante ne peut plus les dissoudre.

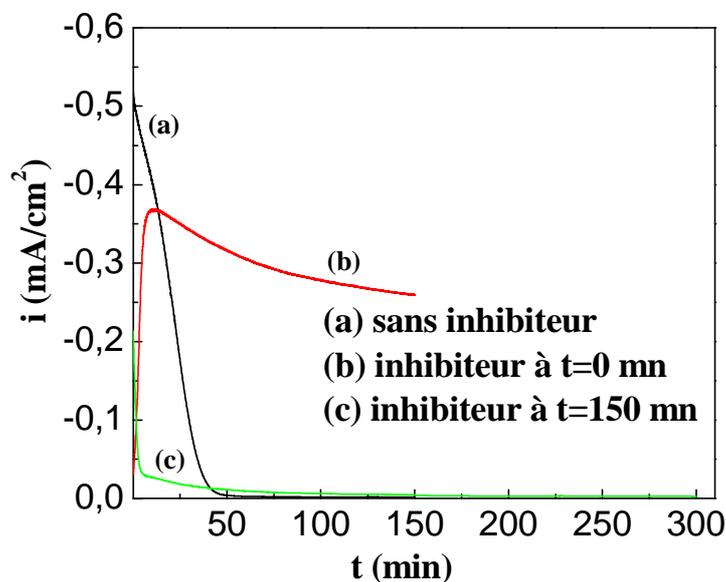


Figure IV.31 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, $E= -1.4$ V/ESS.

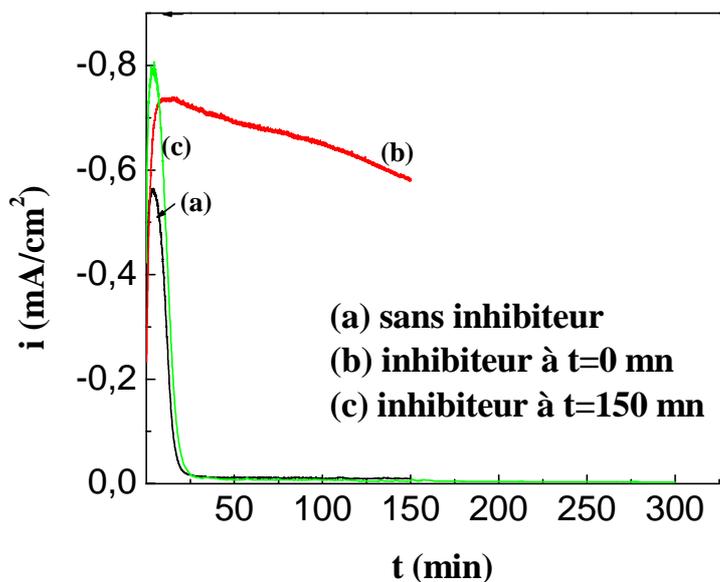


Figure IV.32 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Cuivre, Eau CCP, $E= -1.4$ V/ESS.

Ce résultat vient appuyer les pratiques et utilisations traditionnelles de cette plante pour le problème des calculs rénaux. Effectivement, cet infusé a pour réputation d'aider à évacuer les calculs rénaux par les urines et non pas de les dissoudre.

Tableau IV.12 : Valeurs des densités de courants résiduelles enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. Eau CCP, $E = -1.4 V/ESS$.

	$i_{res} (\mu A/cm^2)$	
	Eau CCP	Eau de Béjaia
Sans inhibiteur	-1.63	-9.76
Inhibiteur à t=0 mn	-259.5	-586.4
Inhibiteur à t=150 mn	-2.75	-3.6

Ce constat est consolidé par les mesures de capacité haute fréquence pour le cas d'incorporation de la concentration efficace de l'inhibiteur vert après 150 mn d'entartrage dans une solution sans tartrifuge (figure IV.33).

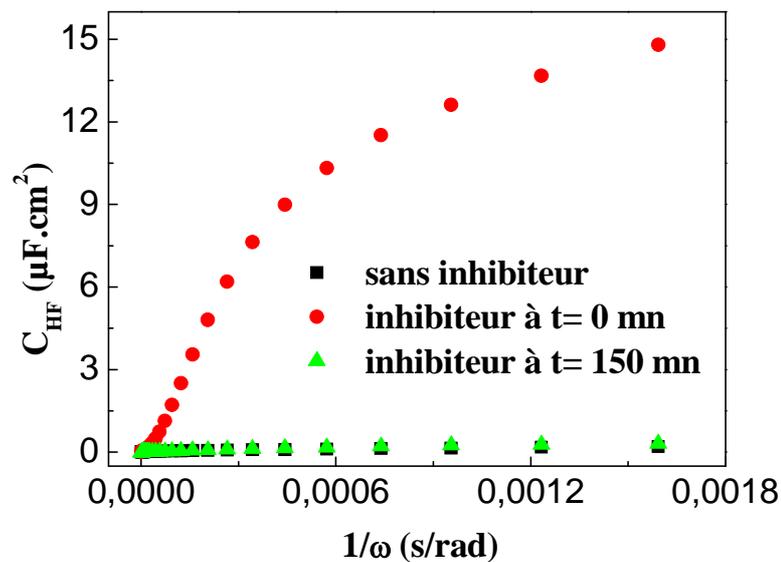


Figure IV.33 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre.

La valeur de C_{HF} relative à l'injection de l'inhibiteur après 150 mn est presque similaire à celle enregistrée sans tartrifuge, ce qui dénote de la non efficacité de la plante une fois le tartre formé (Tableau IV.13).

Tableau IV.13 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Cuivre et or, Eau CCP, $E = -1.4$ V/ESS.

	C_{HF} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$)	
	Eau CCP	Eau de Béjaia
Sans inhibiteur	0.61	0.1
Inhibiteur à $t=0$ mn	8.5	12
Inhibiteur à $t=150$ mn	1.39	0.12

IV.4 Précipitation du carbonate de calcium en présence de l'inhibiteur commercial

IV.4.1 Eau CCP

Pour une meilleure évaluation de l'effet inhibiteur de la plante, nous avons effectués une étude comparative de l'influence d'un inhibiteur commercial à base polyphosphates vis-à-vis de l'inhibition du phénomène d'entartrage. Cette substance porte le nom commercial de « MEDPHOS ». Les résultat chronoampérométriques enregistrés sur l'électrode d'or et de cuivre dans une eau CCP à 30°F en présence de différentes concentrations en Medphos sont présentés sur les figures IV.34 et IV.35.

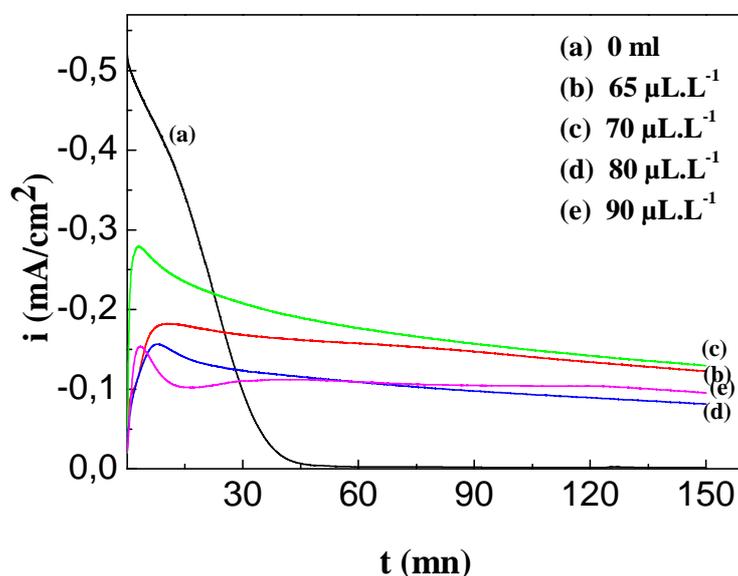


Figure IV.34: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à $TH=30^\circ\text{F}$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. $T=20^\circ\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E = -1.4$ V/ESS.

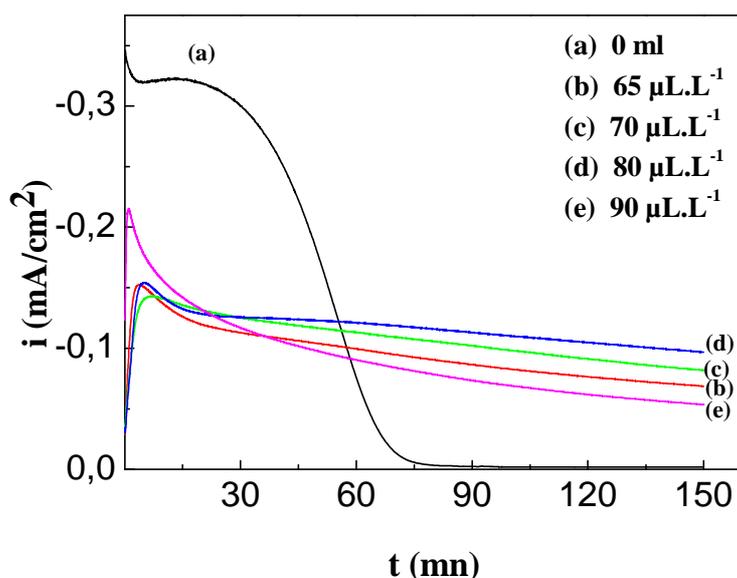


Figure IV.35: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à $TH=30^{\circ}F$ en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

Les courbes présentent la même allure que celles enregistrées en présence de l'inhibiteur vert, en d'autres termes, une augmentation rapide du courant cathodique aux premiers instants de polarisation suivi d'un palier qui s'étale jusqu'à des temps long (150 mn) et dont les valeurs des densités de courant sont plus élevées par rapport à celles mesurées sans inhibiteur (Tableau IV.14). Ce comportement traduit, donc, un effet inhibiteur apporté par le Medphos qui permet de stopper la croissance des cristaux et non pas de retarder la germination.

Tableau IV.14 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau CCP à $30^{\circ}F$, $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

$C_{inhcomm}$ ($\mu L.L^{-1}$)	0	65	70	80	90
i_{res} (Or)	-1.63	-122.5	-129.6	-81.3	-95.2
i_{res} (Cuivre)	-1.73	-68.7	-81.86	-97	-53.5

La valeur de la densité de courant résiduelle augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur jusqu'à une teneur optimale puis diminue au-delà de cette concentration. Les valeurs de $C_{optimale}$ sont de $70 \mu L.L^{-1}$ pour l'or et $80 \mu L.L^{-1}$ pour le cuivre. Ce phénomène est appelé « efficacité limite » et cette substance agit donc par effet de seuil. L'action de cet inhibiteur commercial a déjà été testé dans le laboratoire d'électrochimie,

corrosion et de valorisation énergétique (LECVE) sur le substrat d'or et de cuivre en présence des ions sulfates [4, 91].

Il faut rappeler que Medphos nous a été gracieusement fourni par Candia et a prouvé son efficacité vis-à-vis de l'inhibition du phénomène d'entartrage. Sa composition à base de phosphates est désignée comme étant très puissante pour inhiber le processus de précipitation. Cet effet inhibiteur a été déjà mis évidence par Reddy [100], en utilisant la technique de l'ensemencement d'une solution saturée de CaCO_3 . En ce qui concerne le mode d'action, certains auteurs pensent qu'ils s'adsorbent superficiellement sur les cristaux formés [101] alors que d'autres précisent que les ions PO_4^{3-} bloquent la croissance du cristal [102].

Les résultats obtenus par chronoampérométrie sont insuffisants pour trancher quant au mode d'action des inhibiteurs. D'autres analyses sont nécessaires, à savoir la spectroscopie Raman pour une caractérisation de surface mais pour des raisons de non disponibilité de cet appareillage, nous n'avons pas pu les réaliser. Cependant, pour une estimation du taux de recouvrement de la surface des électrodes d'or et de cuivre, nous avons effectués des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Figures IV.36 et 37).

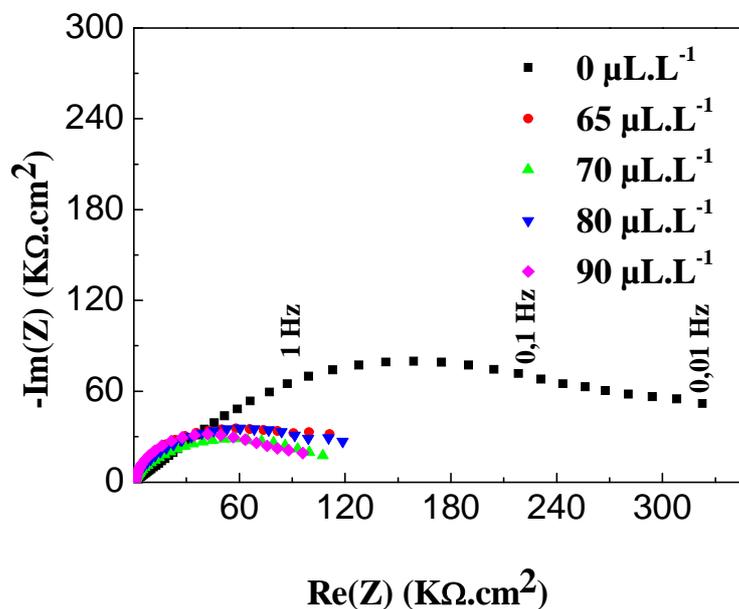


Figure IV.36 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, $\omega=500\text{tr/mn}$.

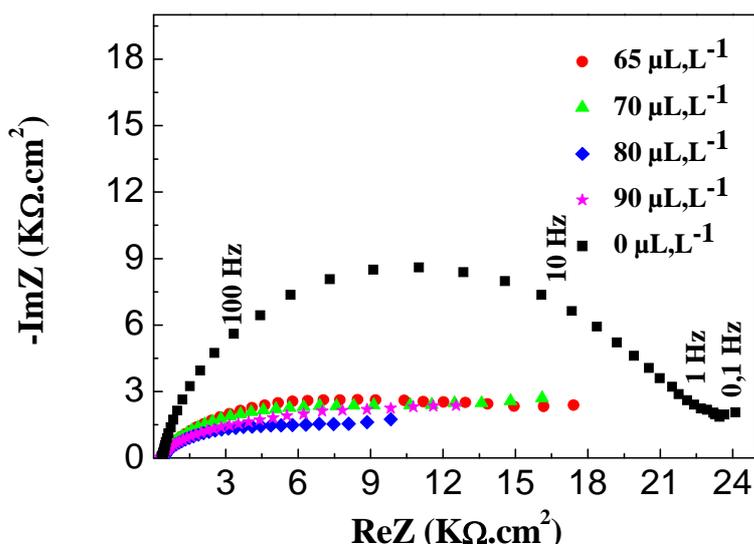


Figure IV.37 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. T=20°C, $\omega= 500\text{tr/mn}$.

Nous avons remarqué que l'impédance globale des diagrammes de Nyquist est nettement plus faible en présence d'inhibiteur comparé à celle en absence de tartrifuge traduisant ainsi le pouvoir anti-tartre de Medphos. De plus, les concentrations optimales trouvées en chronoampérométrie ont été confirmées par SIE (70 $\mu\text{L.L}^{-1}$ pour l'or et 80 $\mu\text{L.L}^{-1}$ pour le cuivre) au regard de la hauteur des boucles qui sont les plus faibles en présence de ces concentrations efficaces.

Conjointement à cette analyse qualitative par les mesures Nyquist, nous avons effectués des traitements quantitatifs en déterminant les valeurs des capacités hautes fréquences qui sont directement proportionnelles au taux de recouvrement de la surface. Le tracé de C_{HF} en fonction de $1/\omega$ relatif au substrat d'or et de cuivre en présence de différentes concentrations en Medphos est présenté sur les figures IV.38 et IV.39. Les valeurs des capacités hautes fréquences sont rapportées sur le tableau IV.15.

Nous remarquons que les valeurs de C_{HF} sont nettement plus élevées en présence d'inhibiteur et augmentent en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur commercial jusqu'à C_{optimal} puis diminue, ce qui traduit l'efficacité inhibitrice de ce tartrifuge. Les teneurs efficaces de Medphos sont respectivement 70 $\mu\text{L.L}^{-1}$ et 80 $\mu\text{L.L}^{-1}$ pour l'or et le cuivre, ce qui est en parfaite conformité avec les résultats chronoampérométriques.

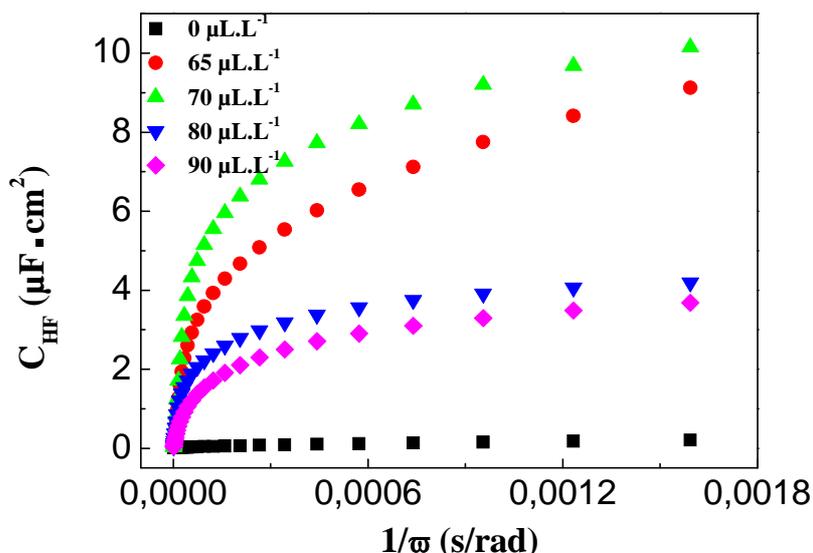


Figure IV.38 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.

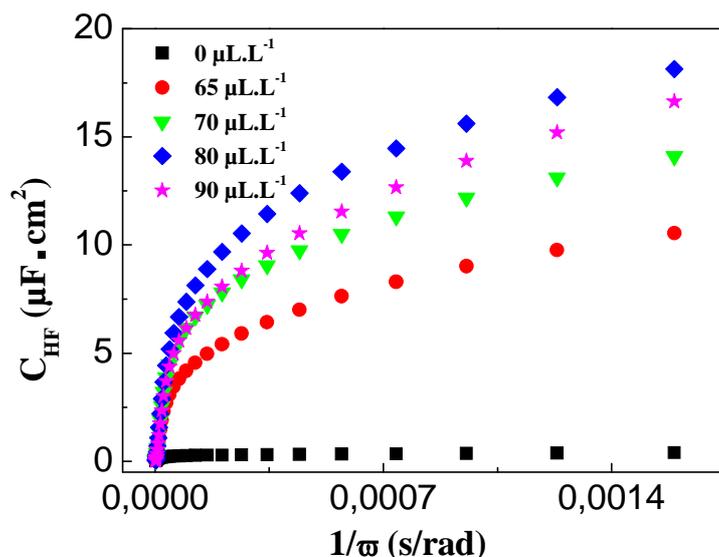


Figure IV.39 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau CCP à TH=30°F en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert.

Tableau IV.15 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau CCP à 30°F, T=20°C, $\omega=500tr/mn$.

$C_{inhcomm}$ ($\mu L.L^{-1}$)	0	65	70	80	90
C_{HF} ($\mu F.cm^2$) Or	0.61	5	7.4	3.3	2.5
C_{HF} ($\mu F.cm^2$) Cuivre	0.27	6	8.7	11.3	9

IV.4.2 Eau de réseau de Bejaia

Le tracé des courbes CA relatives à l'effet de Medphos sur l'électrode d'or et de cuivre plongées dans l'eau de distribution de Bejaia est représenté sur les figures IV.40 et IV.41.

L'allure des courbes CA est la même que celles observées dans le cas de l'eau synthétique ce qui fait que le même mode d'action est souligné. La particularité observé pour l'effet inhibiteur de Medphos incorporé dans l'eau de Bejaia est que les paliers de courant cathodique se confondent presque tous, ce qui fait que toute la gamme de concentrations testée présente un bon effet inhibiteur. Cependant, nous prenons tout de même comme teneur optimale celle qui présente le palier dont la densité de courant résiduelle est le plus élevée, c'est à dire $65 \mu\text{L.L}^{-1}$ pour l'or et $70 \mu\text{L.L}^{-1}$ pour le cuivre (Tableau IV.16).

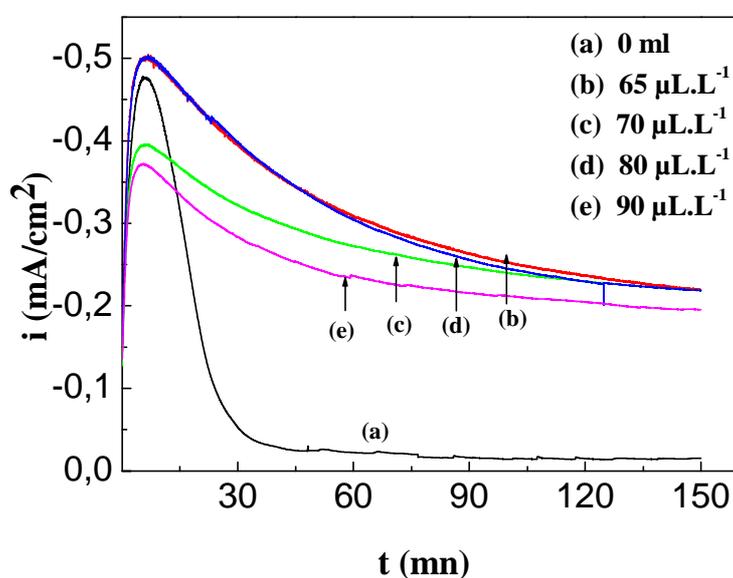


Figure IV.40: Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. $T=20^\circ\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4 \text{ V/ESS}$.

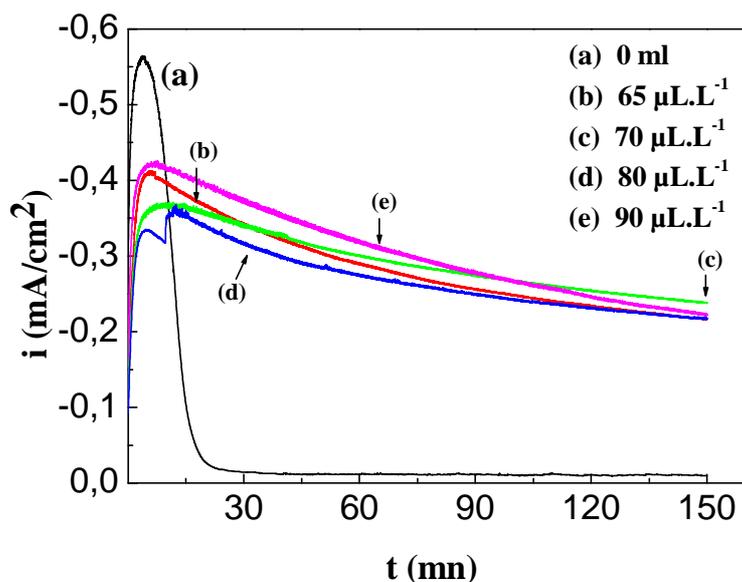


Figure IV.41: Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4\text{ V/ESS}$.

Tableau IV.16 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau de distribution de Béjaia, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4\text{ V/ESS}$.

$C_{\text{inhcomm}} (\mu\text{L.L}^{-1})$		0	65	70	80	90
i_{res} ($\mu\text{A/cm}^2$)	Or	-5.07	-218.6	-218.5	-218.5	-195.1
	Cuivre	-9.76	-216.9	-238.8	-217.9	-224.1

L'exploitation des résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sous ses deux formes : Nyquist (Figures IV.42 et IV.43) ou mesure de capacité haute fréquence (Figures IV.44 et IV.45) confirment bien l'efficacité inhibitrice de Medphos dans la solution d'étude et les concentrations de $65\ \mu\text{L.L}^{-1}$ sur l'or et $70\ \mu\text{L.L}^{-1}$ sur le cuivre semblent être les teneurs optimales qui présentent un meilleur effet inhibiteur.

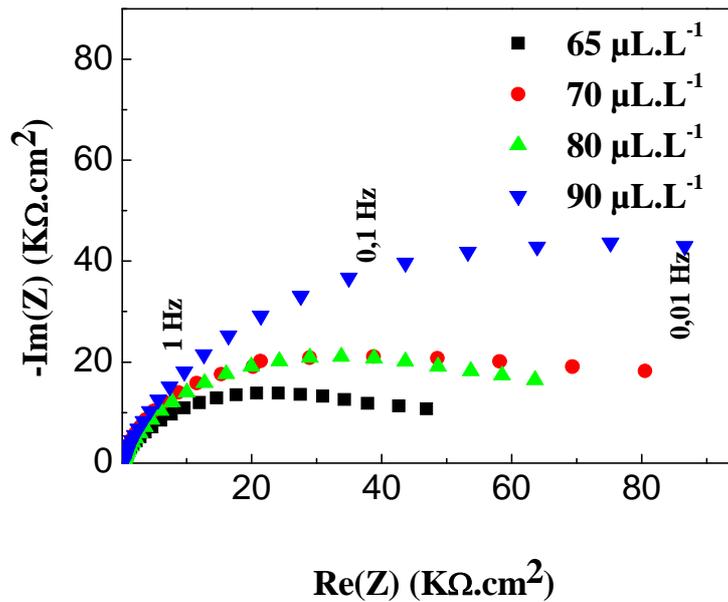


Figure IV.42 :Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$.

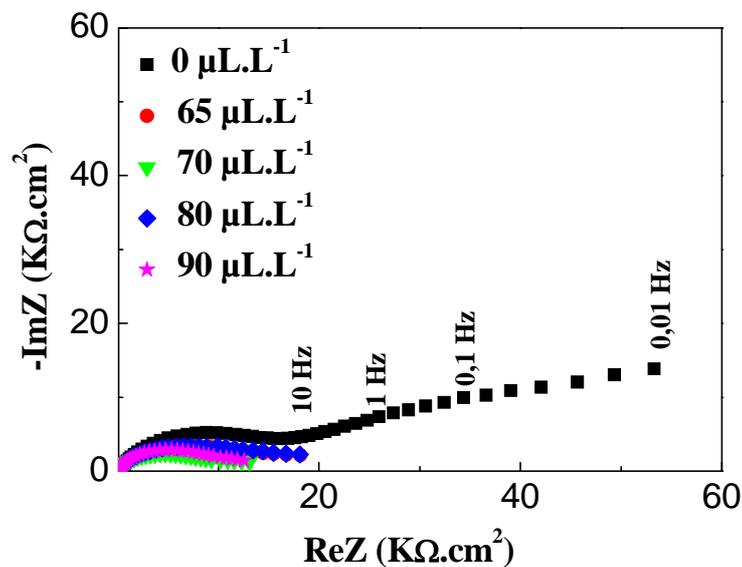


Figure IV.43 : Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$.

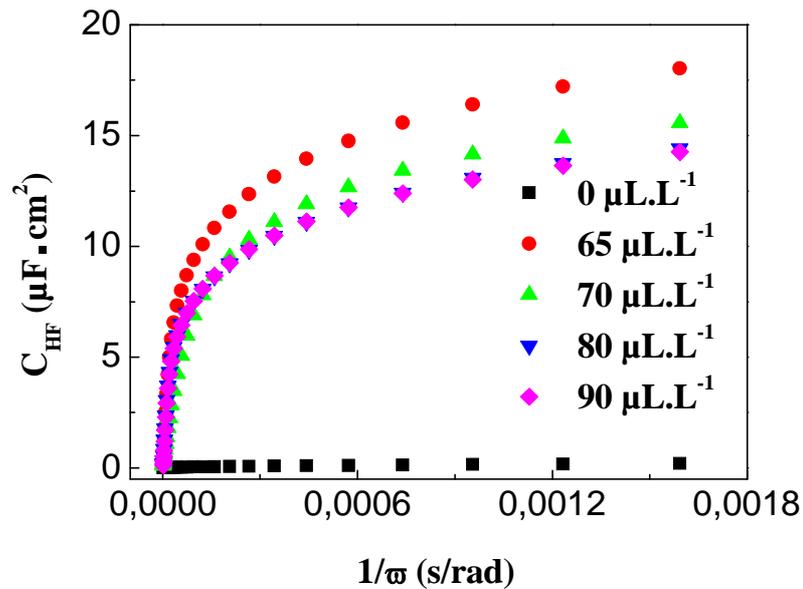


Figure IV.44 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.

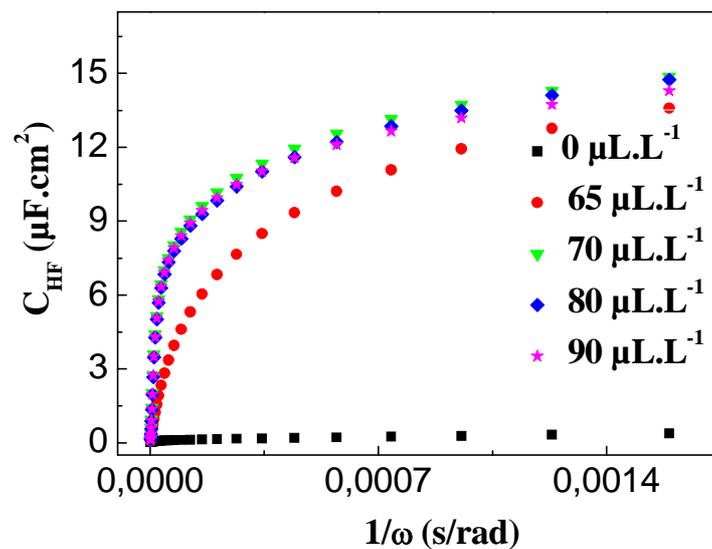


Figure IV.45 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de différentes concentrations en inhibiteur commercial.

Tableau IV.17 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la concentration en inhibiteur commercial. Eau de distribution de Béjaia, $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$.

$C_{inhcomm}$ ($\mu L.L^{-1}$)		0	65	70	80	90
C_{HF} ($\mu F.cm^2$)	Or	0.66	13.8	11.7	11	10.5
	Cuivre	0.1	8.6	11.6	11	11

Malgré l'efficacité inhibitrice déjà prouvée par Medphos, les résultats chronoampérométriques et impédancémétriques enregistrés avec l'inhibiteur vert sont nettement meilleurs au regard des valeurs des densités de courants résiduelles et des capacités hautes fréquences qui sont plus élevées dans le cas de l'incorporation de l'infusé quel que soit la nature du substrat. Nous rapportant sur le tableau IV.18 les valeurs des i_{res} et de C_{HF} enregistrées sur les deux substrats (or et cuivre) en présence de la concentration efficace en inhibiteur vert et commercial.

Tableau IV.18 : Valeurs de i_{res} et de C_{HF} relatifs à l'incorporation de la concentration efficace de l'inhibiteur vert et commercial dans différents milieux.

Inhibiteur	Electrolyte	Substrat	$i_{res}(\mu A.cm^{-2})$	C_{HF} ($\mu F.cm^2$)
Inhibiteur vert	Eau CCP	Or	-259.5	8.5
		Cuivre	-237.3	11.4
	EauBéjaia	Or	-401.1	11.3
		Cuivre	-462.6	12
Inhibiteur commercial	Eau CCP	Or	-129.6	7.4
		Cuivre	-97	11.3
	EauBéjaia	Or	-218.6	13.8
		Cuivre	-238.8	11.8

IV.4.3 Etude de l'influence de l'inhibiteur commercial sur la germination/croissance de $CaCO_3$

Pour mettre en évidence l'effet de l'inhibiteur commercial à base de phosphates sur une couche de tartre en formation, nous avons introduit la concentration optimale de Medphos (70 $\mu L.L^{-1}$) après 150 mn d'entartrage accéléré dans une eau CCP à 30°F exempte d'inhibiteur au

départ. La comparaison des courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or en absence et en présence d'inhibiteur incorporé à $t=0$ mn et à $t=150$ mn est montrée sur la figure IV.46.

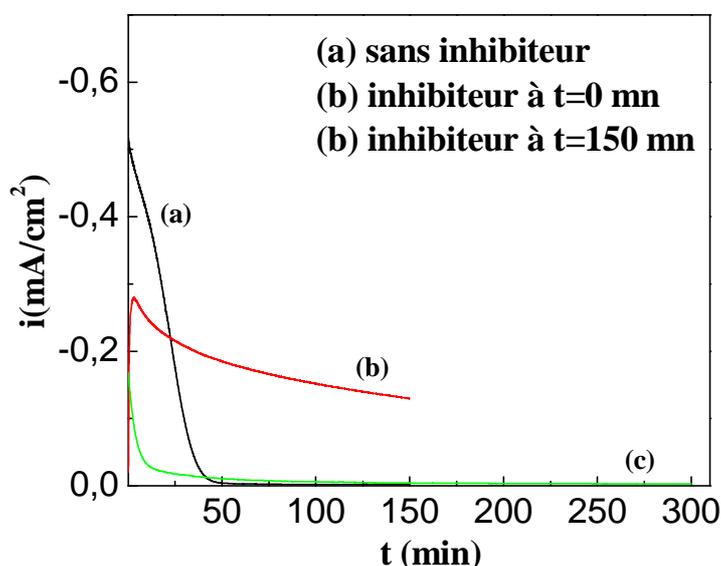


Figure IV.46 : Courbes CA enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. $ET=Or$, Eau CCP, $E= -1.4$ V/ESS.

Nous remarquons que lorsque Medphos est introduit en début de polarisation, celui-ci présente un effet inhibiteur considérable tandis qu'il n'a aucun effet lorsqu'il est mis après 150 mn d'électrodéposition. D'ailleurs, les valeurs des densités de courants résiduelles regroupées dans le Tableau IV.19 le confirment clairement. Ceci peut être expliqué par le fait que la présence de l'inhibiteur commercial dans la solution d'étude avant polarisation permet à celui-ci de s'adsorber à la surface de l'électrode dès application du potentiel cathodique (-1.4 V/ESS), empêchant ainsi la formation du dépôt du carbonate de calcium. Cependant, lorsque le tartre est formé, Medphos n'a aucun pouvoir de le faire dissoudre.

Tableau IV.19 : Valeurs des densités de courants résiduelles enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. $ET=Or$, Eau CCP, $E= -1.4$ V/ESS.

	i_{res} ($\mu A/cm^2$)
	Eau CCP
Sans inhibiteur	-1.63
Inhibiteur à $t=0$ mn	-129.6
Inhibiteur à $t=150$ mn	-2.64

Ce résultat a été confirmé par les mesures de spectroscopie d'impédances électrochimiques traitées sous la forme de la mesure de capacité haute fréquence. Son évolution en fonction de $1/\omega$ est présentée sur le figure IV.47 et son exploitation est regroupée sur le tableau IV.20. Les résultats montrent que C_{HF} relatif à l'incorporation de Medphos avant polarisation est très supérieur à celle calculée pour son introduction après 150 mn d'électrodéposition. D'ailleurs, ce dernier cas possède une capacité haute fréquence très proche de celle mesurée dans une solution CCP exempte d'inhibiteur, ce qui dénote que cette substance n'a pas d'effet lorsque les cristaux de tartre s'ont déjà formés.

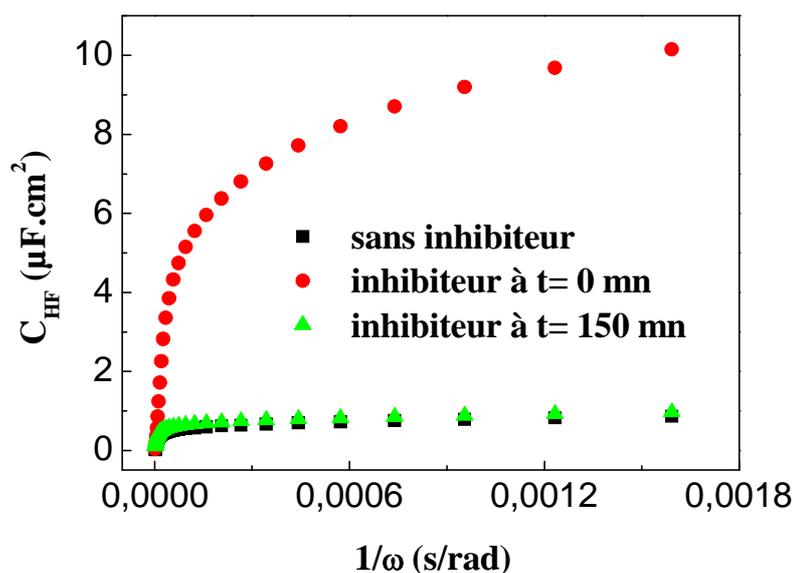


Figure IV.47 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en absence et en présence d'inhibiteur commercial introduit avant et après formation du dépôt de tartre.

Tableau IV.20 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en absence et en présence d'inhibiteur vert introduit avant et après formation du dépôt de tartre. ET=Or, Eau CCP, E= -1.4 V/ESS.

C_{HF} ($\mu F \cdot cm^2$)	
Eau CCP	
Sans inhibiteur	0.61
Inhibiteur à $t=0$ mn	7.4
Inhibiteur à $t=150$ mn	0.62

IV.5 Effet de la température en absence d'inhibiteurs

IV.5.1 Eau CCP

Une gamme de température comprise entre 20 et 60°C a été choisie pour l'étude de l'influence de la température sur la cinétique de précipitation du tartre en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1.4 V/ESS).

Les résultats chronoampérométriques obtenus sur l'électrode d'or et de cuivre plongées dans l'eau CCP à 30°F sont présentés sur la figure IV.48 et IV.49. Quelque soit la nature du substrat, l'augmentation de la température provoque une diminution du courant cathodique dès les premiers instants de polarisation, ce qui est une conséquence de la formation d'un dépôt qui rend l'électrode moins accessible à l'oxygène. L'élévation de la température engendre donc une accélération de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Dans la littérature [11], il est mentionné que la valeur du produit de solubilité du CaCO_3 diminue pour les températures élevées. Par exemple, le K_S de la calcite est de $10^{-8.48}$ à 25°C et passe à $10^{-8.66}$ à 50°C. Contrairement à la plupart des composés peu solubles, la croissance cristalline de CaCO_3 serait accélérée à température élevée, ce qui permettrait une formation plus rapide des dépôts.

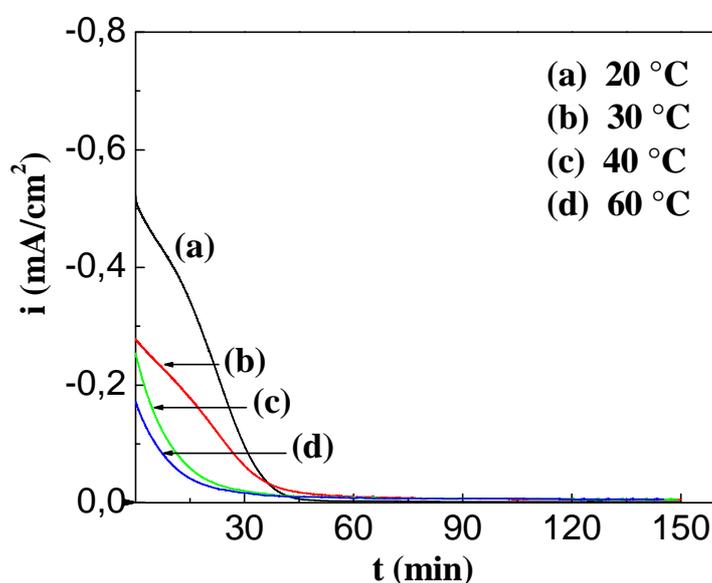


Figure IV.48 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes températures. $T=20^\circ\text{C}$, $\omega= 500\text{tr/mn}$, $E= -1.4\text{ V/ESS}$.

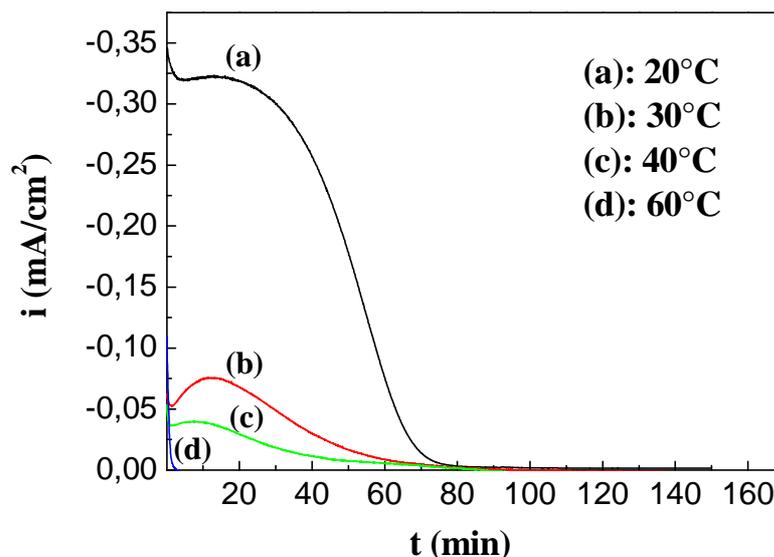


Figure IV.49 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

Tableau IV. 21 : Valeurs des densités de courants résiduelles en fonction de la température sur l'électrode d'or et de cuivre. Eau CCP à 30°F.

T (°C)		20	30	40	60
i_{res} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Or	-1.63	-5.03	-6.17	-6.09
	Cuivre	-1.73	-6.11	-6.26	-5.73

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur la vitesse de formation des dépôts de tartre à l'interface métal/solution, nous avons eu recours à la méthode de la détermination de la capacité haute fréquence (Figures IV.50 et IV.51).

L'exploitation des courbes donnant C_{HF} en fonction de $1/\omega$ à la fréquence infinie ($1/\omega \rightarrow 0$), nous permet d'estimer les valeurs de capacités hautes fréquences regroupées dans le tableau IV.22.

Ces valeurs sont très faibles et ne peuvent être assimilées à celle de la double couche. Nous remarquons clairement une diminution des valeurs de C_{HF} avec l'augmentation de la température. La plus faible valeur correspond à la température 60°C traduisant ainsi l'aspect bloquant de la couche de tartre formé.

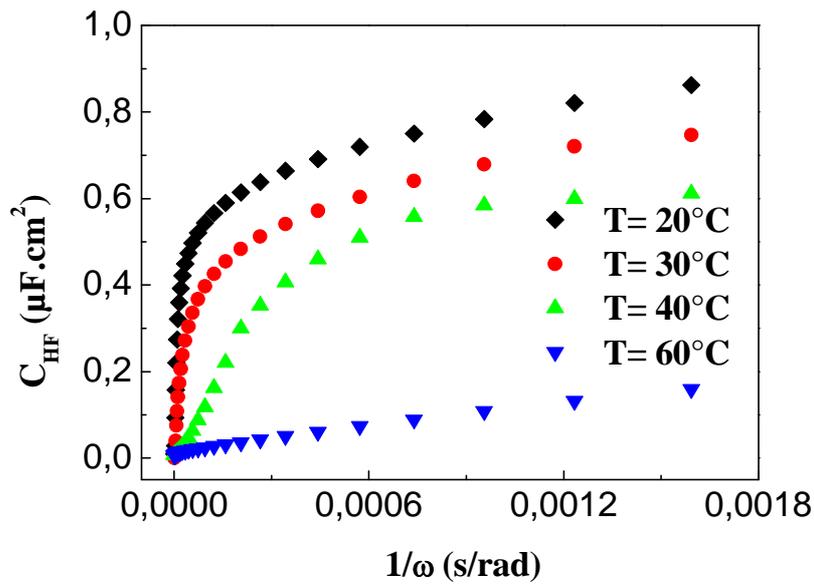


Figure IV.50 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30 °F à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$.

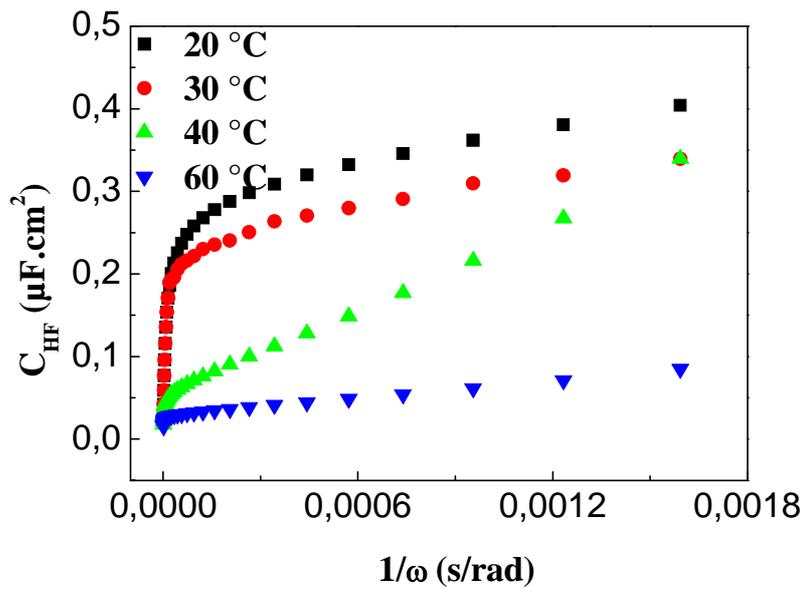


Figure IV.51 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30 °F à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$.

Tableau IV.22 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la température. Eau CCP à 30 °F.

T (°C)		20	30	40	60
C_{HF} ($\mu\text{F}.\text{cm}^2$)	Or	0.61	0.55	0.5	0.02
	Cuivre	0.27	0.23	0.02	0.01

IV.5.2 Eau de réseau de Bejaia

L'effet de la température a été aussi évalué sur la cinétique d'électrodéposition du carbonate de calcium sur l'électrode d'or et de cuivre plongées dans l'eau de réseau de la wilaya de Bejaia, en imposant un potentiel de $-1.4V/ESS$ (Figures IV.52 et IV.53).

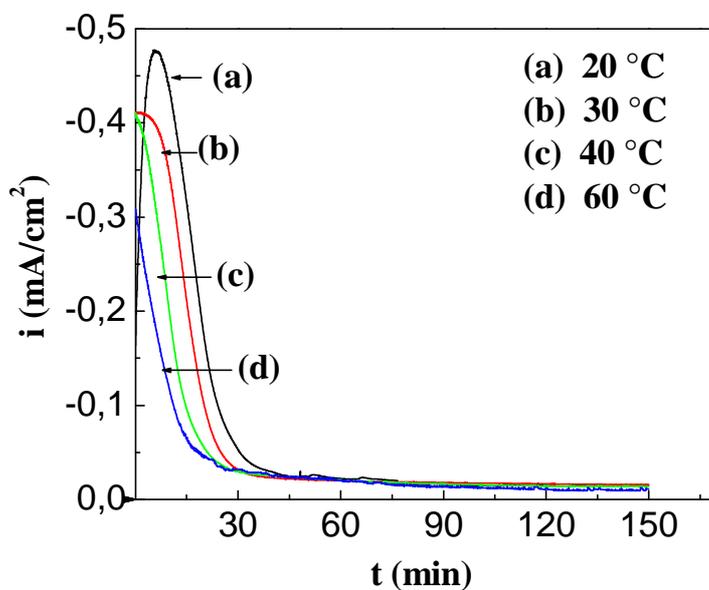


Figure IV.52 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongées dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

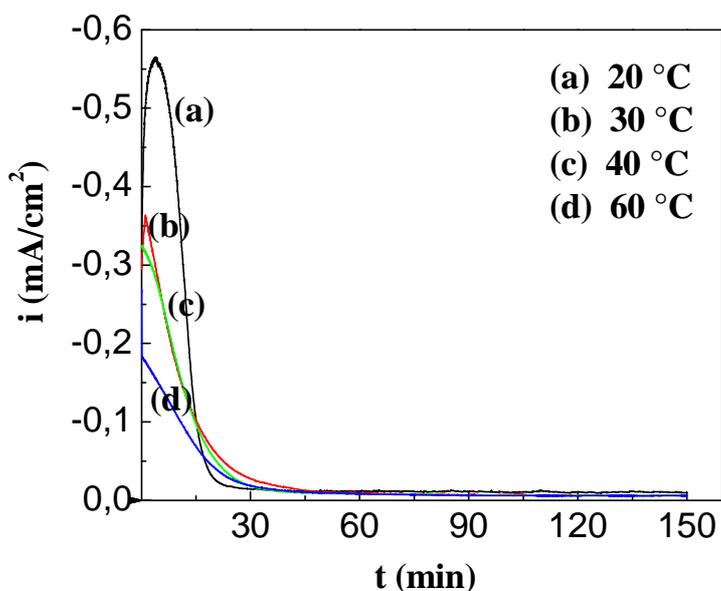


Figure IV.53 : Courbes CA enregistrés sur l'électrode de cuivre dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures. $T=20^{\circ}C$, $\omega= 500tr/mn$, $E= -1.4 V/ESS$.

La même réponse CA a été enregistrée sur les deux substrats dans l'eau de réseau de Bejaia comparativement à celles dans l'eau synthétique. Les valeurs de densités de courant diminuent rapidement au fur et à mesure que la température augmente, ce qui signifie que le dépôt de tartre se forme plus rapidement empêchant ainsi le passage du courant. Ce résultat vient confirmer l'effet accélérateur de la température de la cinétique de précipitation du tartre.

Tableau IV. 23 : Valeurs des densités de courants résiduelles en fonction de la température sur l'électrode d'or et de cuivre. Eau de distribution de Béjaia.

T (°C)		20	30	40	60
i_{res} ($\mu A/cm^2$)	Or	-5.07	-16.17	-13.7	-10.97
	Cuivre	-9.76	-1.17	-7.94	-9.36

Pour une meilleure évaluation de l'effet de la température sur la formation du tartre, nous avons estimé le taux de recouvrement de l'électrode par mesure de la capacité haute fréquence et l'exploitation des figures IV.54 et IV.55 donnant les valeurs de C_{HF} à différentes températures est regroupée dans le tableau IV.24.

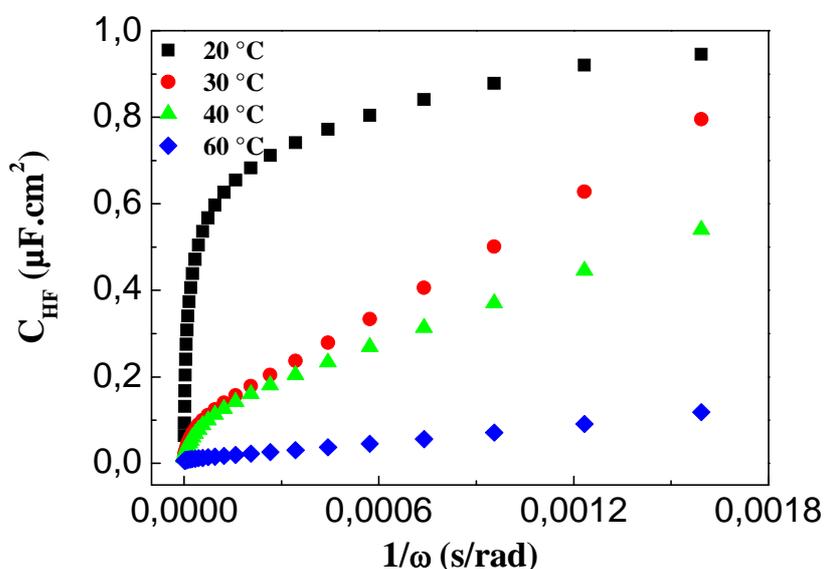


Figure IV.54 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures.

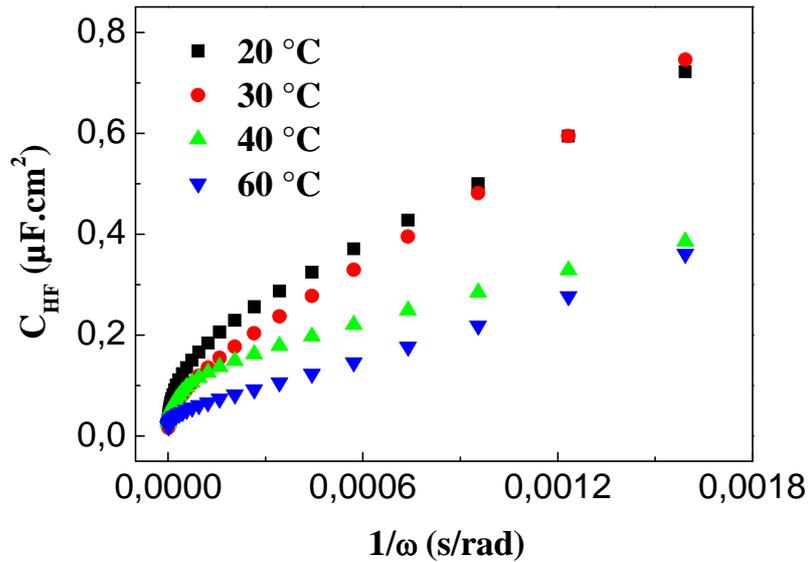


Figure IV.55 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia à différentes températures.

Tableau IV.24 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la température. Eau de distribution de Béjaia.

T (°C)		20	30	40	60
C_{HF} ($\mu F.cm^2$)	Or	0.66	0.04	0.02	0.01
	Cuivre	0.1	0.06	0.02	0.01

Tel qu'il est observé dans le cas d'eau synthétisée, les valeurs de C_{HF} diminuent avec l'élévation de la température favorisant l'accélération de la précipitation du tartre. En effet, la température accélère le transport de matière et active les réactions de réduction de l'oxygène dissous, ce qui accroît la production d'ions OH^- et donc fait élever le pH à l'interface et précipite du tartre plus rapidement.

IV.6 Etude de la stabilité de l'inhibiteur vert à haute température

L'inhibiteur vert a prouvé son efficacité à température ambiante (20°C), ce qui fait de ce composé un excellent candidat pour l'utilisation dans les réseaux de distribution des eaux destinées à la consommation ou dans les eaux d'irrigation. Cependant, il est intéressant d'étudier la stabilité de cet inhibiteur à hautes températures pour une probable utilisation dans des circuits de refroidissement. Pour se faire, nous avons tracé les courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps sur l'électrode d'or et de cuivre plongées dans l'eau

CCP à 30°F et dans l'eau de réseau de Bejaia en présence des concentrations optimales respectives ($2,5 \text{ mL.L}^{-1}$ pour l'eau CCP et 5 mL.L^{-1} pour l'eau de Bejaia) et ce à différentes températures.

Les résultats sont présentés sur les figures IV.56 à IV.59. L'analyse des courbes chronoampérométriques montre qu'à quelque exceptions près, les valeurs des densités initiales diminuent avec l'augmentation de la température suivi de paliers dans les valeurs de i_{res} diminuent tout aussi bien. Ce comportement signifie qu'à haute température, l'inhibiteur vert n'a plus d'effet et que le tartre réussit à se déposer quelque soit la nature du substrat et le type d'eau d'étude.

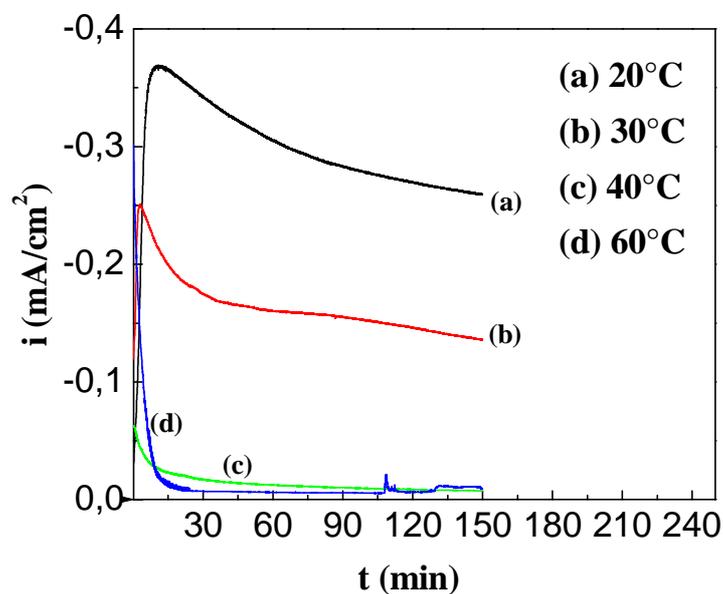


Figure IV.56 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4 \text{ V/ESS}$.

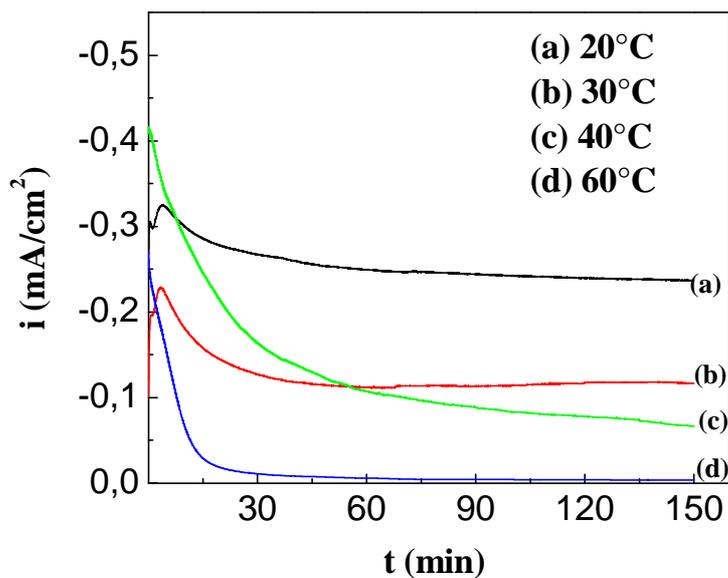


Figure IV.57 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

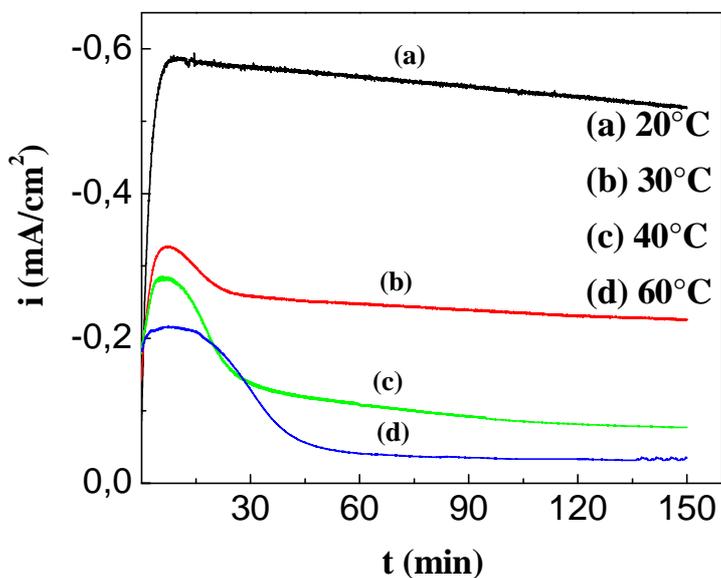


Figure IV.58 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

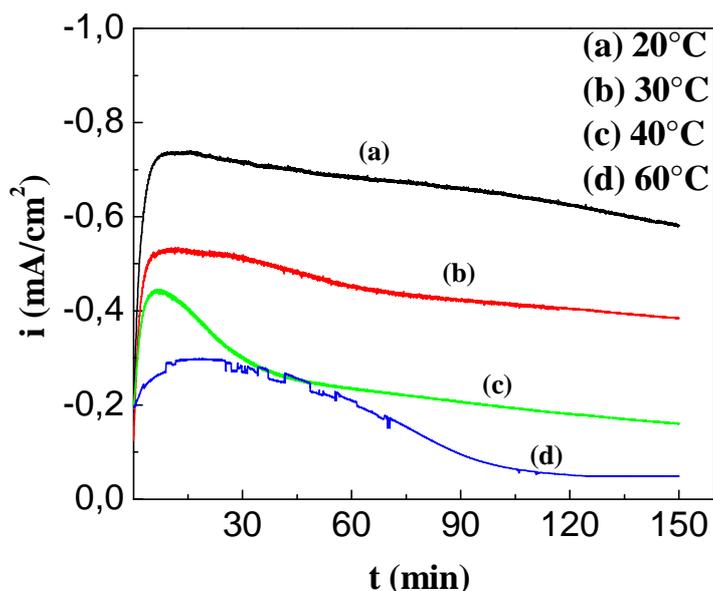


Figure IV.59 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

Tableau IV.25 : Valeurs des densités de courants résiduelles des deux électrodes plongées dans les deux types d'eaux à différentes températures.

		T (°C)		20	30	40	60
i_{res} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eau	Or		-259.5	-135.9	-0.01	-0.01
	CCP	Cuivre		-237.3	-116.7	-66.5	-3.67
	Eau	Or		-519.1	-226.2	-77	-35
	Bejaia	Cuivre		-586.4	-384	-160	-48.7

Cette conclusion a été appuyée par les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) où l'exploitation des courbes $C_{\text{HF}} = f(1/\omega)$ (Figures IV.60 à IV.63) a donné lieu à des valeurs de capacités hautes fréquences de plus en plus faibles au fur et à mesure que la température augmente en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur vert, ce qui dénote la formation du tartre à haute température malgré la présence de la plante.

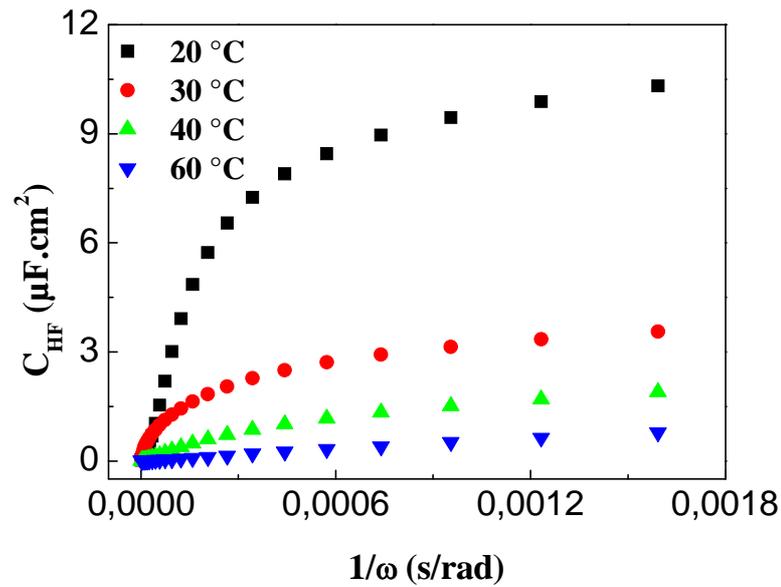


Figure IV.60 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.

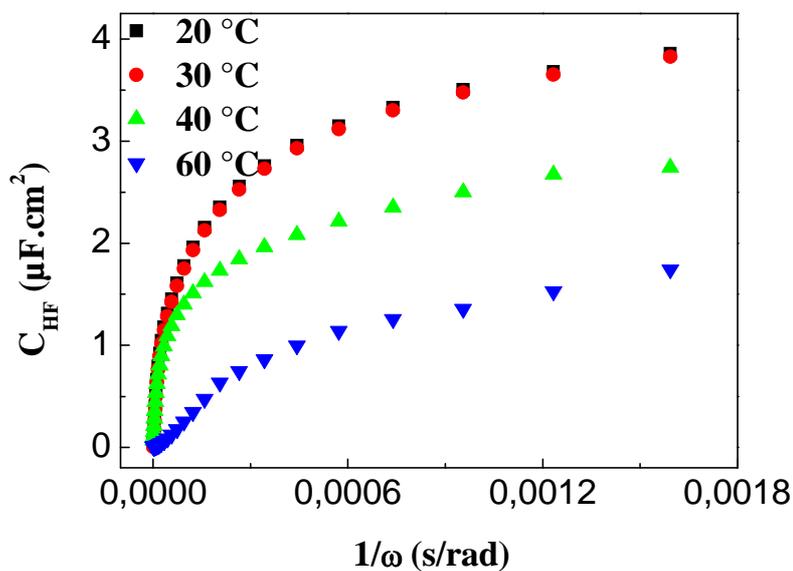


Figure IV.61 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.

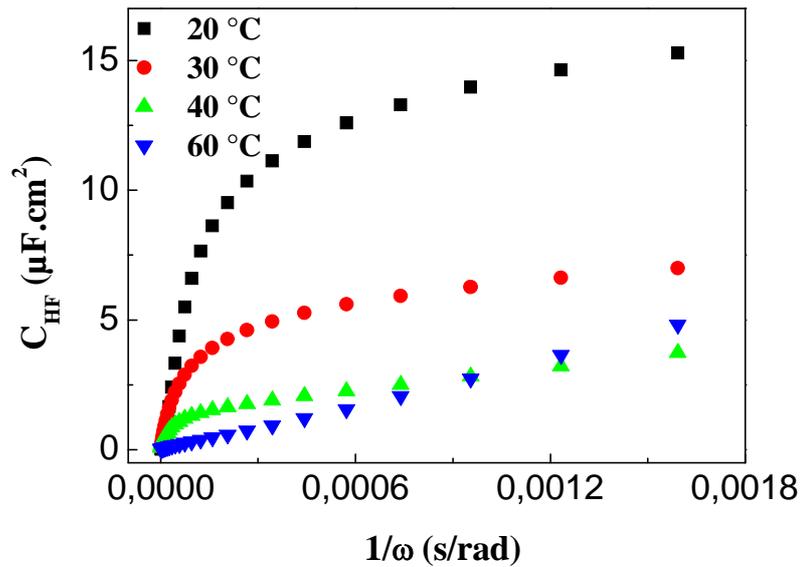


Figure IV.62 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.

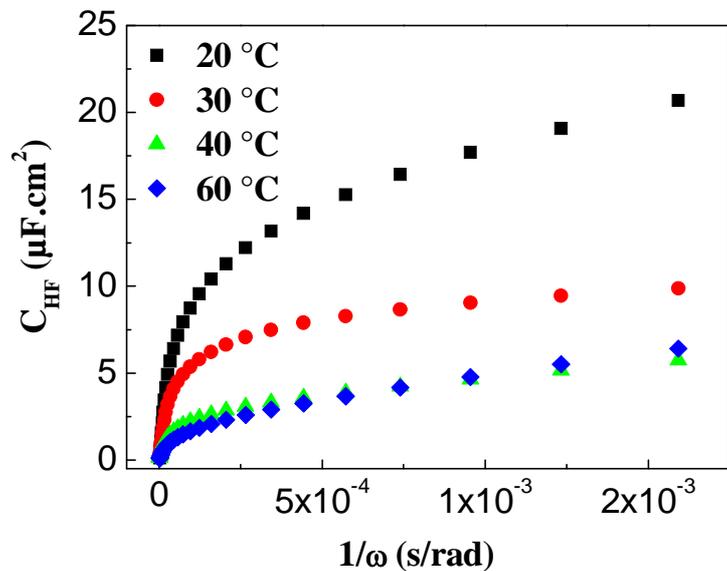


Figure IV.63 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de cuivre plongée dans l'eau de distribution de Béjaia en présence de la concentration optimale en inhibiteur vert à différentes températures.

Tableau IV.26 : Valeurs de C_{HF} des deux électrodes plongées dans les deux types d'eaux à différentes températures.

T (°C)		20	30	40	60	
C_{HF} ($\mu\text{F.cm}^2$)	Eau	Or	8.5	2.4	1	0.08
	CCP	Cuivre	2.8	2.7	1.9	0.7
	Eau	Or	11.3	4.7	1.1	0.01
	Bejaia	Cuivre	12	7.5	2	1.8

IV.7 Etude de la stabilité de l'inhibiteur commercial à haute température

A la lumière des résultats chronoampérométriques et d'impédance électrochimique, l'inhibiteur commercial « Medphos » a prouvé son efficacité à température ambiante dans l'eau CCP et dans l'eau de réseau de Bejaia. Il a été aussi testé dans le milieu sulfate et magnésium où il a présenté un remarquable effet inhibiteur de la cinétique de précipitation du tartre [91]. L'effet de la température sur la stabilité de Medphos a été aussi appréhendé dans différents milieux sulfatés et il s'est avéré que ce composé à base de phosphate reste stable jusqu'à 60°C dans une solution de K_2SO_4 10^{-1} M. Dans la même optique, nous avons testé la stabilité de l'inhibiteur commercial tenu à sa teneur optimale à haute température dans une eau CCP à 30°F.

Les courbes chronoampérométriques de la figure IV.64 présentent la même allure. Une augmentation du courant aux premiers instants de polarisation suivi de paliers qui s'étalent jusqu'en fin d'électrodéposition. La hauteur des paliers diminue avec l'augmentation de la température donnant des valeurs faibles de densités, ce qui traduit le blocage de la surface par le dépôt de tartre et donc la dégradation de l'inhibiteur commercial à température élevée et sa non efficacité vis-à-vis de l'inhibition de phénomène d'entartrage dans ces conditions d'études.

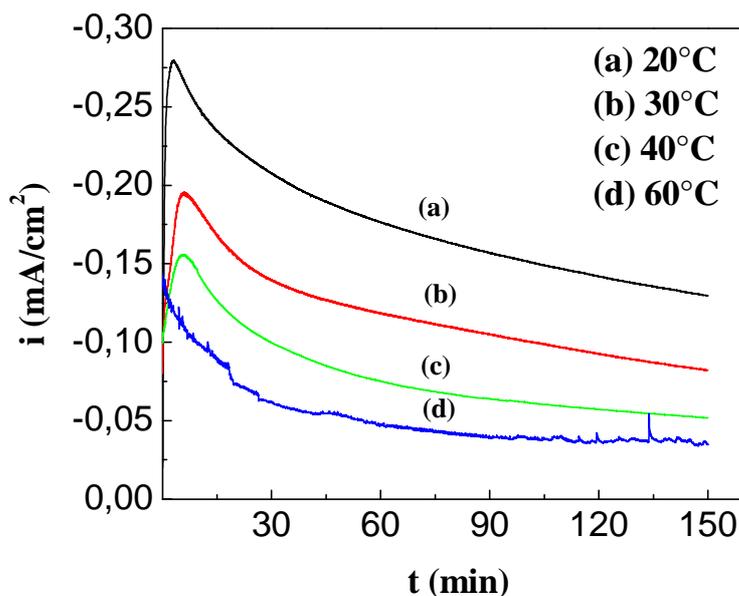


Figure IV.64 : Courbes CA enregistrés sur l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur commercial à différentes températures. $T=20^{\circ}\text{C}$, $\omega=500\text{tr/mn}$, $E=-1.4\text{ V/ESS}$.

Tableau IV. 27 : Valeurs des densités de courants résiduelles d'une eau CCP à 30°F en présence de la concentration efficace en inhibiteur commercial à différentes températures.

T (°C)		20	30	40	60
i_{res} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Or	-129.6	-82.2	-51.8	-35.5

Le tracé de la capacité haute fréquence en fonction de $1/\omega$ pour le cas de l'électrode d'or plongée dans l'eau CCP à 30°F en présence de la concentration efficace de Medphos à différentes températures est présenté sur la figure IV.65. Les valeurs de C_{HF} déterminées aux fréquences infinies (Tableau IV.28) diminuent en fonction de l'augmentation de la température, ce qui signifie un taux de recouvrement plus important par le tartre et donc une efficacité moindre de l'inhibiteur commercial.

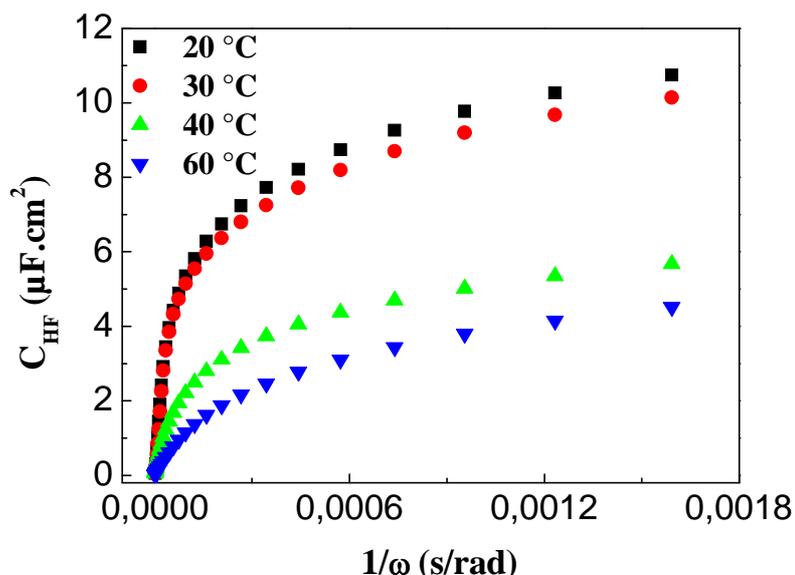


Figure IV.65 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode d'or plongée dans une eau CCP à 30°F en présence de la concentration optimale en inhibiteur commercial à différentes températures.

Tableau IV. 28 : Valeurs de C_{HF} d'une eau CCP à 30°F en présence de la concentration efficace en inhibiteur commercial à différentes températures.

T (°C)	20	30	40	60
C_{HF} (μF.cm ²)	7.4	7.2	3.6	2.3

IV.8 Caractérisation de la surface

La caractérisation de la surface polarisée est une analyse extrêmement importante qui permet une évaluation directe et meilleure de l'effet anti-tartre des inhibiteurs vert et commercial. Les imageries prises par microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDX) ainsi que les résultats de diffraction des rayons X (DRX) sont présentés sur les figures IV.66 à IV.71. Seules certaines conditions relatives au substrat de cuivre seront traitées. Il y a lieu de préciser que les images MEB et les spectres EDX n'ont pas été réalisés à l'issue de ce travail pour des raisons de non disponibilité de l'appareillage. Cependant, les résultats présentés ont été tirés d'après des études réalisées au niveau du laboratoire LECVE sur le même substrat en vue d'autres applications [91,103].

Avant polarisation, l'électrode de cuivre est propre, lisse et sans imperfections comme le montre l'image de la figure IV.66. La nature du substrat a été confirmée par l'analyse EDX (Figure IV.67) et par la mesure DRX (Figure IV.68) qui font apparaître des pics exclusifs relatifs au cuivre.

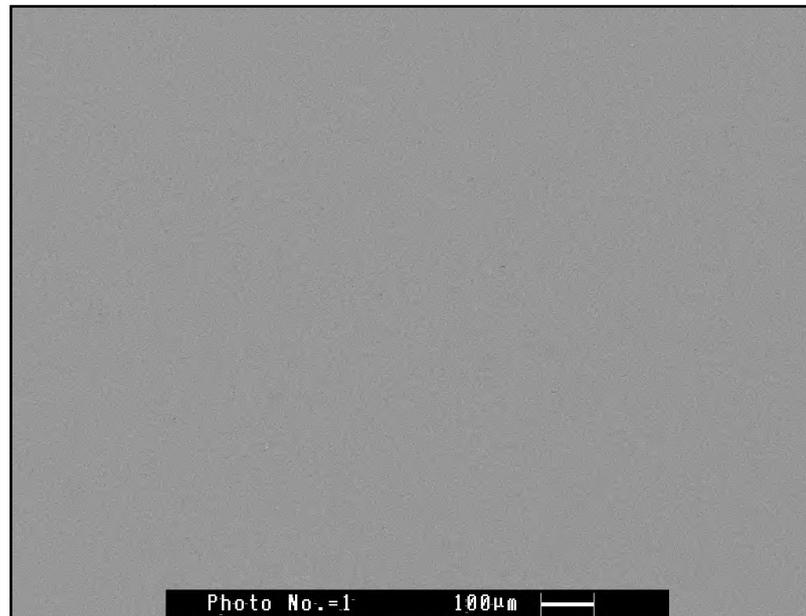


Figure IV.66 : Image MEB du substrat de cuivre avant polarisation.

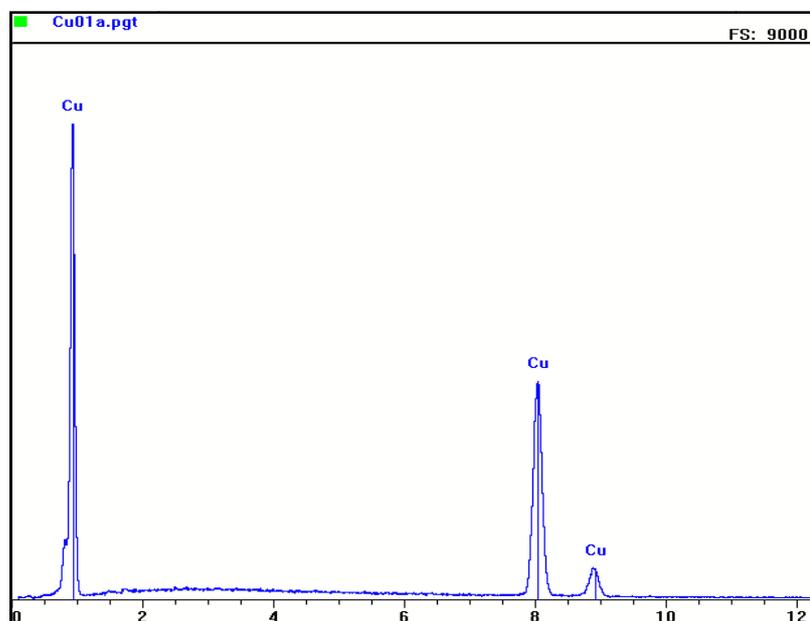


Figure IV.67 : Analyse EDX du substrat de cuivre avant polarisation.

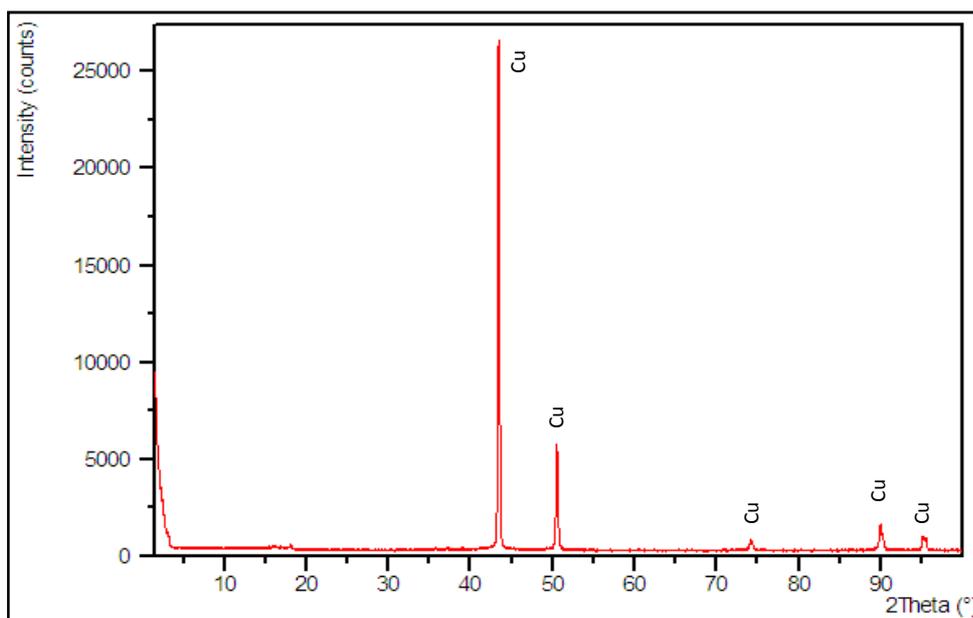


Figure IV.68 : Spectre DRX du substrat de cuivre avant polarisation.

En absence d'inhibiteur, l'application d'un potentiel de -1,4 V/ESS pendant 150 mn sur le substrat de cuivre laisse apparaître un dépôt sur la surface (Figure IV.69). Ce dépôt est formé majoritairement de cristaux cubiques de différentes tailles qui sont attribués, d'après la littérature, à la calcite. Cette dernière est associée à une autre forme cristalline du CaCO_3 , à savoir la vaterite (peu visible sur la photo MEB) présentant l'aspect de volcans aplanis. Le nombre important de ces cristaux peut signifier une germination relativement aisée. Ce résultat conforte bien l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (courant résiduel relativement faible).

L'analyse EDX réalisée sur cet échantillon a révélé la présence de pics relatifs au calcium et à l'oxygène (Figure IV.70) qui sont les principaux constituants du carbonate de calcium. Pour une identification plus précise de ces dépôts, nous avons analysé le même échantillon par diffraction aux rayons X (Figure IV.71). Toutefois, seuls les pics relatifs à la calcite ont pu être détectés. Ceci est probablement dû à la prédominance de la calcite qui croît en hauteur couvrant les cristaux de vaterite formés.

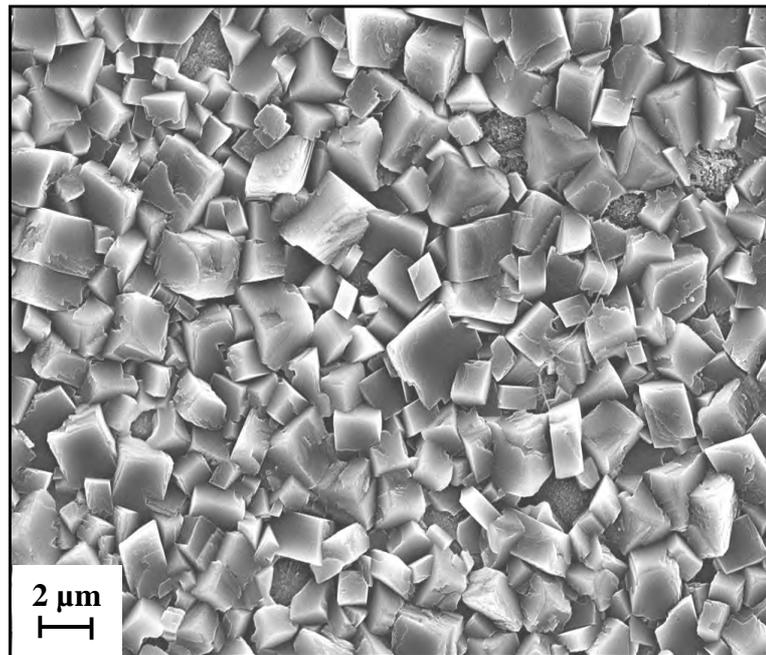


Figure IV.69 : Image MEB du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.

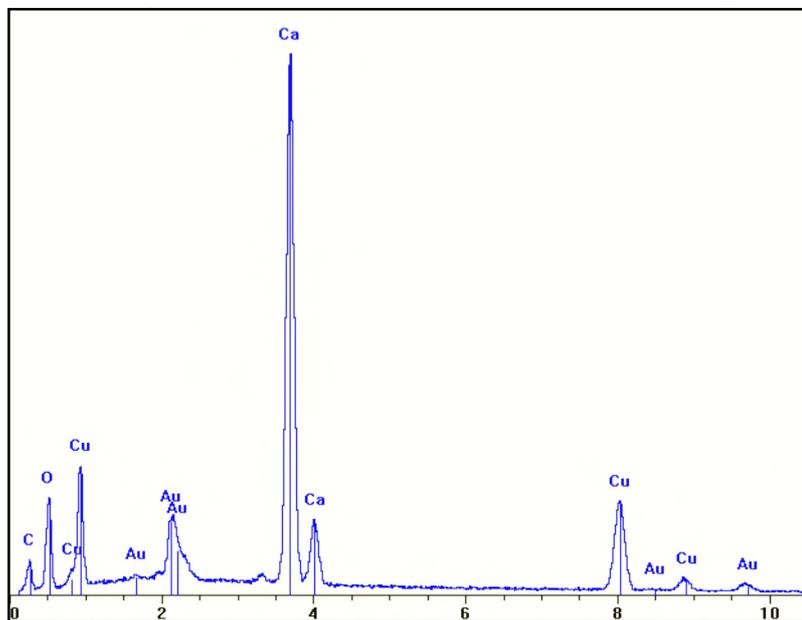


Figure IV.70 : Analyse EDX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.

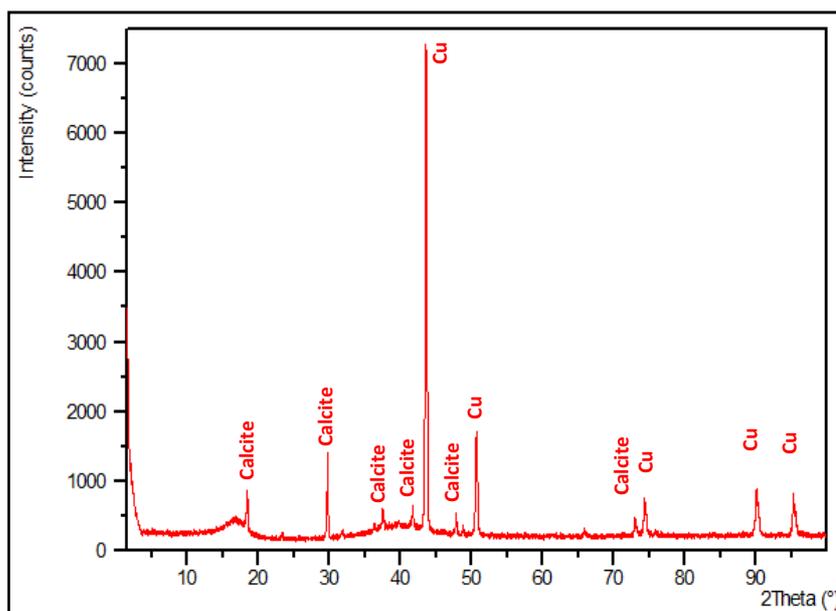


Figure IV.71 : Spectre DRX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS.

Malheureusement, nous n'avons pas pu évaluer l'effet de l'inhibiteur vert par les différentes méthodes de caractérisation de surface à cause du temps imparti à la réalisation de ce travail et aussi pour la non fonctionnalité de l'appareil MEB. Cependant, nous présentons sur la figure IV.72 une image MEB d'une surface de cuivre polarisée pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS en présence de $80 \mu\text{L.L}^{-1}$ de l'inhibiteur commercial introduit dans l'eau carboniquement pure à 30°F .

Nous observons une surface totalement exempte de cristaux de carbonate de calcium. La nucléation du carbonate de calcium est quasiment inhibée ce qui dénote de la bonne efficacité du polyphosphate testé.

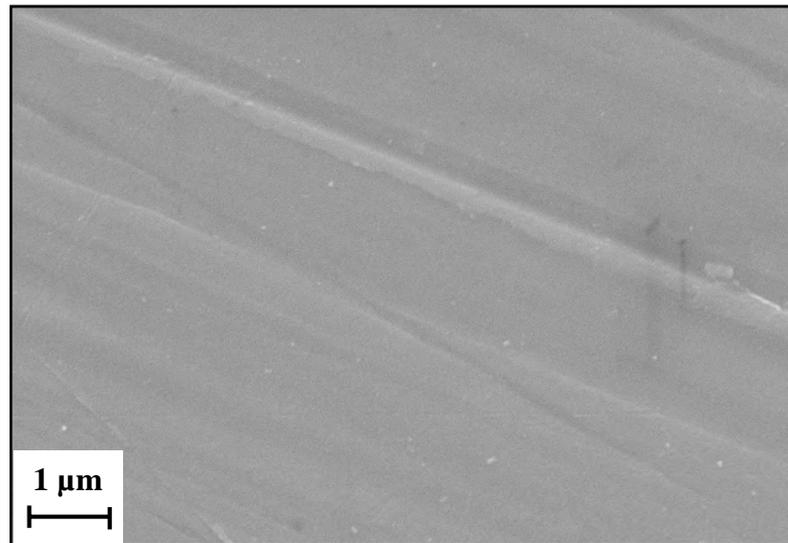


Figure IV.72 : Image MEB de la surface du cuivre polarisé pendant 150 mn au potentiel de -1,4 V/ESS dans une eau CCP à 30°F en présence de 80 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Medphos.

Conclusion

Conclusion

L'entartrage est un phénomène irréversible qui engendre des coûts importants pour l'économie nationale et mondiale et peut avoir des conséquences désastreuses surtout lorsqu'il entraîne l'arrêt de l'exploitation d'ouvrages de transport ou de distribution. Il apparaît donc essentiel de préserver au mieux les structures métalliques existantes plutôt que de subir les risques et les coûts d'une rupture. En matière de protection contre le fléau de l'entartrage, les inhibiteurs chimiques constituent un moyen simple et pratique du fait qu'ils sont introduits dans le milieu électrolytique à de très faibles quantités sans que le métal subisse de prétraitement préalable.

Le processus d'entartrage est assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court. Le grand intérêt pour ce sujet pluridisciplinaire s'explique par la complexité du système lui-même mais également par de nombreux paramètres qui l'influencent. Au regard de l'intérêt scientifique qu'il présente et de ses indéniables conséquences d'ordre pratique, nous avons abordé l'inhibition chimique de l'entartrage en testant deux substances vis-à-vis de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium dans un milieu carboniquement pure (30°F) et dans l'eau du réseau de distribution de Béjaia. Grâce à la technique électrochimique de formation de CaCO_3 , plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir : la nature du substrat, la vitesse d'agitation, la dureté de l'eau, la température et le type d'inhibiteur. Effectivement, une nouvelle substance à base d'extrait végétal a été testée et comparée à un inhibiteur commercial à base de phosphates.

Les dépôts formés par chronoampérométrie ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX et par diffraction des rayons X (DRX).

L'étude de la cinétique des dépôts formés sur les surfaces métalliques (or et cuivre) a permis de mettre en évidence l'influence de chaque paramètre susceptible d'intervenir sur le mécanisme de précipitation du tartre. A l'issue de cette étude, certaines conclusions peuvent être tirées :

Le potentiel imposé de -1,4 V/ESS semble être bien indiqué et appartient à l'intervalle de potentiel pour lequel la réduction de l'oxygène dissous est la réaction prépondérante.

Le titre hydrotimétrique (TH) est directement proportionnel à la vitesse de précipitation du tartre. Il conditionne les quantités d'ions carbonates et calcium présents en solution et de ce fait, conduit à des dépôts plus compact et une cinétique de dépôt plus rapide à dureté élevée.

Le point fort de ce mémoire a été de tester une substance végétale cultivée dans la région de Béjaïa en tant qu'inhibiteur du phénomène d'entartrage. Les résultats chronoampérométriques et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont permis de constater l'excellente efficacité inhibitrice de l'extrait végétal, à température ambiante, à des teneurs très faibles, ce qui nous permet de recommander son utilisation dans les réseaux de distribution des eaux destinées à la consommation ou les eaux d'irrigation. La concentration optimale de l'inhibiteur vert varie selon le type du substrat (or et cuivre) et le milieu d'étude (Eau CCP à 30°F et eau du réseau de Béjaïa).

La contribution majeure de ce travail a été de comparer l'efficacité déterminée de l'extrait de plante avec une substance à base de polyphosphate, considérée comme inhibiteur commercial et qui a prouvé son efficacité dans le milieu industriel. Les valeurs de densités de courant résiduelles ainsi que celles des capacités hautes fréquences enregistrées sur les deux substrats plongés dans les différents milieux rendent compte du pouvoir anti-tartre qu'exerce Medphos. Les concentrations efficaces de cet inhibiteur dépendent du substrat et du milieu mais restent, néanmoins dans le même ordre de grandeur. En comparaison des résultats trouvés sur les deux substances, nous pouvons conclure que l'extrait végétal présente un meilleur effet inhibiteur de la cinétique de précipitation du tartre quel que soit les conditions d'étude.

En perspectives d'une probable utilisation de ces inhibiteurs dans les circuits de refroidissement, nous avons étudié leur stabilité à hautes températures. En absence d'inhibiteur, la température accélère la vitesse de précipitation du carbonate de calcium ce qui engendre des dépôts compacts et bloquants. En présence de l'inhibiteur vert et commercial, les valeurs de densités de courants résiduelles et de capacités hautes fréquences diminuent, ce qui signifie que le taux de recouvrement de la surface est plus important et donc l'efficacité des deux substances est amoindrie. Il semblerait que ces inhibiteurs se décomposent à hautes températures.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1]:H. Elfil ; *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage* ; Thèse de doctorat ; INSA de Toulouse (1999).
- [2]:Z. Belarbi ; *Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé :Utilisation d'inhibiteur verts* ; Mémoire de Magister, Université de Béjaïa (2009).
- [3]:M.M.Tlili, M.Ben Amor, C.Gabrielli, S.Joiret, G.Maurin, P.Rousseau ; Study of Electrochemical deposition of CaCO_3 by In Situ Raman Spectroscopy- II. Influence of the solution composition; J. of the Electrochemical Society. 150 (2003) C485-C493.
- [4]: H.Teghidet ; *Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence des paramètres sur la cinétique de dépôt du tartre* ; Mémoire de magister, université de Béjaïa (2004).
- [5]:R. Jaouhari ; *Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux* ; Thèse de doctorat, Université de Mohamed V, Maroc (2000).
- [6]: A. Berne ; *Traitement des eaux* ; Ed.Tecnip, Paris, (1991).
- [7]:H. Roques ; *Fondement théorique du traitement chimique des eaux* ; Vol I, Techniques et Documentations- Lavoisier, Paris (1990).
- [8]: H.Roques ; *Réflexion sur le calcul des équilibres calco-carboniques* ; Tribune de l'eau ; 48 (1995) 43-50.
- [9]:R.H.Garrels, C.L.Churut ; *Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses* ; Gauthier-Villars, Paris (1967).
- [10]: E. J. Reardon, D. Langmuir; *Thermodynamic properties of the ion pairs MgCO_3° and CaCO_3° from 10 to 50°C*; American J. of Sci.; 274 (1974)599-612.
- [11]:L. N. Plummer,E.Busenberg; *The solubility of calcite, aragonite and vaterite in solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3° - CO_2 - H_2O* ; Géochim. Cosmochimica Acta ; 46 (1982) 1011-1040.

- [12]:N.Gache, J. Y.Gal ; *Mécanismes de formation du tartre: sur l'existence du complexe non chargé CaCO_3°* ; Tribune de l'eau ; 596/6 (1998).
- [13]:H.Roques ; *Sur une nouvelle méthode graphique d'étude des eaux naturelles* ; Annales des spéléologies ; 27, 1(1972)79-92.
- [14]:E. J.Reardon, R. L.Jacobson, D.Langmuir; *Dissociation constants of CaHCO_3^+ and MgHCO_3^+ ion pairs from 10 to 50°C*; EOS (Wash.D.C.), 54 (1973) 260.
- [15]: J. Thrailkill; *Carbonate deposition in Carlsbad Caverns*;J. of Geol., 79 (1971) 683.
- [16]: C.Hort ;*Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation* ; Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France (1994)
- [17]: C.Amrhein, M.F.Zahow, D.L. Suarez ;*Calcitesupersaturation in soil suspensions*;Soil Science ; 156 (1993) 163-170.
- [18]: S.Ghizellaoui, J.Lédion, A.Chibani ;*Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré* ;Desalination ; 166(2004)315-327.
- [19]: M. M. Tlili ; *Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage*. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie (2002).
- [20]: M. Ben Amor, D. Zgolli, M. M. Tlili, A. S. Manzola;*Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation*>>, Desalination 166, 79-84 (2004)
- [21]: H. Roques ;*Chemical water treatment : principles and practice*; VCH publisher, Ltd UK (1996).
- [22]: H. Elfil, H. Roques ;*Rôle of quartz microbalance in the study of calcium carbonate germination*; Entropie, N°231. (2001).
- [23]: C. Garcia ;*Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamique d'une cellule à canal* ; Thèse de Doctorat, université Paris VI (2000).

- [24] : F.Krauss, W.Schriever; die hydrate des calciumcarbonats; Z.Anorg .Allgem. Chem. 188(1930) 259-273.
- [25]: D.Kralj, L.Brevecic;*Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate*; Colloids and surface A : physicochemical engineering aspect; 96 (1995)287-293.
- [26]: J.Y.Gal, Y.Fovet, N.Gache;*Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence.Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model*;Water research; 36(2002) 755-763.
- [27]: L.Brevecic, A.E. Nielsen;*Solubility of amorphous calcium carbonate*; J.Crystal Growth; 98(1989) 504-510.
- [28]: A.Szezes, E.Chibowski, L.Holysz;*Influence of ionic surfactants on the properties of freshly precipitated calcium carbonate*; Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspect; 297 (2007) 14-18.
- [29]: A. Khalil ;*Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de d'efficacité des produits antitartre* ; Thèse de doctorat, université de Paris VI (1994)
- [30]: H.Elfil, H.Roques; *Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon*; Desalination; 137(2001)177-186.
- [31]: M.M.Tlili, M.Ben Amor, C.Gabrielli, H.Perrot, B.Tribollet; *Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃precipitation*; J.Electrochimical Society; 150(2003) 765-771.
- [32]: P.Cailleau, C.Jacquin, D.Dragone, A.Girom, H.Roques, L. Humbert ; *Influence des ions étrangers et la matière organique sur la cristallisation de carbonate de calcium* ; Revue de l'institut français du pétrole ; (1979)83-112.
- [33]: T.Chen, A.Neville, M.Yuan ; *Influence of Mg²⁺ on CaCO₃ formation-bulk précipitation and surface déposition* ; Chemical Engineering Science ; 61(2006)5318-5327.
- [34]: T.Chen, A.Neville, W. Yuan; *Assessing the effect of Mg²⁺ on CaCO₃ scale formation-bulk precipitation and surface deposition*; J.Crystal Growth; 275 (2005)1341-1347.

- [35]: C.Barchiche, C.Deslouis, D.Festy, O.Gil, P.Refait, S.Touzain, B.Tribollet; *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance technique. 3- Deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II)* ; *ElectrochimicaActa*; 48(2003) 1645-1654.
- [36]: G.Poindessous ; *Etude de la germination de la croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique-influence de la teneur en oxygène et du transport de matière* ; Thèse doctorat, université de Paris VI, France (1998).
- [37] : A.Manzola, M.BenAmor;*Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influences des compagnons de cristallisation*; *J.Phys. IV. France* 11 (2001).
- [38]: C.Barchiche, C.Deslouis, O.Gil, P.Refait, B.Tribollet; *Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature*; *ElectrochimicaActa*; 49 (2004)2833-2839.
- [39]: C.Barchiche ; *Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calco-magnésiens sur acier en eau de mer artificielle* ; Thèse de doctorat, université de la rochelle, France (2004).
- [40]: S.Ghizellaoui, M.Euvrard, J.Lédion, A.Chibani; *Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes*; *Desalination*; 206(2007)185-197.
- [41]: Y.Qingfeng; *Inhibition of CaCO_3 scaling in reverse osmosis system by zinc ion*; *Chinese Chem. Eng.*; 14(2) (2006)178-183.
- [42]: D.Lisitsin, Q.Yang, D.Hasson, R.Semiat; *Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions*; *Desalination*; 183 (2005)289-300.
- [43]: H.J. Meyer; *The influence of impurities on title growth rate of calcite*; *J.Crystal Growth*; 66(1984)639-646.
- [44]: R.E.Herzog, Q.Shi, J. N.Patil, J. L. Katz;*Magnetic water treatment: the effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth*; *Langmuir*; 5 (1989)861-867.
- [45]: M.M.Tlili, M.BenAmor, C.Gabrielli, S.Joiret, G.Maurin; *Calcium carbonates precursors during scaling*; 1st international water association conference on scaling and corrosion in water and wastewater systems; Cranfield university; 25-27 (2003)
- [46]: C.Gabrielli, G.Maurin, G.Poindessous, R.Rosset;*Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*; *J.Crystal growth*; 200(1999)236-250.

- [47]: J. S. Luo, R.U.Lee, T.Y. Chen, W.H. Hartt, S.W. Smith; *Formation of calcareous deposits under different modes of cathodic protection*; *Corrosion*, vol. 44 (1988) 887-891.
- [48]:S. L Wolfson, W.H.Hartt; *An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in seawater*; *Corrosion*, 37 (1981) 70-76.
- [49]: R.U. Lee, J.R. Ambrose; *Cathodic protection of carbon steel in natural seawater. Effect of sunlight radiation*; *Corrosion Congress paper*; n°292 (1986).
- [50]:W. H. Hartt, C.H. Culberson, S. W. Smith; *Calcareous deposits on metal surfaces in seawater*; A critical review, *Corrosion* 11 (1984) 609-680.
- [51]:H. Roques; *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*; vol I et II. Techniques et documentation. Ed, Lavoisier, Paris (1990).
- [52]:J. Finnegan, K. Fisher; *Calcareous deposits: calcium and magnesium ion concentrations*, *Corrosion*; 581(1989) 1-15
- [53]: H.J. Enjell, P. Forchhammer ; *Corrosion Science* ; 5(1965)479-488.
- [54]:C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet; *Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell*; *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 482-492.
- [55]: R. Rosset ; *Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité* ; *L'Actualité chimique*, (1992)125-148.
- [56]: F.Hui, J.Lédion; *Evaluation methods for the scaling power of water*; *J. European of water quality*; T.33, Fasc.1 (2002).
- [57]: M.M.Tlili, H.Elfil, M.BenAmor ; *L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteur par les techniques LCGE et CEG* ; *Cahier de l'association scientifique européenne pour l'eau et la santé*,6(2001)29-39.
- [58]: K.Walha ; *Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien* ; Thèse de doctorat, université de SFAX (1999).
- [59]: A. Kettab; *Les ressources en eaux en Algérie, stratégie, en jeux et vision*; *J. Desalination* ; 136 (2001)25-33.

- [60]: H. Roques ; *Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes CO₂-H₂O-carbonate*; Thèse d'état, université de Toulouse (1964).
- [61]: R. Cans ;*La bataille de l'eau*; Le module Ed (1994).
- [62]: S. Douville; *L'adoucissement électrochimique des eaux de distribution*; Thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, Paris VI (1998).
- [63]: S. Kehal; *Rétrospective et perspective du dessalement en Algérie*; *Desalination* ;136 (2001)35-42.
- [64]: R. Rosset, F. Nguyen, K. Walha, M. Ben Amor, A. Daoud; *L'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant des phosphates disodique et trisodique par chronoélectrogravimétrie sur l'eau de forage de El Hamma*; N°11, Nov. (1996).
- [65]: M. M. Tlili ; H. ElFil, M. BenAmor; *L'inhibition chimique de l'entartrage: détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les technique LCGE et CEG*; *Cahier de l'association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé* ; 6 (2001)29-39.
- [66]: B. Tremilan ; *Electrochimie analytique et réaction en solution* ; T.2, Ed. Masson, Paris (1993).
- [67]: M. M. Tlili, M. BenAmor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin , P. Rousseau;*Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy*; *J. Raman Spectrosc.*; 33(2001)10-16.
- [68]:D.Darling, R.Rakshpal; *Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors*; *Materials Performance*; (1998)42-45.
- [69]: E.Mavredaki, A.Stathoulopoulou, E.Neofotistou, K.D.Demadis; *Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: implications for green chemical technology*; *Desalination*; 210 (2007)257-265.
- [70]: L.Zhenfa, W.Yanji, G.Yuhua, Z.Lihui; *Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field*; *Front. Chem. Eng. China*; 1 (2007)261-265.

- [71]: H.Tong, M.Wento, L.Wang, P.Wan, J.Hu, L. Cao; *Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via an L-aspartic acid inducing process*; Biomaterials; 25 (2004)3923-3929.
- [72]: G.R.Compton, C.A. Brown; *The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1,2-Dicarboxylic acids*; J.Colloid and Interface Science; 170 (1995)586-590.
- [73]: B. R. Zhang, F.T. Li; *Versatile scale inhibition of polyepoxysuccinic acid*; ind. Water Treat.; 22 (2002) 21-24.
- [74]:Y.H.Sun, X. H. Zhou, L. Ma, W. L. Zhong ;*Synthesis ofpolyepoxysuccinate asgreenscaleinhibitor*, Journalof DalianRailwayInstitute;25(2004) 93–95.
- [75]: A.Martinod, M.Euvrad, A.Foissy, A. Neville; *Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors*; Desalination; 220(2008)345-352.
- [76]: A.Martinod,A. Neville,M. Euvrad,K.Sorbie;*Electrodepositionofacalcareouslayer:Effectsofgreeninhibitors*; ChemicalEngineeringScience;64(2009)2413-2421.
- [77]: D. Liu,W.Dong,F.Li,F. Hui,J.Lédion; *Comparativeperformanceofpolyepoxysuccinicacidand polyasparticacidonscaling inhibitionbystatic and rapidcontrolledprecipitationmethods*; Desalination; 304 (2012) 1-10.
- [78]: Y.H. Sun,Y.Tian,X.H. Zhou,X.M. Shan;*Study of biodegradability ofROscaleinhibitors*;JournalofDalian RailwayInstitute;27(2006) 86–88.
- [79]: N.Wada, K.Yamashita, T.Umegaki; *Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors*; J. colloid. Interface sci; 212 (1999) 357.
- [80]: N.Wada, K.Kanamura, T.Umegaki; *Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors*; J. colloid. Interface sci; 233 (2001) 65.
- [81]: H. Wang,Y. Zhou,Q.Yao,S.Ma,W.Wu,W.Sun;*Synthesisoffluorescentstaggedscaleinhibitorand evaluationofits calciumcarbonateprecipitationperformance*; Desalination; 340 (2014) 1-10.

- [82]: S.M. Kessler; *Analysis the performance of a next generation phosphate inhibitor for industrial water application*; Hydrocarbon Eng.; 8 (2003) 66-68.
- [83]: S.M. Kessler; *Phosphate inhibition efficacy for the twenty first century*; Annual Conference of National Association of Corrosion Engineerings; (2004) 4076.
- [84]: A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-el-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-el-Khalek; *Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits*; Desalination; 230 (2008) 314-328.
- [85]: A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D. E. Abd-El-Khalek; *A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution*; Desalination; 278 (2011) 337–342.
- [86]: Z. Belarbi, J. Gamby, L. Makhoulfi, B. Sotta, B. Tribollet; *Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of paronychia argentea*; Journal of crystal growth; 386 (2014) 208-214.
- [87]: T. Kumar, S. Vishwanatham, S.S. Kundu; *Alaboratory study on pteroyl-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in an aqueous solution of synthetic produced water*; Journal of Petroleum Science and Engineering; 71 (2010) 1-7.
- [88]: J. Lédion, M. Moreau; *Electrodeposition de CaCO₃ à partir d'eau douce et en eau de mer*; Matériaux et techniques, 11-12 (1978) 9-13.
- [89]: P. Leroy, W. Lin, J. Lédion, A. Khalil; *Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essai d'électrodeposition, étude comparative de plusieurs méthodes*; Aqua 42(1) (1993) 23-29.
- [90]: F. Bornhauser, E. Revault, J. Baron, J. Lédion; *Influence des Fe²⁺ sur le pouvoir entartrant de l'eau*; J. European of water quality; T. 31, Fasc.2 (2000).
- [91]: H. Teghidet; *Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation croissance de la calcite*; Thèse doctorat, Université de Béjaia (Algérie) et université de Paris VI (France) (2012) p-20.
- [92]: F. LeCras; *Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (1996)*.

- [93] : D. Qu; *Electrochim. Acta*; 49 (2004)657.
- [94]: J.M. Kim, H.T. Chung; *J. Power Sources* 115(1) (2003)125.
- [95]: M. Zidoune ; *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques*. Thèse de doctorat, université Paris VI, France (1996).
- [96]: C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy*, *Electrochimica Acta*.vol 42 (1997) 1207-1218.
- [97]: R. Ketrane ; *Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien* ; Thèse de doctorat, université de Béjaïa, Algérie (2010).
- [98]; R. Ketrane, L. Leleyter, F. Baraud, M. Jeannin, O. Gil, B. Saidani; *Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation*. *Desalination* 262 (2010)21-30.
- [99]: Z. Belarbi; *Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés* ; Thèse de doctorat, université de Béjaïa et université de Paris VI (2014).
- [100]: M.M.Reddy: *Crystallization of calcium in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions. 1. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25°C*; *J. of crystal growth* 41 (1977) 287-295.
- [101] : A. Bernard; *Cristallisation-déformation-dissolution des carbonates*; Acte du congrés, Bordeaux, 33 (1980) 17-18.
- [102] : K. Simkiss; *Phosphates as crystal poisons of calcification*; *Biol. Rev.* 39 (1964) 487-505.
- [103]: S. Belkacemi, L. Moudjeb; *Effet d'un revêtement de carbonate de calcium sur la protection du cuivre dans le milieu NaCl 3%* ; Mémoire d'ingénieur, université de Béjaïa (2009).
- [104] : EDEMIA ; analyses physico-chimiques de l'eau de distribution de Bejaïa.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité d'un nouvel inhibiteur vert sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, dans le but de remplacer les inhibiteurs chimiques classiques à base de phosphonates qui sont néfastes pour l'environnement. Pour ce faire, nous avons suivi par chronoampérométrie, l'électrodéposition de CaCO_3 sur une électrode en or et en cuivre, en absence et en présence de deux inhibiteurs (vert et commercial). L'effet de la vitesse d'agitation, de la nature de l'eau et du substrat, du titre hydrotymétrique et de la température a été testé sur ces deux tartrifuges. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour étudier le taux de recouvrement des électrodes par CaCO_3 . Les dépôts obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffractométrie des rayons X (DRX).

Une inhibition prononcée de l'entartrage est obtenue en présence de 250 ppm (eau CCP à 30°F) et 500 ppm (eau de distribution de Bejaia) d'extrait de plante en solution à 20°C. A la même température, l'inhibiteur commercial présente un bon pouvoir anti-tartre dont la concentration optimale varie en fonction la nature de l'eau et du substrat. Cependant, les deux substances testées perdent leur efficacité à hautes températures.

Mots clés: Entartrage, Carbonate de calcium, Inhibiteur vert, Inhibiteur commercial, Eau CCP, Eau de Béjaia.

SUMMARY

The objective of this work is to estimate the efficiency of a new green inhibitor on the kinetic of calcium carbonate precipitation with the aim to replace the classical chemical inhibitors based on phosphonate which are fatal for the environment. For these reasons, we followed by chronoamperometry, the electrodeposition of CaCO_3 on gold and copper surfaces, with and without the presence of two inhibitors (green and commercial). The effect of the hydrodynamics, the nature of water and substrates, the hardness and the temperature was tested on both inhibitors. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the coverage rate of the electrodes by CaCO_3 . The obtained deposits were characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and by X-rays diffraction (XRD).

A pronounced inhibition of scaling is obtained in the presence of 250 ppm (PCC water at 30°F) and 500 ppm (Distribution water of Bejaia) from extract plant in solution at 20°C. At the same temperature, the commercial inhibitor presents a good anti-scaling effect which the optimal concentration varies with the nature of water and substrate. However, both tested substances lose their efficiency at high temperatures.

Key words: Scaling, Calcium carbonate, Green inhibitor, Commercial inhibitor, PCC water, Béjaia water.