

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Étude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition par la technique du pH critique

Présenté par :

SACI Halima

OUKHEMAMOU Salma

Soutenu le 11/10/2021

Devant les membres du jury :

Mme R. AITOUT

Professeur

Présidente

Mme N. ALIOUANE

Maitre de conférences

Examinatrice

Mr R. KETRANE

Maitre de conférences

Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'Université A. MIRA de Bejaïa.

La première personne que nous tenons à remercier est notre promoteur **Monsieur KETRANE Rachid** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un vif hommage à sa haute personnalité.

Nous sommes très reconnaissants envers tout le personnel du laboratoire en particulier **Mr MAMAS** et **Mme AMRANI**, pour l'aide et les conseils.

Nous tenons à remercier la technicienne du labo qui a mis à notre disposition tous les moyens possibles.

Un grand merci pour le jury, Mme AITOUT et Mme ALIOUANE pour avoir accepté d'examiner notre travail. Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études. On tient à remercier tous les techniciens des laboratoires de Génie des Procédés de l'Université de Bejaïa. Nous remercions aussi l'ensemble des personnels du laboratoire.

Un grand merci à nos chers parents pour leur soutien inconditionnel et leurs sacrifices. Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédier ce modeste travail :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leurs tendresses, leurs soutiens et leurs prières tout au long de mes études.

A ma chère sœur **Sarah** pour son encouragement permanent et son soutien morale.

A mes chères frères **Halim** et **Yanis** ainsi sa femme **Lydia**.

A mon adorable tante **Samia**, ainsi son mari et sa fille **Mayssa**.

A mes tantes et oncles.

A mes cousines et cousins.

A ma meilleur ami **Salma** et ma copine.

A tout ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible, merci d'être toujours là pour moi.

SACI HALIMA

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé, sans eux, je n'aurai pas abouti à

ce stade d'étude ;

Mon cher frère Kamel ;

Mes sœurs : Amina et Hanane, qui étaient toujours présente à mes cotés

Celle qui a partagé ce travail avec moi dans les bons et mauvais moments : mon binôme et

amie Halima ;

Toute ma famille et mes amis ;

Toute la promotion Génie des procédés chimique 2020-2021 ;

Tous qui mon aidés de loin ou de prés sans exception.

Salma

Liste des abréviations

CCP : Calco-carbonique pur.

°C : Degré Celsius.

CA : Chronoampérométrie.

CEG : chronoélectrogravimétrie.

CFU : Unité Formant Colonie.

EDTA : éthylène diamine tétra acétique.

°F : Degré français.

LCGE : Laboratoire de chimie et de génie de l'environnement.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PVC : polychlorure de vinyle.

PCR : Précipitation contrôlée rapide.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

TH : Titre hydrométrique.

TCa : Titre hydrométrique calcique.

TMg : Titre hydrométrique magnésien.

THp : Titre hydrométrique permanent.

THt : Titre hydrométrique temporaire.

TAC : Titre alcalimétrique complet.

Indice :

c : critique.

g : germination.

Liste des figures

Figure A.I.1. Molécule d'eau et ses états.

Figure A.1.2. Matières présentes dans l'eau.

.....

Figure A.II.1. Dépôt de tartre dans une canalisation.

Figure A.II.2. Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite.

Figure A.II.3. Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de l'aragonite.

Figure A.II.4. Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vatérite.

Figure A.II.5. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH.

Figure A.II.6. Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide.

Figure A.II.7. CO₂ dans l'eau.

Figure.A.II.8. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH.

Figure.A.II.9. Représentation du système calco-carbonique.

Figure.A.II.10. Domaines thermodynamiques des entartrages.

Figure.A.II.11. Les formes de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier.

Figure.A.II.12. Équilibres calco-carboniques.

Figure A.II.13. Domaines des eaux en fonction du coefficient de sursaturation.

.....

Figure A.III.1. Courbe type de la chronoampérométrie (CA).

Figure A.III.2. Chronoélectrogravimétrie (variation de la masse CaCO₃ en fonction du temps) pour une eau naturelle (t_n: temps de nucléation, t_s: temps d'entartrage).

Figure A.III.3. Diagramme d'impédance électrochimique (RHF: résistance haute fréquence; CHF: capacité haute fréquence).

Figure A.III.4. Courbe type de la méthode de ph critique.

Figure A.III.5. Exemple de courbe de titrage expérimentale utilisant la méthode de pH critique.

.....

Figure. A.IV.1 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre électromagnétique (Cho, Fan et Choi, 1998).

Figure. A.IV.2 : Schéma de principe d'un procédé antitartre magnétique (aimant permanent) (Gabielli et al, 2001).

Figure .A.IV.3 : Hydrolyse des Polyphosphates d'après MAYET (1994).

Figure .A.IV.4 : Formules chimiques des composés phosphonés les plus usuels.

.....

Figure B.1. Le montage expérimental de la méthode de ph critique.

Figure B.2. Photo de montage expérimentale de la méthode de ph critique.

Figure B.3. Photo de montage expérimentale de la méthode de ph critique.

Figure B.4 : Dosage de la solution CCP avec de l'EDTA.

Figure B.4. L'inhibiteur chimique.

.....

Figure C.1. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et 30°C.

Figure C.2. Evolution du titre calcique d'une eau CCP à 30°f et 30°C.

Figure C.3. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

Figure C.4. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.

Figure C.5. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.

Figure C.6. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 60°C.

Figure C.7. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 70°C.

Figure C.8. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.

Figure C.9. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40°f et à différente température.

Figure C.10. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différente température.

Figure C.11. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.12. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.13. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 50°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.14. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 60°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.15. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 70°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.16. Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 30°f.

Figure C.17. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.18. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.19. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 50°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.20. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 60°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.21. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 70°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.22. Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 40°f.

Figure C.23. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.24. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.25. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 50°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.26. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 60°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.27. Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 70°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.28. Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 50°f.

Figure C.29. Changement de couleur de la solution CCP lors de l'ajout de l'inhibiteur chimique.

Liste des tableaux

Tableau A. I.1. Principales utilisations industrielles de l'eau et sources d'eau possibles.

Tableau A.I.2. Les principaux éléments présents dans l'eau.

Tableau A.I.3. Classement des eaux selon le TH.

Tableau A.I.4. Normes microbiologiques relatives aux paramètres étudiés.

.....

Tableau A.II.1. Les principales propriétés du carbonate de calcium.

Tableau A.II.2. Solubilité de différentes formes de carbonate de calcium à deux températures différentes dans une eau pure.

Tableau A.II.3 : Paramètres a, b, c.

.....

Tableau A.IV.1. Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs.

.....

Tableaux C.1. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Tableaux C.2. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures.

Tableaux C.3. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 40°f et à différentes températures.

Tableaux C.4. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 50°f et à différentes températures.

Tableaux C.5 : Les différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet de l'inhibiteur sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
Partie A : Rappels théoriques et analyse bibliographique	
CHAPITRE A.I : Généralités sur les eaux	
A.I.1. Définition de l'eau	3
A.I.2. Origine de l'eau	3
A.I.3. Types d'eau.....	4
A.I.4. Composition de l'eau	6
A.I.5. Critère de potabilité de l'eau	7
A.I.5.1. Propriétés physico-chimique.....	7
A.I.5.2. Paramètres organoleptiques	10
A.I.5.3. Paramètres microbiologiques	11
A.I.5.4. Paramètres liés aux substances indésirables ou toxiques.....	11
A.I.6. L'eau potable et ses normes	12
CHAPITRE A.II : Entartrage et précipitation de carbonate de calcium	
A.II.1. Généralités sur l'entartrage	14
A.II.1.2. Cause d'entartrage.....	14
A.II.1.2.1. Causes d'ordre thermodynamique	14
A.II.1.2.2. Causes d'ordre cinétique	15
A.II.1.3. Conséquence d'entartrage.....	15
A.II.1.4. Carbonate de calcium	16
A.II.1.4.1. Cristallographie du carbonate de calcium.....	17
A.II.1.4.1.1. Formes anhydres	17
A.II.1.4.1.1.1. Le calcite.....	17
A.II.1.4.1.1.2. L'aragonite.....	17
A.II.1.4.1.1.3. Le vatérite	18
A.II.1.4.2.2. Formes hydratés	18
A.II.1.4.3. Solubilité de carbonate de calcium	19

A.II.1.5. Paramètres influençant l'entartrage	20
A.II.2. Aspects thermodynamique de la précipitation de CaCO_3	22
A.II.2.1. Solubilités de gaz carbonique dans l'eau	22
A.II.2.1.1. Dissociation de l'acide carbonique et l'eau	25
A.II.2.1.2. Equilibre calcocarbonique	27
A.II.2.2. Diagramme de Legrand et Poirier	30
A.II.2.3. Cinétique de la formation de la précipitation de CaCO_3	34
A.II.2.3.1. La germination	35
A.II.2.3.1.1. La germination homogène	35
A.II.2.3.1.2. La germination hétérogène	36
A.II.2.3.2. La croissance cristalline	36

CHAPITRE A.III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant.

A.III.1. Méthodes électrochimiques	38
A.III.1.1. Chronoampérométrie (CA)	38
A.III.1.2. Chronoélectrogravimétrie (CEG)	40
A.III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41
A.III.1.4. Voltampérométrie	42
A.III.2. Méthode non électrochimique	42
A.III.2.1. Méthode du ph critique	42
A.III.2.2. Méthode de dégazage contrôlé LCGE	44
A.III.2.3. Méthode à évaporation	44
A.III.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)	45
A.III.2.5. Méthode de la double décomposition	45
A.III.2.6. Méthode d'entartrage sur polymère	45
A.III.7. Méthode de tubes en continu	45
A.III.3. Méthode thermique	46

CHAPITRE A.IV : L'inhibition de l'entartrage

A.IV.1. Traitements antitartre	47
A.IV.1.1. Les traitements physiques	47
A.IV.1.1.1. Le traitement qui agit par microélectrolyse	47
A.IV.1.1.2. Le traitement électromagnétique et magnétique	47
A.IV.1.1.3. Ultrasoniques	49
A.IV.1.2. Les traitements chimique	49
A.IV.1.2.1. Décarbonatation chimique	49
A.IV.1.2.2. Vaccination acide	50
A.IV.1.2.3. Séquestration	50
A.IV.1.2.4. Adoucissement	51
A.IV.1.2.5. Utilisation de polymères à visée antitartre	51
A.IV.2. Les inhibiteurs d'entartrage	51
A.IV.2.1. Inhibition de la germination	52
A.IV.2.2. Inhibition de la croissance	52
A.IV.3. Classification des différentes familles de tartrifuges	52
A.IV.3.1. Les phosphates inorganiques	53
A.IV.3.2. Les phosphates organiques.....	56
A.IV.3.3. Les polycarboxylates (PCA)	57
A.IV.3.4. Inhibiteurs verts	57
A.IV.4. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs	58

Partie B : Mise en œuvre expérimentale

B.1. Les paramètres opératoires de la méthode de ph critique	59
B.2. Dispositif expérimentale	59
B.2.1. pH-mètre avec sonde de température	60
B.2.2. Bain-marie	60
B.2.3. Seringue	61
B.2.4. Micropipette	61
B.3. Préparation des solutions	61
B.3.1. Préparation de la solution de NaOH à 0,01M	61

B.3.2. Préparation de la solution calo-carbonique pur (CCP)	61
B.3.3. Solution de l'EDTA à 0,001M	61
B.3.4. Indicateur coloré (Net)	61
B.3.5. Solution tampon pH 10	61
B.3. Procédures expérimentales	62
B.4. Présentation de l'inhibiteur	63

Partie C : Résultats et discussion

C.I. Etude de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de pH critique	64
C.I.1. Etude préliminaire	64
C.I.2. Effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO₃	66
C.I.2.1. Effet de la dureté à 30°C	66
C.I.2.2. Effet de la dureté à 40°C	67
C.I.2.3. Effet de la dureté à 50°C	68
C.I.2.4. Effet de la dureté à 60°C	68
C.I.2.5. Effet de la dureté à 70°C	69
C.I.3. Etude de l'effet de la température de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO₃ à dureté constante	69
C.I.3.1. Effet de la température à 30°f	70
C.I.3.2. Effet de la température à 40°f	70
C.I.3.3. Effet de la température à 50°f	71
C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage et l'optimisation de volume en inhibiteurs	72
C.II.1. Etude préliminaire	72
C.II.2. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	72
C.II.3. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures	75
C.II.4. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	76

C.II.5. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 40°f et à différentes températures.....	79
C.II.6. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	80
C.II.7. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 50°f et à différentes températures.....	83

Introduction

Introduction

Les ressources en eau disponibles en Algérie sont évaluées à 190300 millions de m³ /an, dont 73% environ du total des ressources disponibles en eau sont souterraines, soit l'équivalent de 500 millions de m³ se trouvent dans les nappes profondes du sud algérien.

Pour couvrir les besoins croissante de l'eau dus à l'accroissement démographique l'Algérie a investi des milliards de dollars dans la construction de barrages, d'installations de dessalement d'eau de mer, installations de pompage des nappes souterraines, mais malheureusement à cause de la qualité de ces plusieurs problèmes sont engendrés tel que : la corrosion, le colmatage et l'entartrage.

La formation de dépôts de tartre, constitué essentiellement de carbonate de calcium, est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution. Pour prévenir ou lutter contre ce problème plusieurs études ont été menées sur le système calco-carbonique CaCO₃, CO₂, H₂O. L'étude de ce système triphasique devient de plus en plus 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 [1].

Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, soit sur les conséquences de l'entartrage. L'un des moyens chimiques de prévenir l'entartrage consiste à ajouter des substances chimiques à très faibles teneurs dans l'eau à traiter ; ce sont les inhibiteurs d'entartrage qui agissent souvent par « effet de seuil ». Ils s'adsorbent soit à la surface du substrat empêchant la germination de carbonate de calcium, soit à la surface des premiers germes formés en inhibant leur croissance. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles de l'ordre mg/L (ppm). Les inhibiteurs les plus utilisés sont les phosphates inorganiques, les phosphates organiques, les polycarboxylates et les inhibiteurs verts. [2].

La précipitation du tartre est un phénomène qui est très long dans le temps pour cela plusieurs technique d'entartrage accéléré ont été mise en œuvre, on distingue principalement les méthodes d'entartrage thermique chimique et électrochimique.

Dans le présent travail on s'intéresse principalement à la technique de précipitation par pH critique développé par Feitler en 1972.

L'étude cinétique a pour objectif de mettre en évidence l'influence de la dureté et de la température de l'eau CCP sur la précipitation du carbonate de calcium.

Par ailleurs l'inhibition du tartre a été testée par l'ajout d'un inhibiteur chimique à faible teneur.

Le présent mémoire est subdivisé en trois parties :

-La partie A composée de 4 chapitre est dédiée à la revue et à la synthèse bibliographique :

- ✓ Chapitre A.I : Généralité sur les eaux ;
- ✓ Chapitre A.II : Entartrage et précipitation de carbonate de calcium ;
- ✓ Chapitre A.III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- ✓ Chapitre A.IV : L'inhibition de l'entartrage.

-La partie B traite la technique expérimentale utilisée et la description de montage réalisé afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode du pH critique.

Enfin, dans la dernière partie de ce mémoire, sont présentés et englobés l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

-Enfin, le mémoire ce termine par une conclusion.

Partie A :
Rappels théoriques et
analyse bibliographique

Chapitre A.I : Généralités sur l'eau

A.I.1. Définition de l'eau

L'eau est un composé chimique simple, liquide à température et pression ambiantes. L'eau est gazeuse au-dessus de 100°C (212°F) et solide en dessous de 0°C (32°F), sa formule chimique est H₂O, c'est-à-dire que chaque molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. C'est notamment un solvant efficace pour la plupart des corps solides trouvés sur terre, l'eau est quelque fois désigné sous le nom de « solvant universel » [3].

Il a une capacité thermique qui en fait le fluide idéal de chauffage et de refroidissement car à chaque variation de température l'eau cède ou absorbe de l'énergie thermique en quantité supérieure à la plupart des autres éléments.

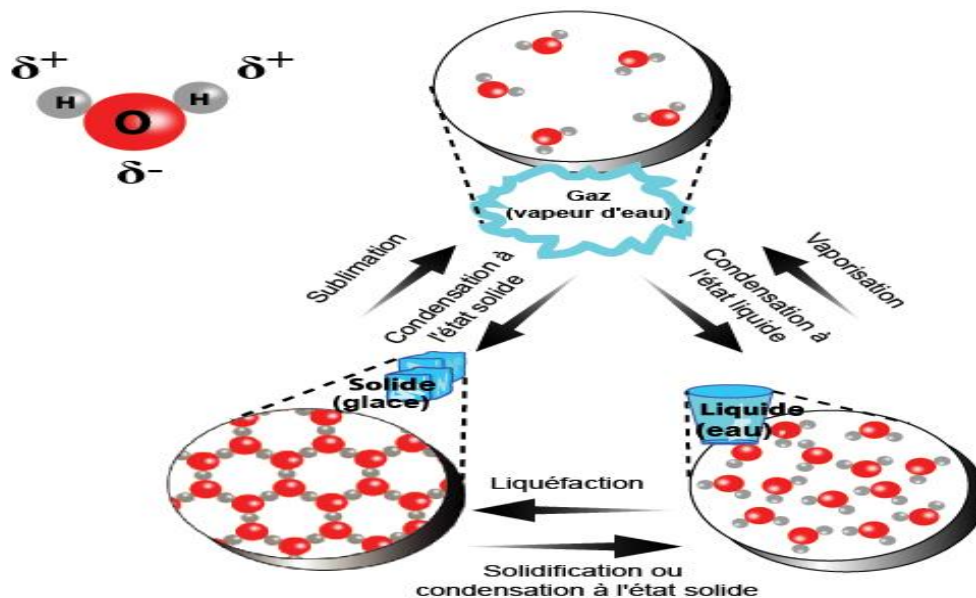


Figure A.I.1. Molécule d'eau et ses états [4].

A.I.2. Origine de l'eau [5]

L'eau est formée par la condensation de la vapeur d'eau générée à la surface de la mer. La vapeur d'eau est emportée par le vent puis retombe sous forme de brouillard, pluie, neige ou givre. Une partie glisse à la surface, elle représente les eaux de surface : vallées fluviales, lacs, océans et eaux océaniques.

Mais la plus grande portion s'infiltre à l'intérieur de la terre, jusqu'à ce qu'elle se trouve arrêtée par une couche géologique imperméable et contribue à l'alimentation des nappes et des sources, cette portion représente les eaux souterraines.

A.I.3. Types d'eaux

A l'échelle du globe terrestre, nous distinguons plusieurs sources d'eau nous citons :

A.I.3.1. Eaux naturelles [6]

Les réserves disponibles d'eaux naturelles sont composées des eaux souterraines (Infiltration, nappes), des eaux de surface stagnantes (lacs, retenues de barrage) ou en écoulement (rivières, fleuves) et des eaux de mer.

- **Eaux souterraines [6]**

L'eau souterraine est l'eau qui imprègne toute la couche géologique considérée (sable, couche alluviale et autre sol poreux) ou n'existe que dans les fissures ou fissures des roches denses, elles sont plus stables et ont une meilleure qualité d'eau. Ils ont une température constante, une faible turbidité et des concentrations élevées de fer et de manganèse, et une dureté généralement élevée, en particulier une faible concentration bactérienne. La nature du sol sur lequel ces eaux se trouvent est le facteur déterminant de leur composition chimique, mais elles sont aussi appelées eaux propres car elles répondent « en général » aux normes d'eau potable.

- **Eaux de surface [7]**

Ce type des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages,...). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants. Ces eaux sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés dedans et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur. C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

- **Eaux de mer et des océans**

Les océans et les mers sont d'immenses réservoirs, ils représentent près de 97,4% de l'eau existante sur notre planète, et le reste est la part des eaux souterraines et des eaux de surface, l'eau de mer se caractérise par sa forte teneur en sel et est aussi appelée eaux saumâtres, ce qui rend son utilisation difficile, notamment en raison de ses coûts de traitement très élevés [7].

A.I.3.2. Eau de consommation

Ce sont les eaux destinées à la consommation domestique, avec le développement de la population et l'amélioration des conditions de vie de la population, elles ont connu une croissance fulgurante.

La consommation domestique en eau varie de quelques litres par jour dans les pays sans adduction publique et à faible confort ménager jusqu'à plusieurs centaines de litres dans les pays très développés. Même si ce n'est qu'une petite quantité qui va être bu, jamais ces eaux ne sont distribuées qu'après traitement, trois facteurs déterminent le choix d'un traitement [7]:

- ✓ **La quantité** : La source doit couvrir la demande, en toute circonstance.
- ✓ **La qualité** : La qualité de l'eau brute dont on dispose doit être compatible avec la législation en vigueur.
- ✓ **L'économie** : Le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé de traitement relatif à chacune des ressources disponibles est déterminant lors de la prise d'une décision. Il faut signaler que les établissements distributeurs des eaux de consommation sont responsables de la conformité de ces eaux aux normes jusqu'à leurs arrivées au consommateur.

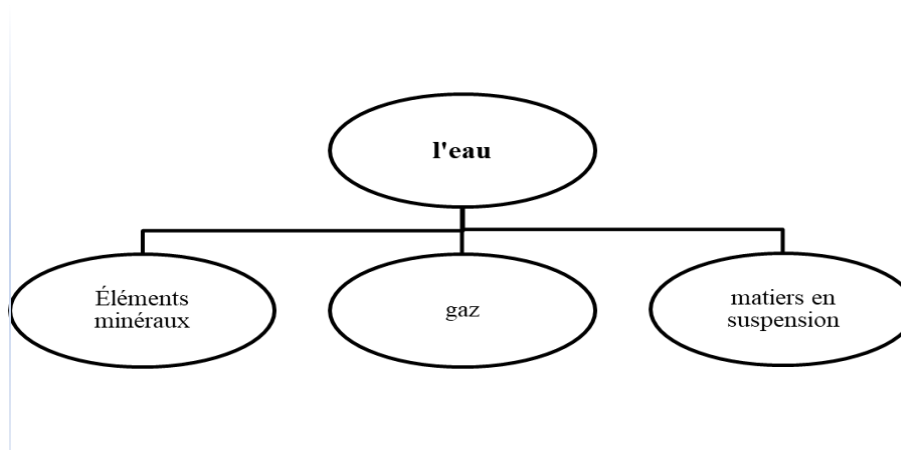
A.I.3.3. Eaux industrielles [7]

La qualité et la quantité des eaux utilisées dans l'industrie sont très variables, elles dépendent du type de l'entreprise productrice et de sa taille (voir tableau A.I.1). Une eau qui va entrer dans un cycle de refroidissement d'une chaudière est moins exigeante que l'eau utilisée dans l'industrie électronique.

Tableau A.I.1. Principales utilisations industrielles de l'eau et sources d'eau possibles [7].

L'eau industrielle	Utilisation	Source d'eau acceptable (souvent après un traitement adéquat)
Eau de fabrication noble	<ul style="list-style-type: none"> - Agroalimentaire - Pharmacie - Papiers blancs - Textiles - Teintureries - Chimie 	<ul style="list-style-type: none"> - Eau potable - Eaux de forage - Eaux de surface peu polluée
Eau déminéralisée	<ul style="list-style-type: none"> - Pharmacie - Chaudières - Préparation des bains divers - Eau ultra pure - Dessalement par osmose inverse 	<ul style="list-style-type: none"> - Eaux de forage - Eaux de surface peu polluées
Eau de refroidissement en circuit ouvert	<ul style="list-style-type: none"> - Réfrigération atmosphérique 	<ul style="list-style-type: none"> - Eaux de surface pauvre en Cl⁻ - Effluent après Traitement tertiaire
Eau de lavage de gaz	<ul style="list-style-type: none"> - Lavage gaz Métallurgique et Incinération 	<ul style="list-style-type: none"> - Eaux de surface tamisées et pré-décantées

A .I.4. Composition de l'eau

**Figure A.1.2.** Matières présentes dans l'eau.

- **Éléments minéraux**

Elles sont composées de plusieurs éléments chimiques, anions et cations qui sont décrit sur le tableau suivant :

Tableau A.I.2. Les principaux éléments présents dans l'eau [6].

Cations	Anions
Calcium Ca^{2+}	Sulfates SO_4^-
Magnésium Mg^{2+}	Nitrates NO_3^-
Sodium Na^+	Nitrites NO_2^-
Potassium K^+	Chlorures Cl^-
Ammonium NH_4^+	Carbonate CO_3^{2-}

- **Matières en suspension [8]**

Les Systèmes colloïdaux sont définis comme étant des dispersions dont les particules possèdent des dimensions moyennes comprises entre 0,001 et 1 μm et des vitesses de sédimentation si faibles que leur chute est rendue impossible par l'agitation thermique du milieu.

Ces produits peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles, ...) ou organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques ou fulviques par exemple). A ces composés s'ajoutent les microorganismes tel que: les virus. Ces substances sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur.

- **Gaz dissous dans l'eau [9]**

Les principaux gaz rencontrés dans l'eau sont l'azote N_2 , l'oxygène O_2 , le gaz carbonique CO_2 , Ils sont présents dans l'eau sous deux formes Libre en tant que gaz dans l'eau, dissoute dans ce dernier cas, leur solubilité va être en fonction de la température et de la pression du milieu. La solubilité augmente avec la pression et diminue avec la température.

A.1 .5. Critères de potabilité d'eau :

A.I .5.1. Propriétés physico-chimiques :

- **Dureté ou titre hydrométrique (TH)**

La dureté totale ou titre hydrotimétrique (TH) correspond aux sels de calcium et de magnésium dissous dans l'eau, sous forme de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'unité de mesure du(TH) est le degré français °f : 1°f = 4 mg/l de calcium ou 2,4 mg/l de magnésium ou encore 10 mg/l de CaCO_3 (carbonate de calcium qui composent majoritairement les dépôts de tartres).

La dureté totale a été déterminée par complexométrie, en utilisant l'EDTA magnésien comme réactif et le noir Eriochrome comme indicateur coloré. Ce dosage représente la mesure de la dureté de l'eau (TH) en degré français [10], avec $TH (^{\circ}f) = 5 * ([Ca^{2+}] (\text{még.l}^{-1}) + [Mg^{2+}] (\text{még.l}^{-1}))$; et par conséquent : $[Mg^{2+}] = TH - [Ca^{2+}]$.

Cinq titres hydrotimétriques différents peuvent être définis :

- ✓ **Titre hydrotimétrique total (TH)** : correspond à la totalité des ions calcium et magnésium présentes dans l'eau (qui s'accorde pratiquement à $10^4 \{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]\}$).
- ✓ **Titre hydrotimétrique calcique (Tca)** : correspond à la teneur globale en sels de calcium, $T_{Ca} = 10^4 [Ca^{2+}]$ en mol/L.
- ✓ **Titre hydrotimétrique magnésien (Tmg)** : correspond à la teneur globale en sels de magnésium, $T_{Mg} = 10^4 [Mg^{2+}]$ en mol/L.
- ✓ **Titre hydrotimétrique permanent (non carbonaté) (TH_p)** : il correspond au sulfate et au chlorure de calcium stables ; il est égal à la différence entre le TH et le TAC.
- ✓ **Titre hydrotimétrique temporaire (carbonaté) (TH_t)** : il correspond aux carbonates et bicarbonates de calcium susceptibles de précipiter par ébullition ; il est égal au TAC si le TH est supérieur au TAC (cas le plus courant) ou au TH si le TAC est supérieur au TH.

Tableau A.I.3. Classement des eaux selon le TH [11].

Eau douce	Eau moyennement Dure	Eau dure	Eau très dure
TH < 10°f	10°f < TH < 25°f	25°f < TH < 35°f	TH > 35°f

- **Alcalinité [12]**

L'alcalinité d'une eau naturelle correspond à sa capacité à réagir avec les ions hydrogènes (H^+) qui due à la présence des ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-), carbonate (CO_3^{2-}) et hydroxyde (OH^-). Les borates, les silicates, les phosphates et certaines formes de matière organique contribuent légèrement à son alcalinité.

La norme ISO 9963 définit différents types d'alcalinité :

- ✓ **Titre alcalimétrique complet (TAC)** : Correspond à l'alcalinité totale au pH de 4,5, ce qui revient à déterminer les ions HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- .

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

- ✓ **Titre alcalimétrique simple (TA) (alcalinité composite)** : Elle correspond à l'alcalinité entraînée par les ions OH^- et à la moitié des ions CO_3^{2-} . Cette alcalinité est nulle pour une eau dont le pH est inférieur ou égale à 8,3.

$$\text{TA} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

- **pH**

Il indique la concentration d'ions d'hydrogène (H^+) présents dans l'eau, c'est à dire si une eau est plutôt acide ou plutôt basique (ou alcaline). Le pH est une valeur abstraite. C'est une échelle logarithmique qui varie de 0 à 14 et qui traduit l'acidité ou l'alcalinité d'une solution, la neutralité étant à $\text{pH} = 7$.

- **Salinité [13]**

Par définition la salinité est la somme des cations et des anions présents exprimée en mg. L^{-1} , les principaux sels responsables de la salinité de l'eau sont les sels de calcium (Ca^{2+}), de magnésium (Mg^{2+}), de sodium (Na^+), les chlorures (Cl^-) les sulfates (SO_4^{2-}) et les bicarbonates (HCO_3^-). Une valeur élevée de la salinité signifie une grande quantité d'ions en solution, ce qui rend plus difficile l'absorption de l'eau et des éléments minéraux par la plante. Une salinité trop élevée peut causer des brûlures racinaires.

La salinité peut se mesurer de deux façons, soit par les matières dissoutes totales (MDT) exprimé en mg/L ou, plus couramment, par la conductivité électrique. La conductivité électrique est exprimée en millisiemens/centimètre (mS/cm).

- **Température [9]**

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle sur la conductivité électrique, c'est-à-dire dans la solubilité des sels et surtout des gaz et dans la dissociation des sels dissous, et pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels après la détermination du pH.

- **Conductivité**

Elle quantifie la concentration globale en ions dissous. Plus la minéralisation de l'eau est élevée, plus la concentration en ions dissous est élevée et plus la conductivité électrique est grande [14].

Cette conductivité électrique son unité de mesure est en microSiemens/cm mais est généralement exprimée par son inverse qui est la résistivité électrique exprimée en Ohm.cm .

A.I.5.2. Paramètres organoleptiques

- **Turbidité**

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale [15].

La mesure de la turbidité est très utile pour le contrôle d'un traitement mais ne donne pas d'indications sur les particules en suspension qui l'occasionne.

- **Couleur [16]**

La couleur de l'eau potable est due à l'absorption de certaines longueurs d'onde des radiations de lumière normale «blanche» par des substances dissoutes ou dispersées à l'état colloïdal, à la fluorescence, dans la région des longueurs d'onde visibles, des substances qui absorbent la lumière «blanche» ou ultra-violette, à la présence de matières solides colorées en suspension et enfin à la dispersion préférentielle des radiations d'ondes courtes par les petites particules en suspension.

La couleur mesurée dans de l'eau contenant des matières en suspension est dite «couleur apparente»; la «couleur vraie» correspond à la mesure effectuée sur des échantillons d'eau débarrassés par centrifugation des particules en suspension. En général, la couleur vraie d'un échantillon d'eau est sensiblement moins intense que sa couleur apparente.

La couleur d'un échantillon d'eau se mesure par comparaison visuelle avec une série de solutions étalons contenant des quantités connues de chloroplatinate de potassium et de chlorure de cobalt (II).

- **Goût et odeur [17]**

Les eaux de consommation doivent posséder un goût et une odeur « non désagréable ». La plupart des eaux, qu'elles soient ou non traitées, dégagent une odeur plus ou moins perceptible et ont une certaine saveur. Ces deux propriétés, purement organoleptiques, sont extrêmement subjectives et il n'existe aucun appareil pour les mesurer. Selon les physiologistes, il n'existe que quatre saveurs fondamentales : salée, sucrée, aigre et amère. Les odeurs sont causées par la présence dans l'eau de substances relativement volatiles. Ces substances peuvent être inorganiques comme le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de soufre SO_2 ou le sulfure d'hydrogène H_2S ; ou organiques comme les esters, les alcools, les nitrites, les dérivés aromatiques et des composés plus ou moins bien identifiés résultant de la

décomposition de matières animales ou végétales (comme les algues) ou encore dus à la pollution.

A.I.5.3. Paramètres microbiologiques [18]

C'est le paramètre le plus important de la qualité de l'eau potable. Elle se mesure par la présence d'organismes indicateurs de pollution : les Germes totaux et les Coliformes qui vivent normalement dans les intestins humains et animaux. Les bactéries indicatrices de contamination fécale sont les Coliformes connus sous le nom d'*Escherichia coli* (E.coli), les Streptocoques fécaux et les *Clostridium sulfito-réducteurs*. Elles se multiplient très facilement et sont utilisées généralement comme germes tests de contamination fécale.

Pour les paramètres microbiologiques sur lesquels portent la présente étude, les normes de admises à l'échelle internationale sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau A.I.4. Normes microbiologiques relatives aux paramètres étudiés [19].

Paramètres	Valeurs paramétriques		Unité
	Normes OMS	Directive 98/CE du conseil du 3 novembre 1998 de l'UE	
Coliformes fécaux	0	0	CFU/100ml
Coliformes totaux	0	0	CFU/100ml
<i>Escherichia coli</i>	0	0	CFU/100ml
Numération de Germes			CFU/100ml

A.I.5.4. Paramètres indésirables ou toxiques

- **Fer et manganèse [20]**

Ces deux éléments se retrouvent dans la plupart des eaux et sont généralement liés, ils peuvent entraîner des conséquences similaires : formation de dépôts, goût désagréable et prolifération bactérienne. Bien que nécessaires à l'alimentation humaine, le fer et le manganèse ne doivent pas dépasser certaines teneurs.

- **Métaux lourds**

Certains éléments existent rarement dans l'eau à l'état naturel, mais sont apportés par diverses émissions. Les doses dangereuses sont difficiles à fixer, car la toxicité de ces éléments est principalement cumulative. Comprend principalement : l'argent, le cadmium, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le zinc... etc.

A.I.6. Eau potable et ses normes

- **Eau potable [21]**

L'eau potable c'est l'eau non contaminée, l'eau qui donne confiance, l'eau qui permet d'éviter les maladies. L'eau potable est l'eau qui ne fait pas courir de risque important pour la santé», définition donnée par Gérard Payen (Conseiller pour l'Eau du Secrétaire général des Nations Unies et Président d'Aqua Fed, la fédération internationale des opérateurs privés de services d'eau).

Pour pouvoir être consommée en toute sécurité, l'eau doit répondre à des critères de potabilités très strictes dictées par le Ministère de la Santé et le Conseil Supérieur du secteur d'Hygiène Publique. Ces normes varient en fonction de la législation en vigueur et selon qu'il s'agit d'une eau destinée à la consommation humaine ou d'une eau industrielle.

A ce jour, il existe 63 critères de potabilité de l'eau, que l'on peut regrouper en 5 grands paramètres [22]:

- **Paramètres physico-chimiques** : ils correspondent aux caractéristiques de l'eau tels que le pH, la température, la conductivité ou la dureté de l'eau et délimitent les quantités maximales à ne pas dépasser pour certains composants comme par exemple :
 - ✓ La teneur en sulfate doit être inférieure à 250 mg/l
 - ✓ La teneur en chlorures doit être inférieure à 200 mg/l
 - ✓ La teneur en potassium doit être inférieure à 12 mg/l
 - ✓ Le pH de l'eau doit être compris entre 6,5 et 9
 - ✓ Le TH soit la dureté de l'eau, qui correspond à la mesure de la teneur d'une eau en ions calcium et magnésium, doit être supérieur à 15 degrés français. Autrement dit, une eau ne doit pas posséder moins de 60 mg/l de calcium ou 36 mg/l de magnésium, sinon elle sera jugée trop douce : pour ne pas corroder

les canalisations, elle devra faire l'objet de minéralisation et/ou de neutralisation pour retrouver un équilibre calco-carbonique.

- **Paramètres organoleptiques** : ils concernent la couleur, le goût et l'odeur de l'eau. L'eau doit être agréable à boire, claire et sans odeur.
- **Paramètres microbiologiques** : ils permettent de contrôler que l'eau ne contient aucun germe pathogène, comme les virus, les bactéries ou les parasites, pouvant provoquer des maladies, voire d'épidémies.
- **Paramètres liés aux substances indésirables** : ils concernent les substances telles que les nitrates, les nitrites et les pesticides.
 - ✓ La teneur en nitrates ne doit pas dépasser 50 mg/l
 - ✓ La teneur en fluor doit être inférieure à 1,5 mg/l
- **Paramètres liés aux substances toxiques** : les micropolluants tels que l'arsenic, le cyanure, le chrome, le nickel, le sélénium ainsi que certains hydrocarbures sont soumis à des normes très sévères à cause de leur toxicité. Leur teneur tolérée est de l'ordre du millionième du gramme.

N.B : les normes de potabilités algériennes sont représentées dans (l'annexe A.I.1). [23]

Chapitre A.II : Entartrage et carbonate de calcium

A.II.1. Généralités sur l'entartrage

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est à dire susceptible d'entraîner la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles, le composé susceptible de précipiter en premier est le carbonate de calcium [24].

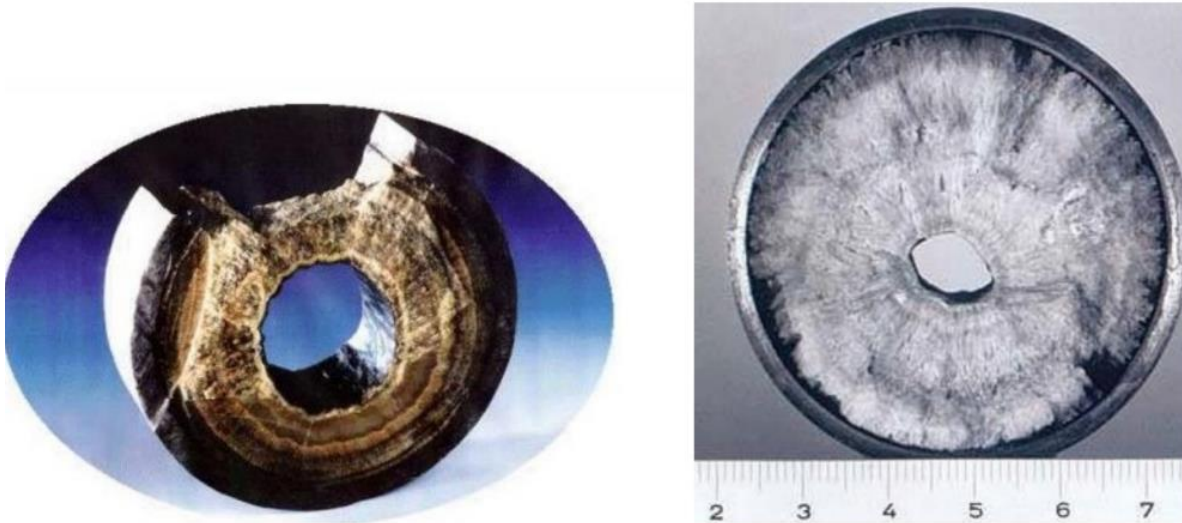


Figure A.II.1. Dépôt de tartre de carbonate de calcium dans une canalisation [25].

A.II.1.2. Causes d'entartrage [26]

Pour qu'il y ait dépôt entartrant, deux conditions doivent être réunies :

-Il faut que la limite de solubilité soit dépassée, c'est-à-dire qu'il y ait sursaturation, c'est l'aspect thermodynamique.

-Il faut ensuite que la vitesse de dépôt soit suffisamment rapide, c'est l'aspect cinétique.

A.II.1.2.1. Causes d'ordre thermodynamique [26]

- Changement des conditions physiques (Température, pression, pH, ...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinaut.
- L'échange du CO_2 entre les deux phases liquide/gaz.

A.II.1.2.2. Causes d'ordre cinétique [26]

Les deux processus cinétique sont la germination et la croissance cristalline. Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont :

- La nature du matériau qui est considéré comme le récipient ou a lieu le dépôt.
- L'état de surface, les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance.
- La mouillabilité de la surface. En effet, plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement.

A.II.1.3. Conséquence d'entartrage [27]

Les conséquences d'un entartrage sont :

- Hydrauliques ;
- Bactériologiques ;
- Technologiques ;
- Energétiques et thermique.

A.II.1.3.1. Conséquences hydrauliques [27]

L'accumulation d'une épaisseur de tartre dans les équipements conduit à une diminution des sections de passage. Cela occasionnera une augmentation de la résistance hydraulique des réseaux ce qui conduira dans tous les cas à une augmentation de la dépense énergétique des pompes dans le cas des réseaux fermée ou sur pressés.

A.II.1.3.2. Conséquences bactériologiques [27]

Il a été montré que les réservoirs ; les réseaux et les points de puisage des réseaux d'eau chaude pouvaient, s'ils étaient entartrés. En particulier les pommes de douche entartrées ont une section de passage plus faible ; l'eau a pour le même débit une vitesse de sortie plus élevée : la production d'aérosols est augmentée et donc le risque d'inhalation est augmenté. Ceci conduit à des opérations régulières de détartrage nécessaires avant toute désinfection.

A.II.1.3.3. Conséquences technologiques [27]

On peut citer l'alourdissement des structures porteuses des tours de refroidissement, réservoirs,... mais aussi l'alourdissement des équipements internes qui rendent plus difficile leur manutention : les épaisseurs de tartre peuvent même amener à ne plus pouvoir sortir les épingles de réchauffage de ballons de production d'eau chaude.

L'entartrage peut aussi avoir pour conséquences :

- Le blocage des organes de manœuvre des robinetteries,
- L'impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège - clapet des robinetteries,
- Le blocage des soupapes de sécurité,
- La diminution du volume des réservoirs,
- Des dégradations des états de surface des appareils.

A.II.1.3.4. Conséquences thermiques et énergétiques [27]

Les tartres ont des conductivités thermiques très faibles en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs : acier ou cuivre.

A.II.1.3.5. Conséquences économiques [28]

La formation du tartre reste un problème économique majeur aussi bien dans l'industrie que dans les installations domestiques du fait qu'il engendre des surcoûts économiques considérables, dus aux coûts de maintenance et renouvellement de ces installations.

A.II.1.4. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [29]. Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires [30] et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon:

- L'origine de l'eau.
- Les traitements qu'il a subis.
- La température.
- La nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

On citera principalement CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des sels de divers métaux [31]. Mais c'est toujours le carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous la forme colloïdale, parce que sa solubilité est inférieure à celle des autres [32].

Tableau A.II.1. Les principales propriétés du carbonate de calcium [33].

Apparence	Poudre blanche
Masse moléculaire	100,087 g/mol
Température de fusion	825°C (1098 K)
Solubilité	Insoluble (eau)
Densité	2,83

A.II.1.4.1. Cristallographie du carbonate de calcium [34]

Selon GAL et al. (1999), le carbonate de calcium solide existe dans la nature sous différentes formes que l'on peut dissocier en deux groupes:

- Les formes anhydres qui sont la calcite, l'aragonite et la vaterite.

- Les formes hydratées qui sont le carbonate amorphe, le carbonate de calcium monohydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le carbonate de calcium hexahydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

A.II.1.4.1.1. Formes anhydres

Elles sont peu solubles et se distinguent par leur structure cristalline. Elles sont au nombre de trois : calcite, aragonite et vaterite.

A.II.1.4.1.1.1. Calcite [35]

La calcite est de structure rhomboédrique à face centrée et se présente habituellement sous forme de cristaux quasi-cubiques, incolores et blancs. C'est la forme la plus stable du point de vue thermodynamique et 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 un autre. Elle reste stable jusqu'aux plus hautes températures, subissant seulement une recristallisation et une augmentation de la taille des grains.

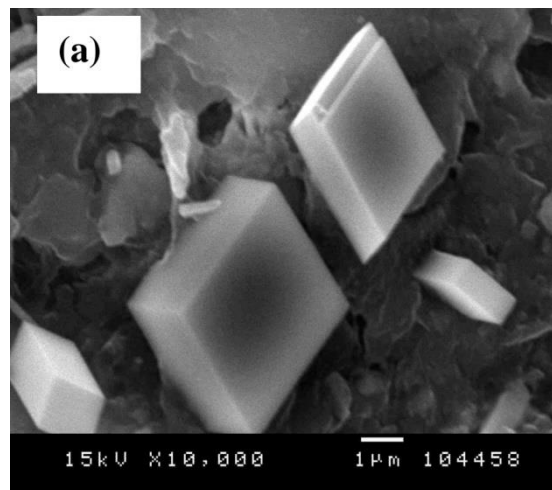


Figure A.II.2. Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite [36].

A.II.1.4.1.1.2. Aragonite [35]

C'est la forme la moins stable. Sa structure cristalline est peu différente de la calcite avec une maille orthorhombique pseudo-hexagonale et se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation à températures supérieures à 60°C .

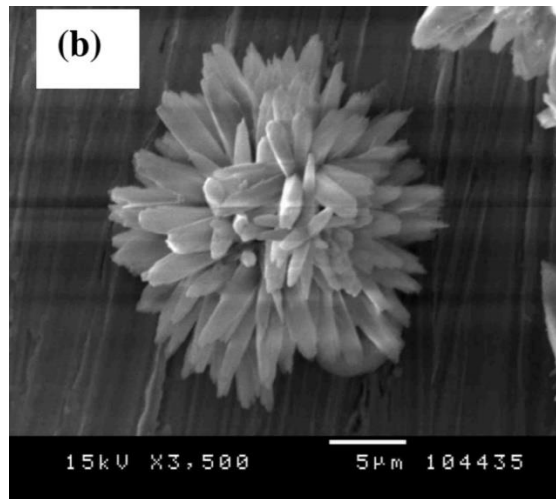


Figure A.III.3 Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de l'aragonite [36].

A.II.1.4.1.1.3. Vatérite [35]

Cette variété se cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à température ambiante. Elle est donc la moins stable et pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses.

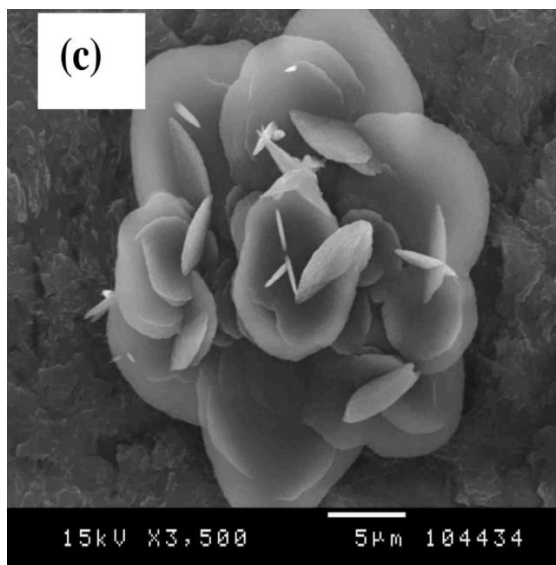


Figure A.III.4 Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vatérite [36].

A.II.1.4.2.2. Formes hydratés [37]

On distingue trois types de formes hydratées, à savoir :

- Le carbonate de calcium amorphe ;
- Le carbonate de calcium monohydraté ;
- Le carbonate de calcium hexahydraté.

a) Carbonate de calcium amorphe : Cette forme est peu facilement obtenue par précipitation très rapide d'une solution de carbonate de calcium, c'est-à-dire par une simple évaporation rapide à basse température, on obtient un précipité blanc gélatineux, très hydraté et instable, qui évolue rapidement vers la calcite.

b) Carbonate de calcium monohydraté : Le carbonate de calcium monohydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) cristallise dans le système hexagonal. Il a été précipité sous forme de sphérule d'un diamètre de 100 μm . Dans le milieu naturel, ce composé se forme de préférence dans les milieux fortement magnésiens.

c) Carbonate de calcium hexahydraté : Pour la première fois en 1963, Pauly a identifié ce minéral en milieu naturel. Il a une forme très instable au contact de l'eau et cristallise dans le système monoclinique selon un faciès en plaquettes ou sous forme de prisme.

A.II.1.4.3. Solubilité de carbonate de calcium [38]

Le calcium dans l'eau est sous la forme d'un cation Ca^{2+} . Comme d'autres cations tel que K^+ , il peut se lier aux anions, notamment le bicarbonate pour former des sels (association d'anion et cation). Ces sels sont plus ou moins solubles dans l'eau à la température et à la pression ordinaire. Par exemple le bicarbonate de calcium est un sel très soluble dans l'eau ; il est donc invisible selon les conditions des réactions chimiques (pression, température, autres élément minéraux en présence).

La solubilité augmente avec la température, ce qui est normal. Ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartage est beaucoup plus important à chaud qu'à froid. Le tableau suivant rassemble la solubilité des différentes formes de carbonate de calcium à deux températures différentes dans une eau pur.

Tableau A.II.2. Solubilité de différentes formes de carbonate de calcium à deux températures différentes dans une eau pur [38].

	Solubilité mg/l	Solubilité mg/l
	A 16°C	A 25°C
Calcite	15.04	14.33
Aragonite	16.17	15.28
CaCO_3 Amorphe	15.15	14.40

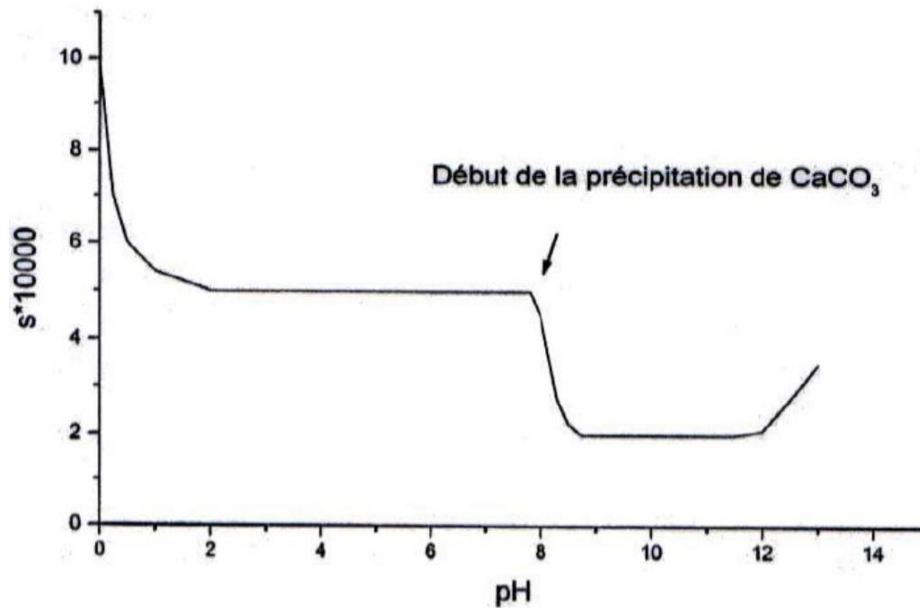


Figure A.II.5. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH [39].

D'après la figure ci-dessus, on remarque que la solubilité du carbonate de calcium est minimale pour les pH compris entre 8 et 12. Dans ce domaine de pH, la solubilité de CaCO_3 est minimale c'est-à-dire que sa précipitation est maximale et on peut conclure que la solubilité du carbonate de calcium est inversement proportionnelle à sa précipitation [39].

A.II.1.5. Paramètres influençant l'entartrage

Les paramètres qui contribuent à la formation du tartre sont :

- Présence de calcaire dans l'eau ;
- Température de l'eau ;
- Influence du pH ;
- Influence de la nature de paroi de la canalisation.

A.II.1.5.1. Présence de calcaire dans l'eau

La présence de sels de calcium et, dans une moindre mesure, de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y'aura la précipitation de carbonate de calcium CaCO_3 sur les parois en contact avec l'eau. Mais, la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage [40].

A.II.1.5.2. Température de l'eau

La réaction chimique qui provoque la précipitation de carbonate de calcium est largement favorisée par l'augmentation de la température, qui en libère du gaz carbonique accélère la précipitation du tartre [24]. 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 carbonate de calcium [41].

A.II.1.5.3. Influence de 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 [42].

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 [38,43].

A.II.1.5.4. Influence de la nature de la paroi de canalisation

L'état de la surface et la nature physique du substrat peut affecter la formation du dépôt. Certains auteurs attribuent l'influence de la nature du métal sur le taux d'entartrage à l'énergie libre du matériau ; plus l'énergie de surface est faible plus la force d'adhérence entre les cristaux de carbonate de calcium et la surface est faible [44].

Tlili [38] 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 vaterite 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 al. [45] pensent que la nature du substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation des eaux dures à températures élevées, mais possède un effet considérable sur le type de nucléation.

A.II.2.1. Aspects thermodynamique de la précipitation de CaCO_3

Selon LADEL (1996), la précipitation du carbonate de calcium au sein d'une eau naturelle ou d'une eau traitée est liée à son système calco-carbonique, c'est-à-dire aux ions calcium et aux espèces carboniques présentes. Ces espèces sont liées par un équilibre entre phase gazeuse et phase liquide, par des équilibres en solution aqueuse et par un équilibre entre une phase liquide et une phase solide mises en contact. L'ensemble de ces réactions chimiques et transfert de matière résultant de ce processus peut se représenter par Figure (A.II.6) [46,34].

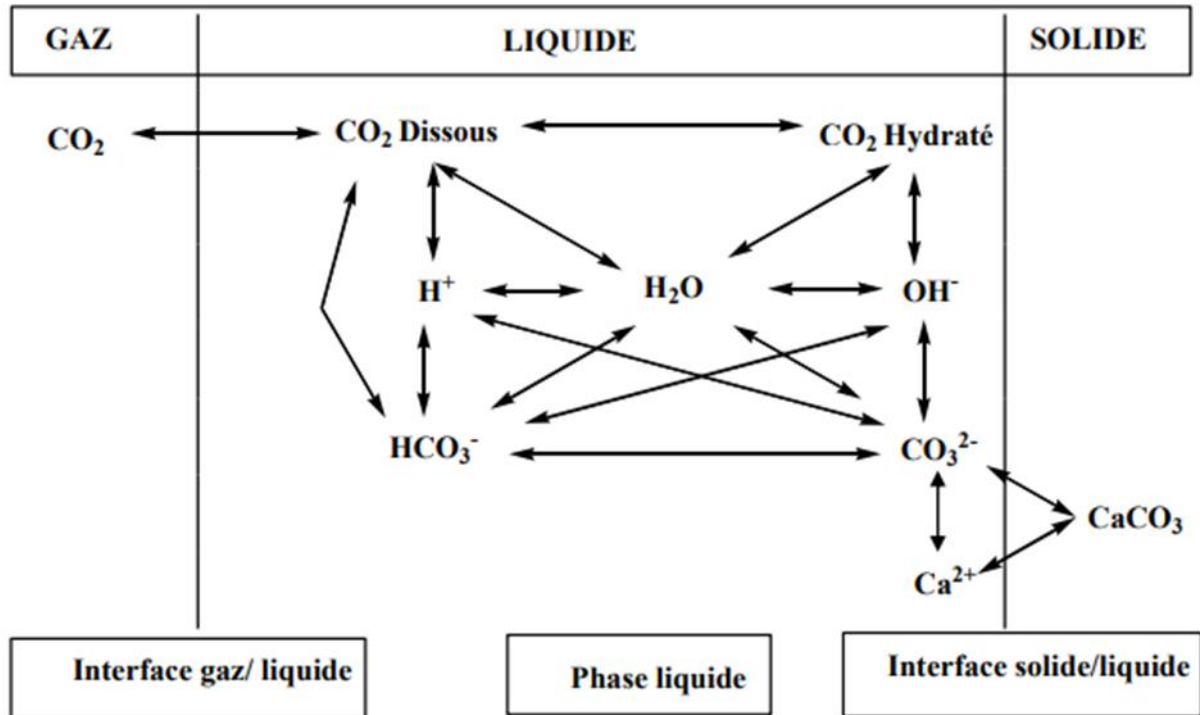


Figure A.II.6. Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide [47].

A.II.2.1.1. Solubilités de gaz carbonique dans l'eau

Contrairement au dioxygène et au diazote, le dioxyde de carbone est très soluble et se dissocie en solution. C'est pourquoi les espèces carboniques, dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_2(\text{g})$, dioxyde de carbone aqueux $\text{CO}_2(\text{aq})$, acide carbonique H_2CO_3 , ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et ions carbonates CO_3^{2-} , sont déterminantes pour l'étude.

Les gaz présents dans l'atmosphère (essentiellement diazote, dioxygène et dioxyde de carbone) se dissolvent dans l'eau selon la loi de Henry dans des proportions en fonction de leurs pressions partielles dans l'atmosphère et de leurs solubilités dans l'eau naturelles [46].

Une eau en contact avec l'air, la pression partielle P_{CO_2} dans l'air et la concentration $[CO_2]$ dans la phase liquide sont reliées par la loi de Henry, valable à une température donnée [48,49]:

$$[CO_2] = K_H \cdot P_{CO_2} \quad (\text{Eq.A.II.1})$$

Avec:

K_H : Constante d'Henry.

$K_H = 0,0345 \text{ mol/L.atm}$ à 25°C .

L'anhydride carbonique s'hydrate partiellement en acide carbonique H_2CO_3 selon la réaction suivante:



Cet équilibre est caractérisé par la constante :

$$K_0 = H_2CO_3 / CO_2 \quad (\text{Eq.A.II.3})$$

Cette valeur indique qu'à la température ordinaire (25°C), il n'existe que 3% de CO_2 (aq) sous la forme H_2CO_3 . Ces deux espèces chimiques sont habituellement regroupées sous l'expression CO_2 (libre) notée H_2CO_3 .

On trouve le CO_2 sous deux formes (Figure A.II.7) [9]:

- ✓ Soit libre, une partie sert à maintenir les carbonates en suspension et on l'appelle « CO_2 équilibrant». Le CO_2 excédentaire au CO_2 équilibrant est appelé « CO_2 agressif».
- ✓ Soit combiné, pour former les molécules de carbonate et de bicarbonate.

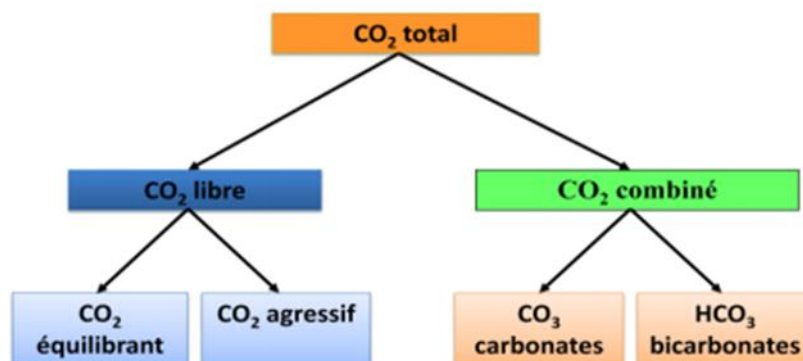


Figure A.II.7: CO_2 dans l'eau [9].

Dans cette nomenclature [27]:

$$[CO_2 \text{ total}] = (CO_2) + [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}]$$

- **CO_2 total** : représente la somme des espèces carbonatés : CO_2 dissous moléculaire, H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} ;
- **CO_2 libre** : correspond au CO_2 physiquement dissous dans la phase liquide soit (CO_2);

- **CO₂ lié** : correspondant à $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$;
- **CO₂ équilibrant** : est la concentration en concentration en CO₂ dans la phase liquide qui, pour la concentration en Ca²⁺ correspondante, correspondrait à la P_{CO2} d'équilibre dans la phase gazeuse.
- **CO₂ agressif = (CO₂) – (CO₂) équilibrant** : C'est en somme l'excès de CO₂ par rapport aux conditions d'équilibre. Il est nul à l'équilibre et dans le cas d'eau entartrantes ;
- **CO₂ combiné** = $[\text{CO}_3^{2-}]$;
- **CO₂ semi combiné** = $[\text{HCO}_3^-]$.

La solubilité du gaz carbonique dans l'eau obéit à la loi de HENRY [50] :

$$S_{\text{CO}_2} = S_0_{\text{CO}_2} \times P_{\text{CO}_2}$$

- ✓ S_{0 CO2} : solubilité spécifique du CO₂, égale à 0,033 mol/L ;
- ✓ P_{CO2} : pression partielle de CO₂ dans la phase gazeuse. P_{CO2} = 3,10⁻⁴ atm, pour l'air sous pression normale. D'où S = 0,033 x 3.10⁻⁴ = 10⁻⁵ mol/L. Comme M(CO₂) = 44 g/mol, S = 0,44 mg/L.

Cette solubilité correspond à celle du CO₂ dans l'eau lorsqu'elle est sous la pression atmosphérique, mais si cette pression augmente, la loi de HENRY entraîne une augmentation de la solubilité [50].

C'est ce que l'on observe pour les eaux souterraines qui se trouvent en général soumises à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et qui, par conséquent, présentent des teneurs en CO₂ supérieures à celles que l'on observe pour les eaux de surface [50].

- **Eaux agressives, eaux incrustantes [50]**

Quand la concentration en CO₂ ne correspond pas à ce qu'elle doit être pour que l'équilibre soit réalisé, celui-ci se déplace dans un sens tel qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint. Deux cas peuvent se présenter :

- Concentration en CO₂ supérieure à celle existant à l'équilibre, le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens d'une attaque de CaCO₃ par le CO₂ en excès :



Une eau qui a la capacité de dissoudre ainsi le calcaire est appelée « eau agressive ».

- Concentration en CO_2 inférieure à celle existant à l'équilibre Le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la droite, c'est-à-dire dans le sens d'une précipitation de CaCO_3 à partir du $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en solution :



Une eau qui présente la propriété de précipiter ainsi le calcaire est appelée « eau incrustante ».

A.II.2.1.2. Dissociation de l'acide carbonique et l'eau [34]

Au sein du liquide, l'acide carbonique H_2CO_3 est un diacide faible qui se dissocie en ions hydrogencarbonates HCO_3^- et en ions carbonates CO_3^{2-} selon les équilibres suivants:



Chaque équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre thermodynamique K dépendant notamment de la température donnée tel que :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (\text{Eq.A.II.8})$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{Eq.A.II.9})$$

On a, en outre, l'ionisation de l'eau :



De constante :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{Eq.A.II.11})$$

K_e : produit ionique de l'eau.

Ces concentrations ioniques doivent évidemment respecter la condition de neutralité électrique de la solution exprimée par la relation suivante :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{Eq.A.II.12})$$

A partir des relations (Eq.A.II.8 et Eq.A.II.9), la répartition du carbonate entre les trois formes en solution peut être estimée selon les équations suivantes :

$$(\text{CO}_2) \% = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{K}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{K}_1 - \text{K}_2}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.A.II.13})$$

$$(\text{HCO}_3^-) \% = \frac{10^{\text{pH} - \text{K}_1}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{K}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{K}_1 - \text{K}_2}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.A.II.14})$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) \% = \frac{10^{2\text{pH} - \text{K}_1 - \text{K}_2}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{K}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{K}_1 - \text{K}_2}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.A.II.15})$$

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de prédominance des trois espèces (CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH à une température donnée. Le diagramme de répartition des trois formes de carbonate en solution en fonction du pH est représenté par la Figure suivante :

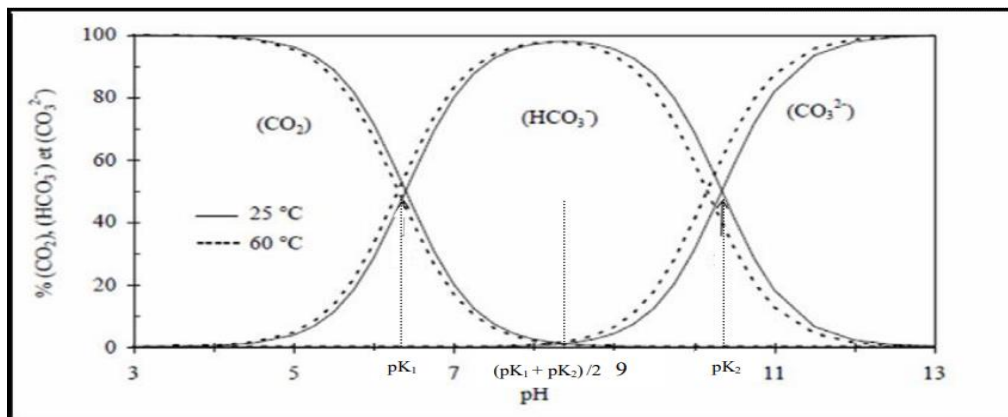


Figure.A.II.8 : Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH pour un système fermé [51].

Pour :

- $\text{pH} = \text{pK}_1$, la solution comporte 50% de dioxyde de carbone en solution (CO_2 dissous) et 50% d'ions hydrogencarbonates (HCO_3^-).
- $\text{pH} = \text{pK}_2$, la solution comporte 50% d'ions hydrogencarbonates (HCO_3^-) et 50% d'ions carbonates (CO_3^{2-}).
- $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2$, la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogencarbonates (HCO_3^-).
- $\text{pH} < 5$, la solution contient essentiellement du CO_2 dissous.

Pour le pH des eaux naturelles ou potables étant compris entre (6 – 8), les espèces prédominantes sont l'acide carbonique et les ions hydrogencarbonates (HCO_3^-).

A.II.2.1.3. Equilibre calco-carbonique [52]

Le système calco-carbonique met en jeu simultanément trois phases :

- Une phase gazeuse (atmosphérique ou rhizosphérique) d'où est issu le CO₂ et où il est susceptible de retourner lorsque l'eau est manipulée au contact de l'atmosphère.
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques.
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque ces eaux conduisent à l'entartrage ou les roches naturelles en contact avec les eaux d'origine météorique durant la phase initiale d'évolution du système.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de 2 interfaces où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et, à travers elles, la vitesse d'évolution globale du système.

- **Interface gaz-liquide [53]**

La première étape qui correspond à la cinétique d'échange de CO₂ à l'interface gaz-liquide obéit à des lois bien connues. Ainsi l'expression de la vitesse de transfert de CO₂ à la forme générale des équations de vitesse d'un phénomène contrôlé par un processus diffusionnel, ce qui s'écrit :

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

S : Aire de l'interface.

V : Volume de la phase liquide.

K_T : Coefficient de transfert global.

[CO₂] : Concentration en CO₂ dans le liquide qui serait en équilibre avec le CO₂ gazeux.

[CO₂]^{*} : Concentration réelle au temps t du CO₂ dans la phase liquide.

La deuxième étape correspond aux réajustements ionique en phase liquide sa vitesse d'évolution peut s'exprimer par les lois de la cinétique chimique en phase homogène c'est la plus rapide.

- **Interface solide –liquide [53,54]**

A l'issue de la deuxième étape, les concentrations ioniques en solution et en particulier le produit ionique [Ca²⁺] [CO₃²⁻] ont subi une évolution. Si le produit de stabilité du carbonate, ou au moins celui de l'une de ses trois variétés allotropiques, la calcite, l'aragonite

ou bien la vaterite, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut s'amorcer. Il est parfois très lent et cette troisième étape, dont le temps de réponse peut aller de la seconde au mois ou peut-être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante.

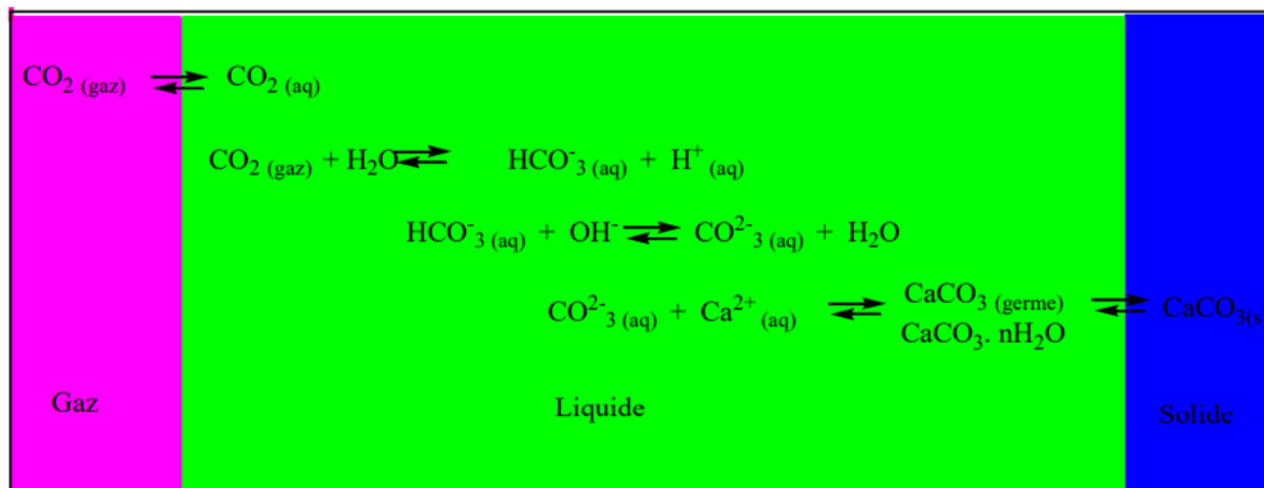


Figure.A.II.9 : Représentation du système calcocarbonique [55].

Pour une eau constituant la phase liquide, contenant des ions calcium et des espèces carboniques en solution, en équilibre avec la phase solide de carbonate de calcium on a l'équilibre suivant [34,53] :



Phase solide **Phase liquide**

Cet équilibre, dit calco-carbonique, il est limité par la constante de solubilité K_s du carbonate de calcium qui est régi par la loi d'action de masse:

$$K_s = (\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-}) \quad (\text{Eq.A.II.17})$$

K_s dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique du carbonate de calcium.

Chaque constante d'équilibre dépend de la température T (exprimée en Kelvin) selon la relation suivante :

$$\text{Log } K = a + b/T + C.t$$

Le Tableau (A.II.1) donne les valeurs de a , b et c permettant de calculer les constantes d'équilibre en fonction de la température de 0 à 50°C [56].

Tableau A.II.3 : Paramètres a, b, c [56].

	a	b	c
K₀	-13,417	2299,6	0,01422
K₁	14,8435	-3404,71	-0,03279
K₂	6,498	-2902,39	-0,02379
K_s	13,543	-3000	-0,0401

Ainsi à 25°C on obtient :

$$K_0 = 10^{-1,46}, K_1 = 10^{-6,35}, K_2 = 10^{-10,33}, K_s = 10^{-8,47}$$

Si le produit de solubilité est dépassé, un précipité de carbonate de calcium peut se former. Mais une eau peut avoir dépassé son produit de solubilité sans pour autant conduire à la précipitation spontanée du carbonate de calcium. Le degré de sursaturation (Ω) est alors défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité théorique:

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \Omega K_s \quad (\text{Eq.A.II.18})$$

Avec :

K_s : le produit de solubilité exprimé à partir des concentrations.

Ω : coefficient de sursaturation lorsque [11] :

- ✓ $\Omega < 1$ l'eau est dite "agressive", elle peut dissoudre du carbonate de calcium.
- ✓ $\Omega > 1$ l'eau est sursaturée en carbonate de calcium. On dit qu'elle est "calcifiante".
- ✓ Lorsque le dépôt de CaCO_3 adhère fortement aux parois, l'eau est dite incrustante.

Des considérations thermodynamiques, ainsi que l'expérience, montrent qu'il ne suffit pas que Ω soit supérieur à 1 pour qu'une germination décelable apparaisse. Pour qu'une germination massive et irréversible, conduisant à la précipitation, se produise il est nécessaire que Ω atteigne une valeur de l'ordre de 40. Au-delà de cette valeur la précipitation dans l'eau est quasi certaine. Mais entre 1 et 40 une germination reste possible et ceci avec une probabilité d'autant plus grande que Ω s'approche de la valeur 40. Autrement dit, une eau où

$\Omega > 40$ est une eau totalement instable, il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium alors que lorsque $1 < \Omega < 40$ l'eau est simplement métastable [57].

On peut donc qualifier les eaux selon le schéma récapitulatif donné par la Figure (A.II.10) :

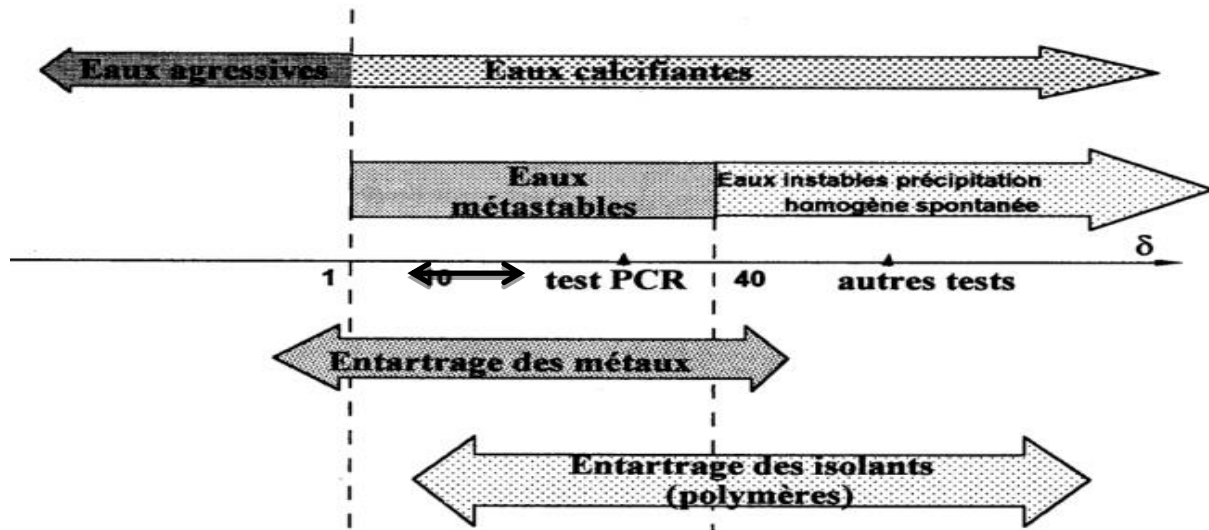


Figure.A.II.10 : Domaines thermodynamiques des entartrages [41].

A.II.2.2. Diagramme de Legrand et Poirier [58,59]

Dans notre étude on s'intéresse à étudier le modèle de Legrand et Poirier parce que c'est la seule méthode rigoureuse ne négligeant aucun des facteurs influant sur les équilibres. Ce système de coordonnées est le seul à présenter les avantages suivants :

- Il fait apparaître, sur des échelles arithmétiques, les concentrations de tous les éléments non négligeables, fondamentaux et caractéristiques ;
- Il visualise très simplement l'évolution de la composition d'une eau, et nous permet de prévoir : l'ajustement du Ph, l'influence de produits chimiques (chaux, soude, carbonate de sodium), l'influence de la température et des échanges gazeux...

- **Principe du modèle**

Ce modèle s'intéresse aux relations théoriques de la thermodynamique. Il s'appuie sur une représentation graphique qui associe l'anhydride carbonique total, la concentration en ions calcium et tient compte de la présence des autres ions habituellement présents tels que Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- ... etc., de ce fait, il s'applique à tous les types d'eau [58,60].

Legrand et Poirier (1976) ont adopté un système d'axes avec :

✓ **en ordonnées** : $[\text{CO}_2 (\text{total})] = [\text{CO}_2 (\text{libre})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

✓ **en abscisses** : $[\text{Ca}^{2+}]$

Il prend en compte les équations citées au-dessus auxquelles il a ajouté les relations suivantes:

$$pK_e' = pK_e - \varepsilon \quad (\text{Eq.A.II.19})$$

$$pK_1' = pK_1 - \varepsilon \quad (\text{Eq.A.II.20})$$

$$pK_2' = pK_2 - 2 \varepsilon \quad (\text{Eq.A.II.21})$$

$$pK_s' = pK_s - 4 \varepsilon \quad (\text{Eq.A.II.22})$$

La force ionique de l'eau :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2 \quad (\text{Eq.A.II.23})$$

- C_i : La concentration de l'ion considéré en (mol /l).
- Z_i : La valence de l'ion considéré [61].

Le terme correctif (ε , coefficient correcteur de DEBYE et HUCKEL) est fonction de la force ionique :

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1+1,4\sqrt{\mu}} \quad (\text{Eq.A.II.24})$$

Legrand et Poirier ont définis un paramètre qui représente les éléments caractéristiques de l'eau, Il est donné par la relation suivante :

$$Ca^{2+} = \frac{N-P}{2} \quad (\text{Eq.A.II.25})$$

Qui représente par convention :

$$\lambda = \frac{N-P}{2} \quad (\text{Eq.A.II.26})$$

Avec :

P : Somme des concentrations de cations caractéristiques

$$P = 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + c^+ \quad (\text{Eq.A.II.27})$$

N : Somme des concentrations d'anions caractéristiques

$$N = 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + a^- \quad (\text{Eq.A.II.28})$$

c^+ et a^- sont, respectivement, les concentrations en cations et en anions présents à des valeurs négligeables.

Or $[Ca^{2+}]$ est lié à λ par relation suivante :

$$[HCO_3^-] = 2([Ca^{2+}] - \lambda) - 2[CO_3^{2-}] - [OH^-] + [H^+] \quad (\text{Eq.A.II.29})$$

Cette relation est obtenue dans les conditions de neutralité électrique suivantes :

$$\checkmark \quad 2[Ca^{2+}] + [H^+] + P = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + N \quad (\text{Eq.A.II.30})$$

$$\checkmark \quad [H_3O^+] = [OH^-] \quad (\text{Eq.A.II.31})$$

✓ $CO_2 \text{ total} = 0$, qui est par définition :

$$CO_2 \text{ total} = [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (\text{Eq.A.II.32})$$

Et, en ajoutant à chaque membre de l'équation précédente (Eq.II.29) $[H_2CO_3] + [CO_3^{2-}]$, on aura l'équation [61] :

$$CO_2 \text{ total} = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] + [H^+] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad (\text{Eq.A.II.33})$$

- **Représentation graphique d'une eau présentée par son point figuratif**

On considère l'ensemble des eaux de même température, ayant la même concentration pour chaque élément caractéristique, soit en d'autres termes l'ensemble des eaux à température t °C donnée, dont les concentrations des éléments caractéristiques, connues, sont les suivants :

$$[Mg^{2+}] = a, [Na^+] = b, [K^+] = c, [SO_4^{2-}] = d, [Cl^-] = e, [NO_3^-] = f$$

Ces eaux ne diffèrent entre elles que par les concentrations des six éléments fondamentaux : H_2CO_3 , H^+ , CO_3^{2-} , OH^- , HCO_3^- , Ca^{2+} [62].

Allure de la courbe d'équilibre calcocarbonique

Quel que soit le signe de, la courbe d'équilibre C comprend une branche ascendante qui se raccorde en P sur la demi-droite SZ de pente 1. L'abscisse du point P est très légèrement supérieure à celle du point S si est positif. L'abscisse de P est très faible si est négatif. La branche ascendante se développe dans les régions II et III. La branche descendante se développe dans la région III, principalement au voisinage de l'axe des abscisses. On définit ainsi un ensemble d'eaux à une seule dimension. Leurs points figuratifs appartiennent à une courbe, dite courbe d'équilibre calcocarbonique [62].

On peut montrer que la droite passant par S et de pente 2 a des propriétés singulières. Avec la verticale passant par S elle délimite trois régions [53] :

✓ **Région I :**

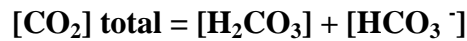
Elle est située à gauche de demi droite SY parallèle à l'axe des ordonnées. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

✓ **Région II :**

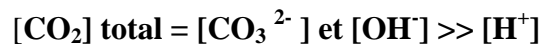
Elle est située entre la demi-droite SX de pente 2 et la demi-droite SY. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA nul et un TAC non nul.

✓ **Région III :**

Elle est située à droite de la demi-droite SX de pente 2. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls.

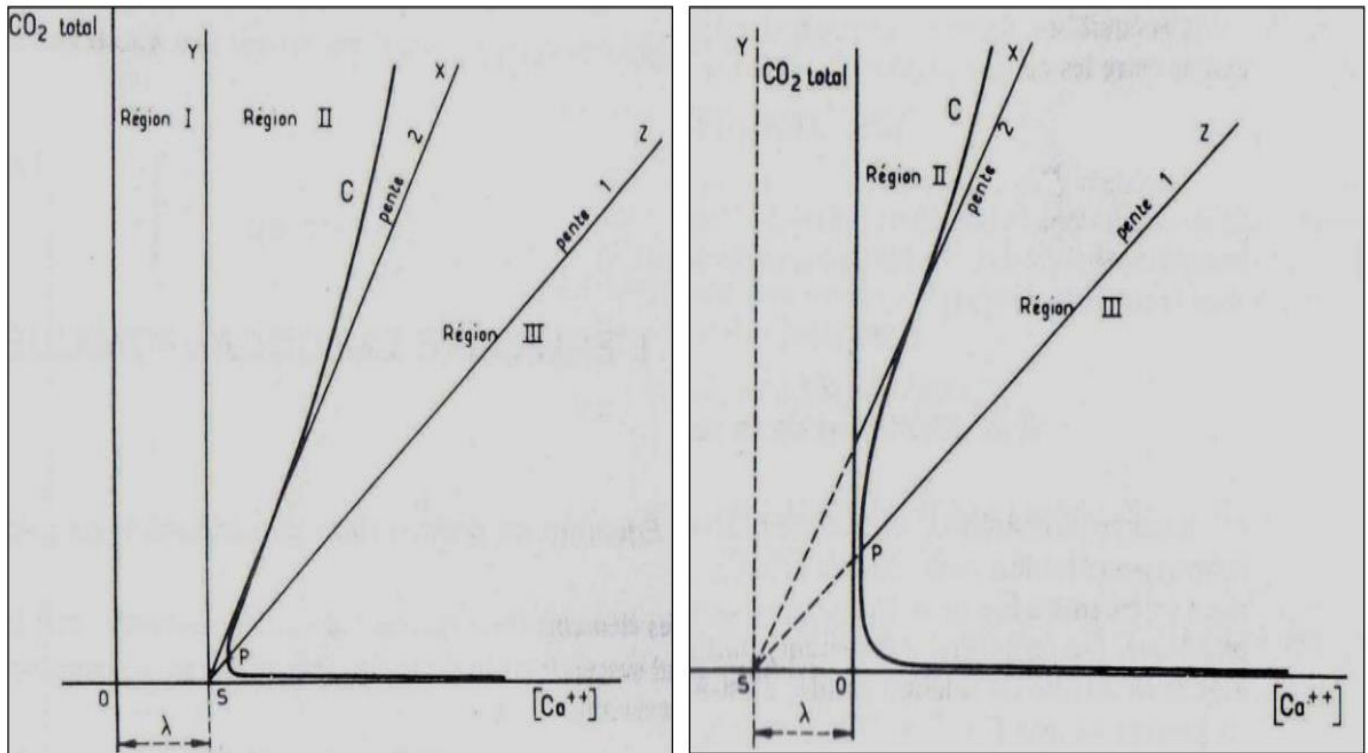


Figure.A.II.11 : Les formes de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier [62].

- **Interprétation du diagramme de Legrand et Poirier**

On peut interpréter le diagramme de Legrand et Poirier comme suit :

- ✓ Si le point représentatif de l'eau étudiée sur le graphique est au-dessus de la courbe (C), l'eau est agressive ;
- ✓ S'il est sur la courbe, l'eau est en équilibre ;
- ✓ S'il est sous la courbe, l'eau est incrustant [20].

A.II.2.3. Cinétique de la formation de la précipitation de CaCO_3 [11]

Le système calco-carbonique s'étend à la phase solide pour précipiter le carbonate de calcium si le degré de sursaturation est atteint. Ce dernier d'après KETRANE (2010) est un paramètre important qui conditionne tous les processus de cristallisation [35]. Le produit ionique $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ est alors supérieur à K_s , c'est le phénomène de sursaturation. Si la valeur du produit de solubilité K_s est dépassée et une fois la sursaturation atteinte, un processus de cristallisation peut s'amorcer [63,64].

Deux étapes sont distinguées dans ce processus, une étape de germination et une étape de croissance pour précipiter sous différentes formes anhydres (la calcite, l'aragonite et la vaterite) ou hydratées (le carbonate de calcium amorphe, monohydrate et hexahydraté) de solubilités différentes.

A.II.2.3.1. Germination [65]

La germination, ou nucléation, est un processus au cours duquel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent en formant des germes d'une phase solide cristalline, le grossissement de ces germes donnera le minéral. La germination du CaCO_3 peut être homogène, si les germes se développent au sein de la solution, ou hétérogène, si les germes se forment sur un support comme une particule en suspension ou une paroi.

A.II.2.3.1.1. Germination homogène

Pour que le CaCO_3 apparaisse dans l'eau, la germination doit être possible d'un point de vue thermodynamique. La phase de croissance de germes de CaCO_3 en solution aqueuse est régie par l'équilibre calco-carbonique (figure A.II.12). Le processus commence par l'agglomération d'ions hydratés $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$. Puis, ces paires d'ions vont se regrouper pour donner un germe qui pourra grossir tout en ayant tendance à se déshydrater pour donner un cristal qui aura sa propre croissance [65, 66].

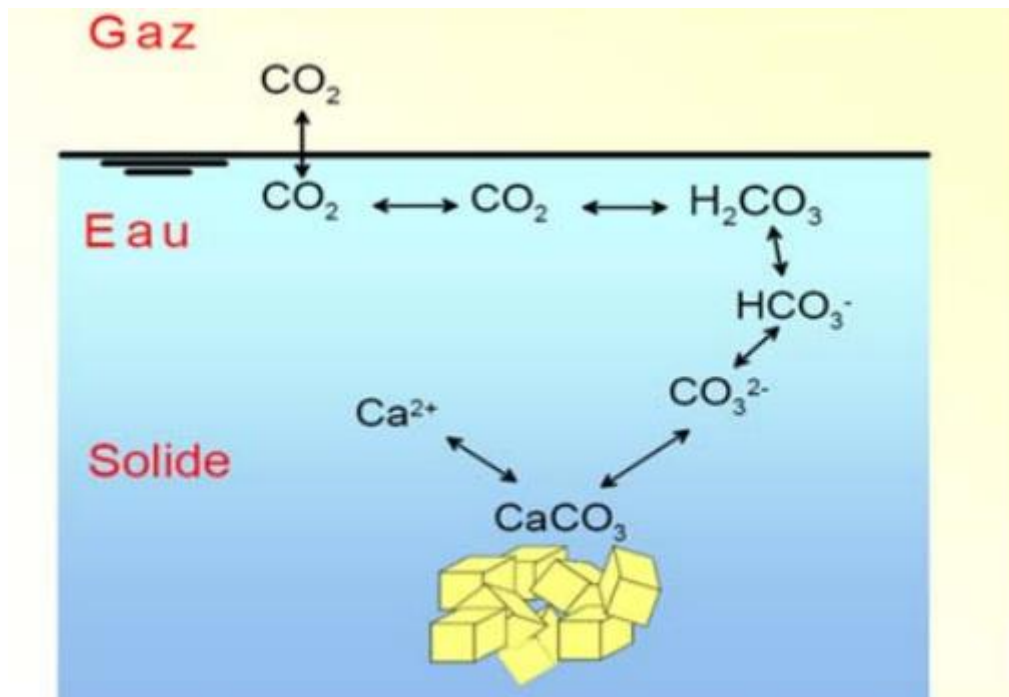


Figure.A.II.12 : Équilibres calco-carboniques [67].

Cette précipitation homogène est une précipitation massive spontanée, qui a lieu lorsqu'un seuil de sursaturation critique est atteint par le système. Cette valeur du coefficient de sursaturation est notée δ_{limite} . En effet, l'équilibre thermodynamique peut être largement dépassé ($\Omega > 1$) sans qu'il y ait cette précipitation massive. Nous pouvons alors considérer que, l'eau est sous condition métastable [55].

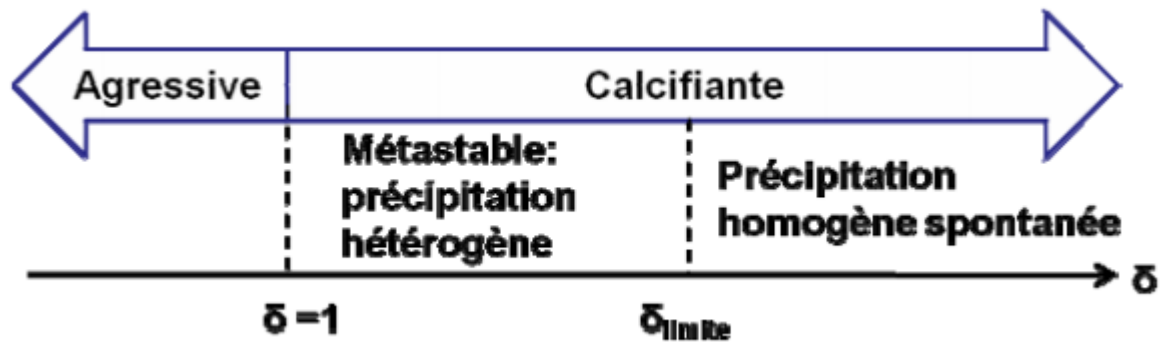


Figure A.II.13 : Domaines des eaux en fonction du coefficient de sursaturation [55].

A.II.2.3.1.2. Germination hétérogène

La germination est dite hétérogène quand les germes se forment plutôt sur un support ou sur une substance de nature différente de celle du germe (particules étrangères) ou d'un solide en suspension [34]. D'après ROQUES (1990), la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence, au même instant et au même lieu de l'interface solide (support)/solution (eau) sursaturée, d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance, et sa peut avoir lieu avant que la germination homogène ne devienne probables car La germination/précipitation hétérogène peut avoir lieu dans une eau métastable, qui ne nécessite pas d'atteindre le seuil de sursaturation limite, Ω_{limite} [27]. Donc Selon KETRANE, 2010, une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène, c'est le phénomène qui se passe lors de l'entartrage dans les installations [35].

Le processus de précipitation hétérogène (entartrage sur une interface solide/liquide – surface du matériau au contact de l'eau ou particule en suspension dans l'eau) peut être divisé en plusieurs étapes [65]:

1. Le transport des matières vers la surface ;
2. L'adsorption des solutés réactifs (par exemple, ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}) sur la surface ;
3. La diffusion en surface jusqu'aux sites réactifs, essentiellement due à un gradient de concentration ;
4. La réaction de formation selon une succession d'étapes (liaisons ou clivages, échanges ioniques, acquisition ou perte d'eau, etc.).

A.II.2.3.2. Croissance cristalline

Les germes stables croissent pour devenir des cristaux en fonction de deux facteurs particuliers comme l'explique LEROY (1994) [68]:

- Le taux de la sursaturation

- L'air de la surface de contact entre le solide et la solution.

La croissance apparaît dès que l'eau est thermodynamiquement calcifiante. Donc, l'énergie de croissance est beaucoup plus inférieure que l'énergie de germination, ce qui explique la rapidité de la réaction de croissance par rapport à la réaction de germination.

Selon DEDIEU et al. (1994), cette étape de croissance comprend deux processus [47] :

- Le transport par diffusion convective à travers la couche limite diffusionnelle ;
- La cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines.

Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par la solution par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique (croissance hétérogène). Le déplacement des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt adhérent à la paroi (tartre).

Chapitre A.III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations domestiques ou industrielles. Pour étudier ce problème à l'échelle du laboratoire, il faut disposer de techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un temps assez court, c'est-à-dire procéder à une précipitation accélérée du carbonate de calcium. Pour le faire, différentes méthodes du laboratoire ont été développées afin d'évaluer le pouvoir entartrant des eaux naturelles et aussi pour caractériser les mécanismes de formation du tartre [34].

On peut distinguer trois grandes familles de tests quantifiant le pouvoir entartrant :

➤ **Méthodes électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques sont constituées de la chronoampérométrie, chronoélectrogravimétrie, voltampérométrie et de l'impédancemétrie électrochimique qui sont toutes fondées sur le principe de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par la polarisation d'une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif.

➤ **Méthodes chimiques**

- Méthode de pH critique ;
- Méthode de dégazage contrôlé LCGE ;
- Méthode à évaporation ;
- Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) ;
- Méthode de la double décomposition ;
- Méthode d'entartrage sur polymère ;
- Méthode de tubes en continu.

➤ **Méthodes thermiques**

Par le chauffage de l'eau qui conduit à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone et à l'augmentation du pH et finalement, à la précipitation du carbonate de calcium. La méthode thermique provoque la formation du carbonate de calcium sur des surfaces de différentes natures (par exemple, parois de tuyaux de divers matériaux) [55].

A.III.1. Méthodes électrochimiques

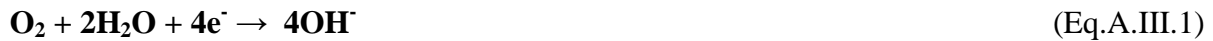
A.III.1.1. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré électrochimiquement. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe au travers de l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la

polarisation cathodique. Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants de CaCO_3 est détecté par la diminution du courant dans le temps [42].

La méthode d'entartrage électrochimique, dit entartrage accéléré, consiste essentiellement à réaliser l'électrodéposition du carbonate de calcium à la surface d'une électrode métallique portée à un potentiel suffisamment réducteur pour observer les réactions électrochimiques suivantes [42] :

- Réduction de l'oxygène dissous.



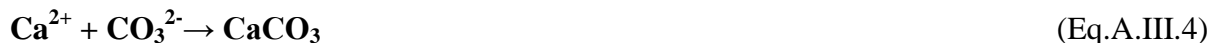
- Réduction de l'eau



Lédion a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à -1 V/ECS, ce qui privilège la réaction. Au voisinage de cette électrode, la présence des ions hydroxyles entraîne une augmentation du pH localement et les ions hydrogénocarbonates peuvent être alors transformés en ions carbonate selon la réaction suivante [42] :



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



La variation du courant en fonction du temps (courbes chronoampérométrique) a une allure décroissante traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. La pente traduit la vitesse de formation du dépôt. La Figure montre une telle courbe. LEDION et al. (1985), définit le temps d'entartrage t_E comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré avec l'axe du temps. Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrant [69].

Le courant résiduelle i_{res} (au-delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et us le courant résiduel est faible.

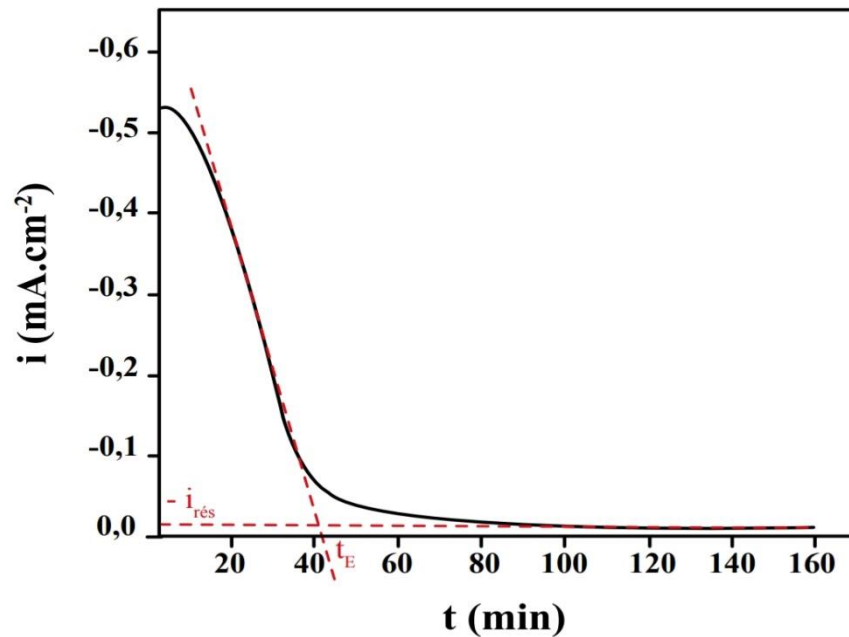


Figure A.III.1. Courbe type de la chronoampérométrie (CA) [24].

A.III.1.2. Chronoélectrogravimétrie (CEG)

C'est le couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée sur une électrode indicatrice d'or. L'électrode indicatrice est constituée par un disque de quartz recouvert sur sa face externe, en contact avec l'électrolyse, d'une pellicule d'or, et sur sa face interne d'une piste électrique en or. Lorsqu'on soumet les deux faces du quartz à une différence de potentiel, le cristal oscille mécaniquement à une fréquence f_0 caractéristique [36].

Si l'on excite le cristal de quartz à l'aide d'une oscillation électronique possédant la même fréquence de résonance, la fréquence de vibration du quartz varie alors proportionnellement avec la masse de carbonate de calcium déposée à l'électrode [36].

Cette technique permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-5} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte (Landolt 1993).

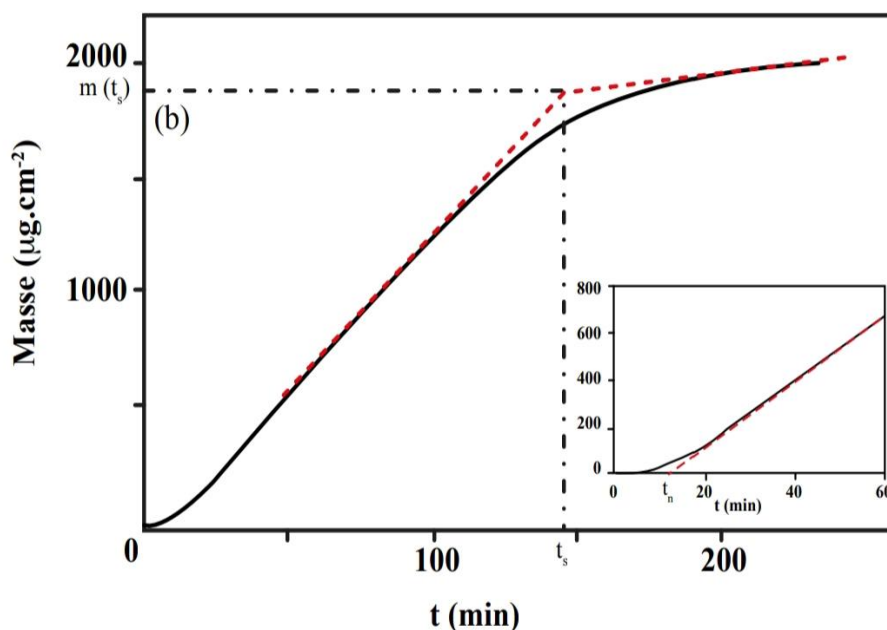


Figure A.III.2. : Chronoélectrogravimétrie (variation de la masse CaCO_3 en fonction du temps) pour une eau naturelle (t_n : temps de nucléation, t_e : temps d'entartrage) [24].

A.III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques [24].

Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale, de faible amplitude de potentiel. Une telle modulation est superposée à un potentiel anodique ou cathodique imposé. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou de films passifs [24].

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode est un processus rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple Masse R_t - C_d apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels

que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [24].

La figure suivante présente un exemple de diagramme d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples :

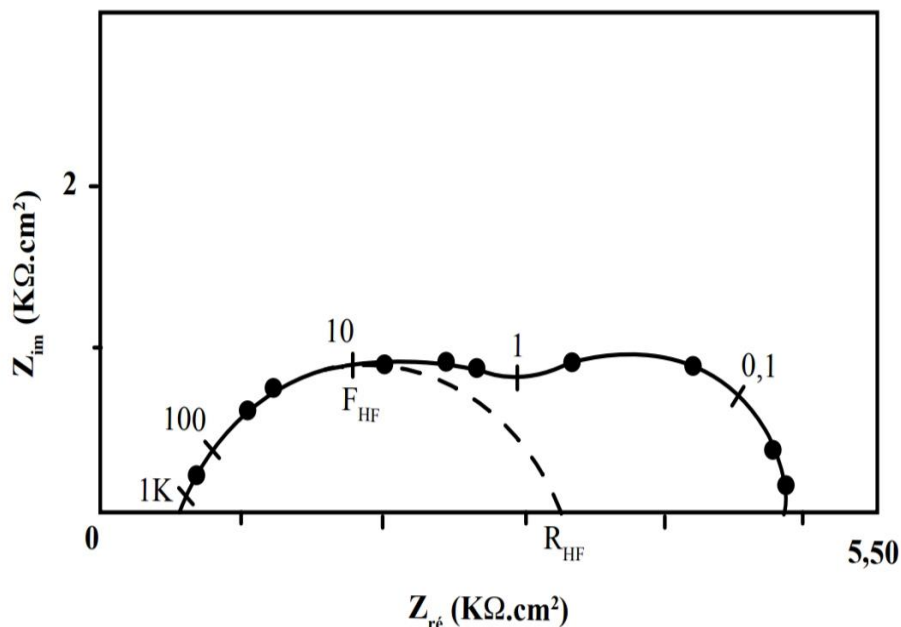


Figure A.III.3. Diagramme d'impédance électrochimique (RHF: résistance haute fréquence; CHF: capacité haute fréquence) [24].

A.III.1.4. Voltampérométrie

C'est une méthode qui 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 transfert de matière et présente un plateau dit palier de diffusion [57].

A.III.2. Méthode chimique

A.III.2.1. Méthode de pH critique

La méthode du pH critique est basée sur l'apport des ions OH^- par l'ajout successif d'une base forte (NaOH) à une solution calco-carbonique pour provoquer la précipitation de $CaCO_3$. La variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée, donne une courbe de titrage qui se décompose en deux phases. Dans un premier temps, le pH augmente conséquemment à l'ajout de base sans qu'aucun signe de précipitation ne soit observable. Dans un deuxième temps, la précipitation débute, le pH décroît, bien que l'ajout de la solution de NaOH soit prolongé. Cette diminution du pH est induite par la formation de carbonate de calcium pour compenser la fraction en excès qui vient de précipiter [70].

Le pH critique noté pH_c correspond au pH maximum atteint avant que le titrage n'entre dans sa deuxième phase. Cette valeur dépend énormément des conditions opératoires (température, P_{CO_2} équilibre, sursaturation de la solution, et la vitesse de l'ajout de NaOH) [70].

Elle repose sur le fait qu'il existe un pH critique supérieur à celui de l'entartrage. C'est-à-dire que lorsque le pH réel dépasse le pH critique, un précipité se forme dans la solution. En fait les réactions pertinentes suivantes interviennent dans la formation du tartre [71] :



La solution considérée contient une certaine quantité de CO_2 agressif, elle n'est pas entartrant à l'état initial mais, si le CO_2 agressif s'échappe, elle peut le devenir. Généralement la perte de CO_2 agressif se fait par dégazage à l'air atmosphérique. Avec la méthode du pH critique, ce CO_2 est neutralisé par l'apport des ions OH^- . A pH basique le CO_2 se transforme en HCO_3^- , qui lui-même commence à se transformer en CO_3^{2-} [71].

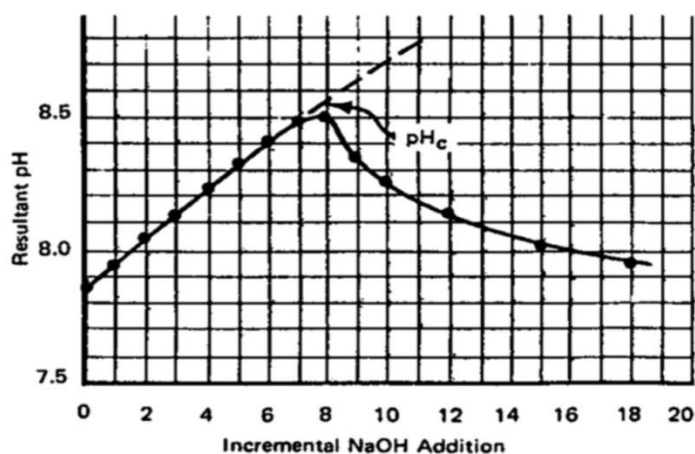


Figure A.III.4. Courbe type de la méthode de pH critique [71].

Ainsi une représentation graphique du dosage pH/NaOH en présence d'inhibiteur présentera une valeur de pH critique plus élevée, et le niveau du pH critique peut être utilisé pour évaluer l'efficacité de l'inhibiteur.

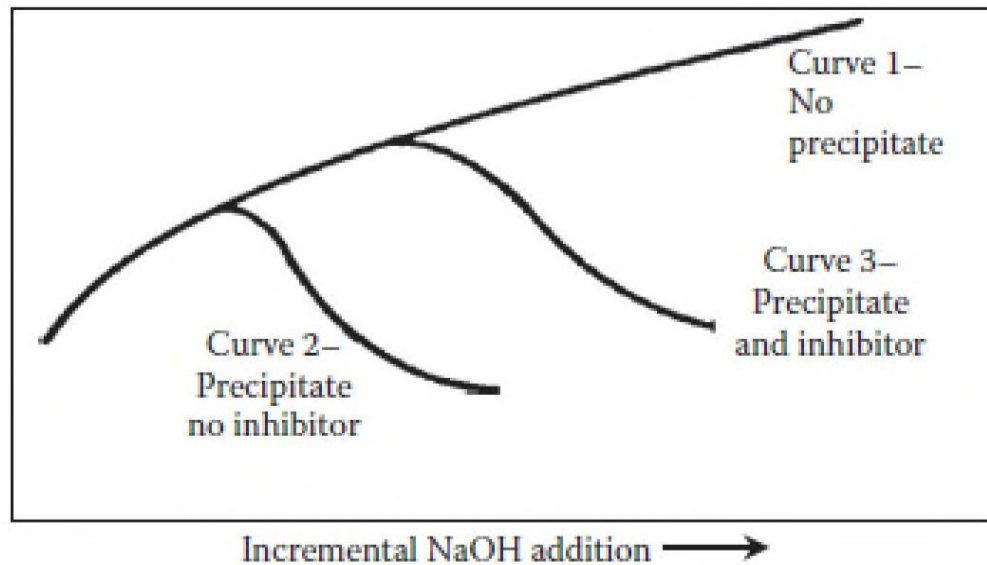


Figure A.III.5. Exemple de courbe de titrage expérimentale utilisant la méthode de pH critique [72].

A.III.2.2. Méthode de dégazage contrôlé LCGE [1]

La méthode LCGE a été développée par Roques et al. (Hort 1994, Elfil & Roques, 2001). Cette technique vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler celle qui est la plus limitante. L'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO_2 dissous qui constituent le principe moteur de l'évolution du système selon la réaction :



Cette réaction résulte de deux réactions, une première réaction induisant l'élévation du pH :



En effet le dégazage du CO_2 déplace l'équilibre dans le sens de la consommation des H^+ , donc vers une élévation du pH. La précipitation de CaCO_3 qui se traduit par une chute du pH selon la deuxième réaction :



A.III.2.3. Méthode à évaporation [73]

Cette méthode est basée sur l'évaluation du nombre de cristaux, présents dans des échantillons d'eau sursaturée. Après concentration dans un évaporateur rotatif à une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un récipient en verre fermé et placé dans un four à

une température de 20°C pendant une période de 24 heures, puis filtrée. Deux types d'analyses différentes sont successivement réalisés :

- une analyse chimique pour déterminer la masse précipitée de CaCO_3 ;
- une analyse morphologique pour définir les caractéristiques moyennes des cristaux (diamètre, forme et longueur).

A.III.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)

D'après LEDION et al. (1997) afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau, le principe du test est d'amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30. Pour ce faire, en favorisant par agitation le dégazage du CO_2 dissous dans l'eau, il y a augmentation du pH (consommation d'ions H^+) du fait de l'augmentation d'ions OH^- formés par conséquence. Il y a production d'ions CO_3^{2-} qui réagissent avec le Ca^{2+} pour former du CaCO_3 . Ces essais permettent de suivre la cinétique du processus de (germination- croissance) du carbonate de calcium dans une eau déterminée. Il permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux de différentes origines [34].

A.III.2.5. 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 [41].

A.III.2.6. Méthode d'entartrage sur polymère

La méthode repose sur le principe de piégeage électrostatique de germes de carbonate de calcium par une paroi isolante en polyéthylène, Et pour qu'il y'ait fixation par attraction électrostatique, il est nécessaire que la surface du polymère et que le germe en suspension dans l'eau soient de charges opposées. De plus LEGRAND et LEROY (1979) ont montré expérimentalement que la charge d'une particule colloïdale de CaCO_3 dans une eau calcifiante était positive. Cette méthode d'après ABOUALI et al. (1996) permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux différentes. Ainsi on l'utilise toujours en même temps pour les eaux qu'on veut tester. Pour cela, on immerge un tube de polyéthylène de dimension et de masse connue dans un volume d'eau à tester, contenu dans un bécher en acier inoxydable. Une agitation est effectuée. Quand l'essai est terminé, les cylindres sont pesés [34].

A.III.2.7. Méthode de tube en continue

Pour simuler une réelle procédure d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, Ledion et al. ont conçu un système de test appelé « test en continu sur tube ». Le tube est conçu de

sorte que les eaux étudiées peuvent commencer à précipiter. Les tubes sont montés en série avec des joints en matière plastique et leurs positions sont changées tous les jours par permutation circulaire, pour compenser les éventuelles variations de concentration en ions cuivre susceptibles de modifier le potentiel de l'entartrage de l'eau à différents points dans le circuit [24].

A.III.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. 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 [74].

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 [38].

Une autre méthode thermique a été proposée (Rosset et al, 1996). C'est la mesure de l'impédance complexe d'une surface dans un milieu entartrant. Le tracé de diagrammes d'impédance au fur et à mesure de chauffage permet de suivre la croissance du dépôt. La méthode permet en particulier de vérifier l'action antitartre d'un composé tel que l'A.T.M.P acide aminotris (méthylène phosphonique) [70].

Chapitre A.IV : Inhibition de l'entartrage

A.IV.1. Traitements antitartres

L'entartrage est le recouvrement d'une surface, d'un dépôt incrustant d'origine minérale. C'est un phénomène gênant et incontrôlé à la surface des canalisations et installations industrielles et domestiques. Le carbonate de calcium est le principal perturbateur dans les conduites d'eau.

Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées et on peut les classer en trois catégories, selon LIN (1991) [75] :

- Les traitements physiques ;
- Les traitements chimiques ;
- Les traitements d'utilisation des inhibiteurs chimiques.

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage qui lui est destiné.

A.IV.1.1. Les traitements physiques [34]

Les procédés physiques sont fondées sur une grandeur physique telle que : électrique, magnétique, électromagnétique. Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés, physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...) ni ses critères de potabilité. Ils n'ont à priori aucun impact sur l'environnement, sont généralement relativement peu coûteux, sauf éventuellement au niveau des investissements et peu consommateurs d'énergie. Ils demandent que peu d'entretien.

A.IV.1.1.1. Le traitement qui agit par microélectrolyse

La méthode a été étudiée par GABRIEL et GIROU (1984), Le principe de fonctionnement est lié à l'influence d'un champ électrique sur les espèces de l'équilibre calco-carbonique, qui provoque au niveau de la cathode une augmentation locale du pH de l'eau. On assiste alors à l'apparition spontanée des premiers germes de carbonate de calcium, par la suite, on observe la croissance des germes [49,34]. Le tartre correspondant est très faible et entraîné par le flux de liquide.

A.IV.1.1.2. Le traitement électromagnétique et magnétique [65]

Les traitements magnétique et électromagnétique de l'eau sont basés sur la création d'un champ magnétique généré par un aimant permanent ou un électro-aimant. Le champ magnétique est perpendiculaire à la conduite pour les deux types de procédés (figure (A.IV.1.) et figure (A.IV.2)).

L'aimant d'un procédé « AT-NC » magnétique peut être placé à l'intérieur d'un tronçon de canalisation (appareil à aimant permanent invasif) ou à l'extérieur de celle-ci (appareil à aimant permanent non invasif).

Dans le cas d'un procédé « AT-NC » électromagnétique, la bobine est toujours placée à l'extérieur de la canalisation.

Les procédés électroniques ou électriques générant un champ magnétique sont considérés comme des procédés « AT-NC » électromagnétiques [76].

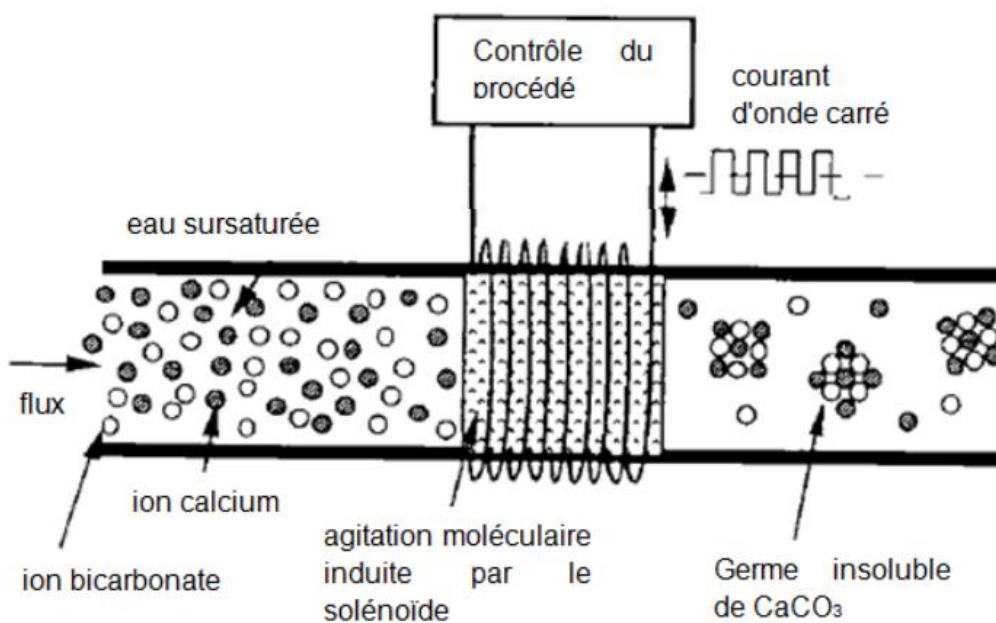


Figure. A.IV.1 : Schéma de principe d'un procédé anti-tartre électromagnétique [77].

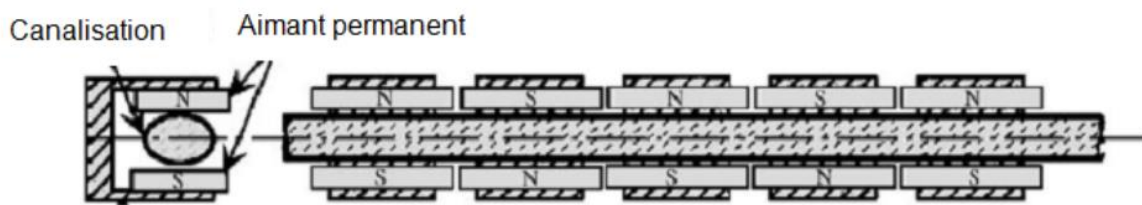


Figure. A.IV.2 : Schéma de principe d'un procédé antitartre magnétique (aimant permanent) [78].

A.IV.1.1.3. Ultrasoniques

C'est un traitement qui s'effectue par l'envoi d'ondes ultrasonores dans une cuve traversée par l'eau à traiter [11].

L'avantage de ces procédés est que leur fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement réalisé et ils peuvent équiper toutes les installations d'eau (industrielles et domestiques) car ils ne modifient pas les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, résistivité etc...) et sa potabilité [75].

A.IV.1.2. Les traitements chimiques [34, 79]

Pour éliminer tout risque d'entartrage, on peut agir soit sur la germination en l'évitant et pour cela il faut éviter que le produit $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ dépasse K_s . Ceci peut être obtenu par la déminéralisation, par l'adoucissement ou en jouant sur le pH par vaccination acide.

Soit sur la croissance des germes de $CaCO_3$ en bloquant l'évolution de la germination et pour cela on utilise divers produits antitartre à base de phosphates, polyphosphates, polyacrylates. Ces produits ont tendance à s'adsorber sur les surfaces à protéger ainsi que sur les surfaces de $CaCO_3$.

A.IV.1.2.1. Décarbonatation chimique

Ce traitement a pour but de diminuer le TAC de l'eau et s'accompagne le plus souvent d'une diminution de la dureté par précipitation de $CaCO_3$ et d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$). Lorsque le pH des eaux bicarbonatées calciques est porté à une valeur supérieure à 8,3, les bicarbonates sont transformés en carbonates qui précipitent en présence d'ions calcium. L'élévation du pH par ajout d'ions OH^- peut être obtenue par voie chimique ou électrolytique [80].

L'équation chimique de la réaction de décarbonatation est la suivante :



L'addition d'un excès de chaux, permet de réduire la dureté magnésienne par précipitation d'hydroxydes $Mg(OH)_2$ selon la réaction:



Pour les eaux chargées en sels de calcium, il faut faire une décarbonatation à la chaux et à la soude sous forme de carbonate de sodium, permet de réduire la dureté non carbonatée d'une eau. Selon les réactions suivantes [34]:





Dans une première étape, on a réduction de la dureté associée aux ions hydrogénocarbonates par précipitation du carbonate de calcium, c'est l'étape de décarbonatation à la chaux classique. Dans une seconde étape, l'addition de soude réalise une réaction d'échange entre le calcium et le sodium, permettant ainsi la réduction de la dureté non carbonatée associée au calcium [34].

A.IV.1.2.2. Vaccination acide

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et accessoirement sur la baisse du TAC. Les centrales à fort risque d'entartrage injectent donc des acides forts : acide sulfurique ou chlorhydrique, ce qui génère des rejets d'ions chlorure ou sulfates. On peut aussi vacciner au dioxyde de carbone (acide faible), qui est efficace pour protéger le condenseur, mais moins pour les packings à cause du dégazage dans la TAR, ce qui a pour avantage de ne pas introduire de contre-ions (chlorure, sulfates) en solution et dans les rejets (centrale de Chinon). Cette méthode est souvent moins efficace et surtout largement plus coûteuse [55].

A.IV.1.2.3. Séquestration

Cette méthode a été élaborée par DOMINGUEZ (1994), elle est basée sur la formation des molécules séquestrantes avec des cations métalliques et notamment de Ca^{2+} et Mg^{2+} et aussi de (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) résultant de la corrosion, ces molécules peuvent jouer un rôle dans la prévention de l'entartrage, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium [81].

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont [82] :

- l'acide nitrilotriacétique (NTA)
- l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA)
- l'acide N-hydroxyéthyléthylène diamine triacétique (HEDTA)
- l'acide 1,2- -tétracétique (DCyTA)
- les acides phosphoniques

Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en œuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca^{2+} et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement [82].

A.IV.1.2.4. Adoucissement

Les adoucisseurs d'eau sont destinés à éliminer la dureté de l'eau en utilisant une résine qui échange les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau avec des ions Na^+ [4], lorsque la résine est saturée la régénération de celle-ci se déclenche et se déroule automatiquement et s'effectue avec du chlorure de sodium (NaCl) sous forme de pastilles. Les ions sodium se fixent à nouveau sur la résine tandis que les ions calcium et magnésium sont évacués à l'égout sous formes de chlorure de calcium et de magnésium [82].

A.IV.1.2.5. Utilisation de polymères à visée antitartre

Les polymères (poly-carboxylates ou polyacrylates) ayant des effets antitartres et dispersant peuvent être utilisés comme inhibiteurs de tartre. Ils agissent par adsorption à la surface des germes de carbonate de calcium et rendent les germes moins adhérents, ou par adsorption à la surface des cristaux de carbonate de calcium et empêchent leur croissance [83,84].

A.IV.2. Les inhibiteurs d'entartrage

L'utilisation des inhibiteurs d'entartrage consiste à injecter des substances chimiques appelées tartrifuges dans l'eau à traiter avec une concentration efficace, au moyen d'une pompe doseuse, en effet ces substances agissent à des teneurs très faibles (qqq ppm), Ces inhibiteurs sont progressivement consommés et il faut en rajouter continuellement pour que le circuit soit bien protégé [74], les inhibiteurs doivent avoir un certain nombre de propriétés fondamentales : être stable dans le domaine de température utilisé, être efficace à faible concentration, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et protection de l'environnement, et finalement ils doivent être peu onéreux par rapport à l'économie qu'ils permettent de réaliser [82].

Le mécanisme de ces inhibiteurs est très mal expliqué à l'heure actuelle, Plusieurs modes d'action sont envisagés : ils peuvent retarder la germination, limiter la vitesse de croissance des cristaux, favoriser la germination homogène au détriment de la germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, leur donnant une structure très friable et non adhérente aux parois [42].

Les modes d'action des inhibiteurs de tartre, sont considérés de manière suivante :

A.IV.2.1. Inhibition de la germination

L'ensemble des inhibiteurs agissant sur la germination, ont pour effet d'augmenter le temps de germination t_g , selon TLILI ces inhibiteurs favorisent la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène. Deux manières sont possibles : diminuer la germination homogène : c'est-à-dire, les agents tartrifuges vont modifier le rayon critique des germes ; diminuer la nucléation hétérogène : dans ce cas, les produits vont s'absorber sur les surfaces possédant des sites de nucléation hétérogène. Ces inhibiteurs sont actifs à de très faibles concentrations. Ce mécanisme est connu sous le nom d'effet seuil, qui définit comme l'inhibition de la précipitation de dépôts par des concentrations très faibles. Au-delà, le produit perd son action d'inhibition par le phénomène de désorption en réagissant comme agent séquestrant (complexant) [85, 11].

A.IV.2.2. Inhibition de la croissance

Le mécanisme applique alors une absorption irréversible d'espèce d'inhibiteur dans les sites actifs de croissance des cristaux, ce qui entraîne leur blocage. Cette absorption entraîne donc une modification de la charge électrique qui initialement positive, devient négative. Ce qui conduit alors à une diminution du taux de saturation du milieu en devenant inférieur à 1.

La germination du CaCO_3 est toujours possible mais dès leur apparition les germes sont inhibés et ne peuvent plus croître [48].

L'action de ces produits sur la période de croissance peut avoir plusieurs effets : diminuer la croissance maximum V_0 ; élever le faciès des cristaux obtenus et/ou diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces [85].

A.IV.3. Classification des différentes familles de tartrifuges

L'ensemble des molécules susceptible d'inhiber la formation de tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Il existe plusieurs façons de classer ces inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteurs organiques, inorganiques, et verts), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate [82].

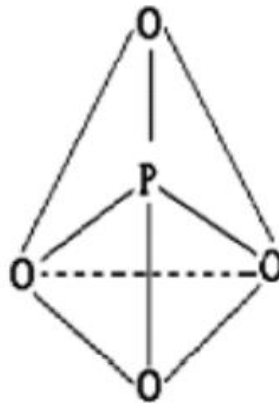
Les inhibiteurs couramment utilisés peuvent être classés en quatre groupes :

- Les phosphates inorganiques ;
- Les phosphates organiques ;
- Les polycarboxylates (PCA) ;
- Les inhibiteurs verts.

A.IV.3.1. Les phosphates inorganiques

Ils sont les premiers inhibiteurs de l'entartrage qui ont été employés à l'échelle industrielle. Ils ont permis de mettre en évidence l'effet de seuil : il a été constaté que de très faibles quantités de phosphates de sodium (1 à 10 ppm) suffisaient à inhiber la précipitation de solutions saturées en CaCO_3 [86,87].

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets de tétraèdre [82].



On distingue selon HADFI [53]:

- Les ortho phosphates ou hydrogénophosphates tels que: Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 .
- Les poly phosphates, formés de groupements linéaires de tétraèdres (PO_4^{3-}) tels que: $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
- Les cyclo phosphates méta phosphates, formés de motifs cycliques de tétraèdres (PO_4^{3-}) tels que: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ou $(\text{NaPO}_3)_n$.
- Ultraphosphates : formés de groupements ramifiés de tétraèdres (PO_4^{3-}).

Selon WALHA et al. (1998), les inconvénients des polyphosphates inorganiques dans le traitement des eaux est leur hydrolyse rapide en ions orthophosphates. Or, les polyphosphates sont des complexant de cations métalliques tels que: Fe^{3+} qui colorent les eaux [88].

La Figure (A.IV.3) représente la diminution de la concentration des polyphosphates en fonction du temps à différentes températures, la concentration initiale en polyphosphates est de 5 mg.L^{-1} [89].

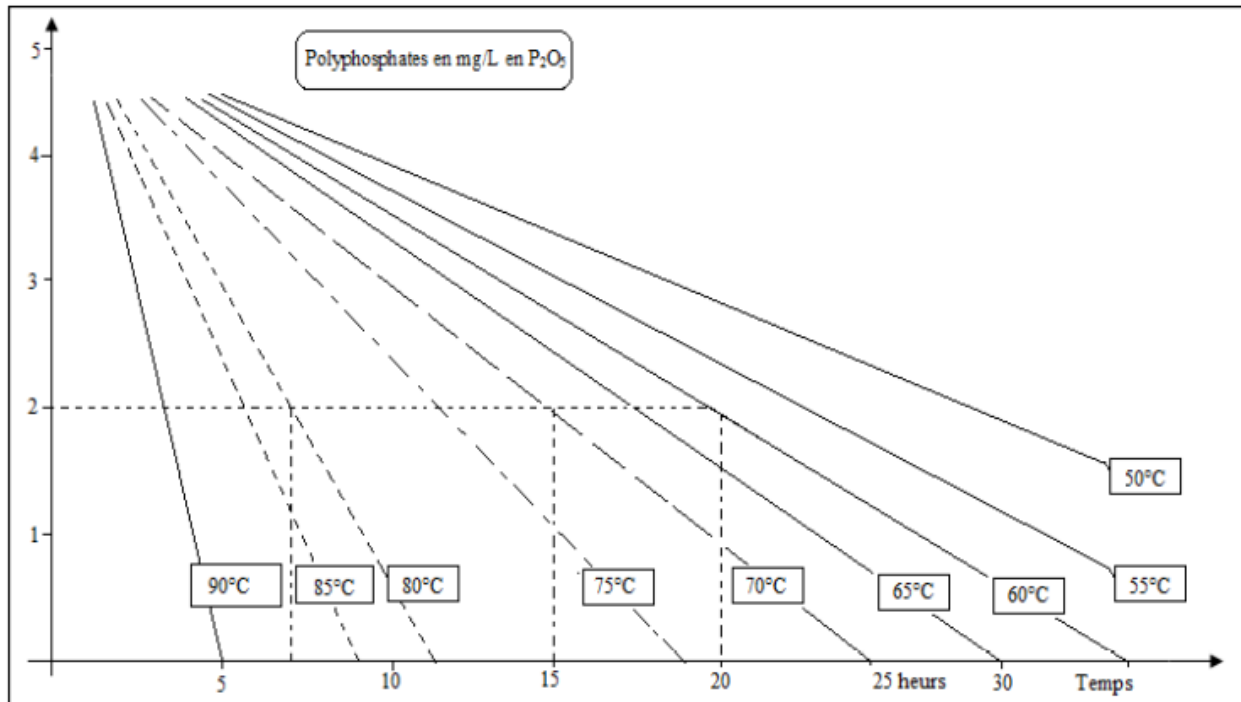


Figure A.IV.3 : Hydrolyse des Polyphosphates [89].

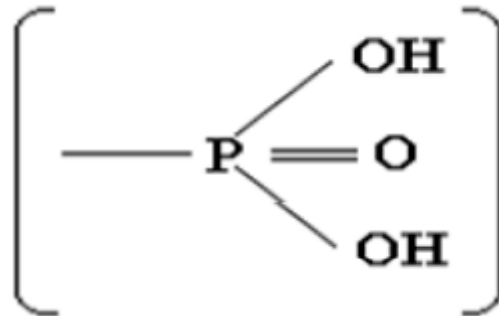
Ketrane et al. (2009) ont constaté d'après ces études par chronoampérométrie l'effet de cinq inhibiteurs commerciaux, trois à base de polyphosphate : Hexamétaphosphate de sodium (HMPS), tripolyphosphate de sodium (STPP), MEDPHOS, RPI2000 sodium polycarboxylate et un polyphosphate (SECAL) sur le phénomène d'entartrage, que dans les conditions expérimentales utilisées (concentration, température, etc), les phosphates étaient bien plus efficaces que le polyphosphate. Il a remarqué également que la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température [90].

EFTHIMIOS et al. (1987) ont constaté que la présence de (8.10^{-8} mol/dm⁻³) d'orthophosphates inorganiques dans la solution sursaturée à (pH=8.5 et T=25°C), inhibe complètement la croissance cristalline. L'adsorption de phosphates sur les sites de croissance active est responsable de la réduction du taux de croissance du cristal [91].

Ces inhibiteurs sont particulièrement efficaces pour des pH de 8 à 10, gamme de pH où la précipitation du carbonate de calcium est maximale, et le mécanisme proposé pour cette inhibition est l'adsorption de phosphate sur les sites actifs de la surface de la calcite, qui bloque la croissance cristalline [71].

A.IV.3.2. Les phosphonates organiques

Ces composés sont caractérisés par plusieurs groupements acides phosphonique H_2PO_3^- Associés à un radical organique le plus souvent par une liaison $-\text{N}-\text{CH}_2-$. Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement salifiés en général par Na^+ , K^+ ou NH_4^+ [82] :



Quelques exemples de phosphonates ayant trouvés des applications industrielles les plus usuels sont présentées dans la figure suivante :

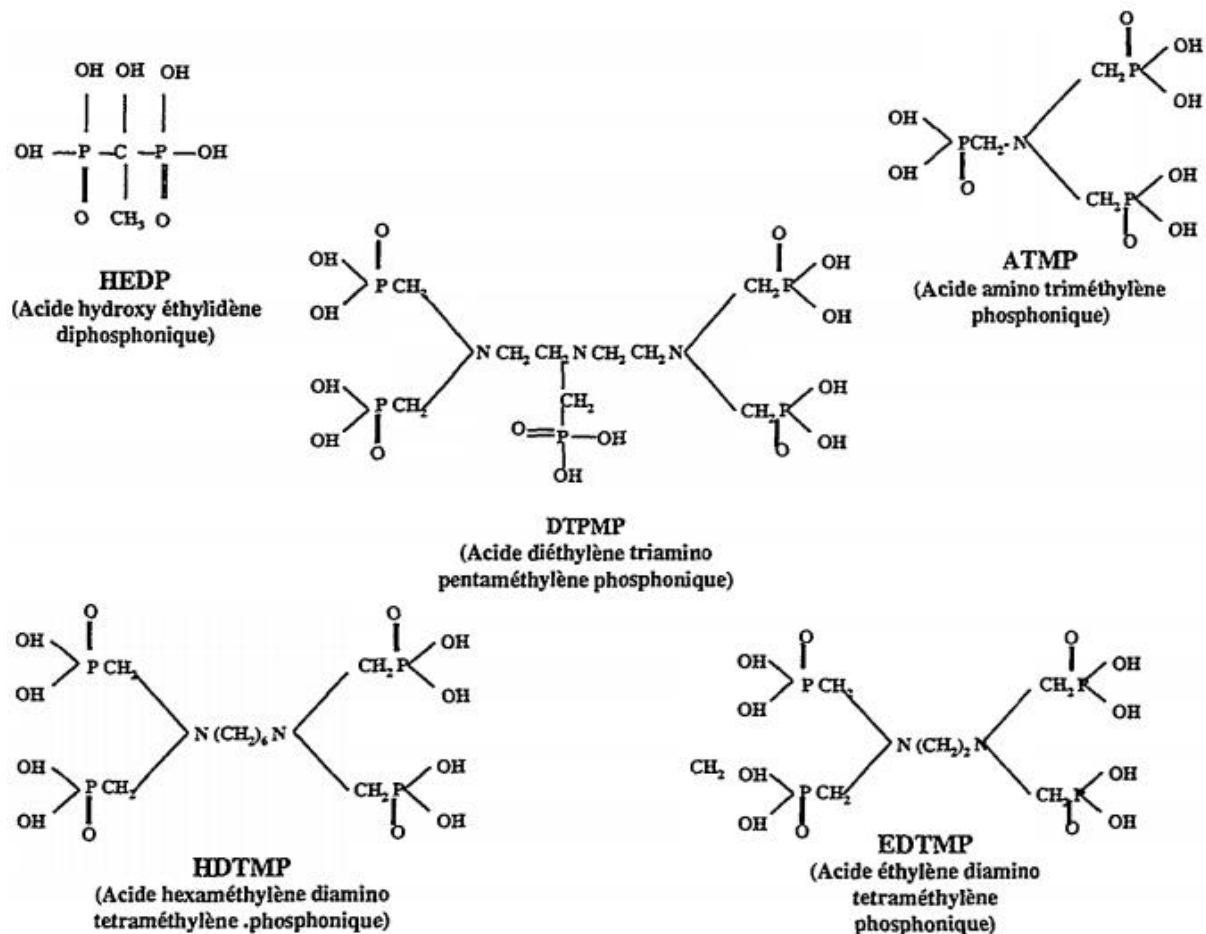


Figure A.IV.4 : Formules chimiques des composés phosphonates les plus usuels [42].

Ces produits manifestent une moindre sensibilité à l'hydrolyse et sont efficaces jusqu'à 80°C [27].

Ils agissent par effet de seuil, contrairement aux agents complexant, ce qui est économiquement intéressant. Cependant, certains phosphonates sont sensibles aux biocides oxydants à base de chlore, qui les décomposent en Orthophosphates [82].

D'après WALHA (1999), ces phosphates organiques sont des complexant de nombreux cations métalliques dont le calcium. Dans la lutte antitartre, ces produits agissent par effet de seuil : ils s'adsorbent sur les premiers germes de carbonate de calcium, modifient leur croissance et les rendent non adhérents. Ils sont utilisés à des teneurs extrêmement faibles (de l'ordre de ppm) très largement sous-stœchiométriques [87].

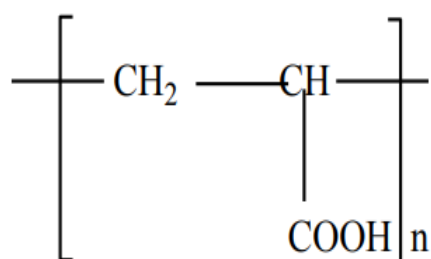
Leur domaine d'application est plus vaste que le simple pouvoir antitartre. En plus d'une utilisation classique dans le traitement des eaux de chaudières, on les utilise dans les réfrigérants industriels, la composition des détergents, l'extraction pétrolière (inhibition de la

précipitation du sulfate de calcium, dispersant du sulfate de baryum), la lutte contre la corrosion (en association avec le zinc) [92].

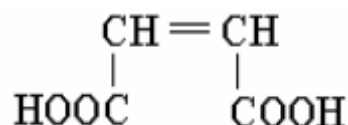
A.IV.3.3. Les polycarboxylates (PCA)

Ce sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxyliques. Ils sont obtenus principalement par [82]:

- la polymérisation de l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ conduisant aux homopolymères dont le motif de base est :



- La copolymérisation de l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ et de l'acide maléïque dont le motif de base est :



Les PCA utilisés pour leurs propriétés antitartre sont généralement ceux de faible masse moléculaire. Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de température [27]. Parmi les acides polycarboxyliques les plus familiers, on distingue : les acides polyacryliques, les acides polyméthacryliques et les acides polymaléïques.

Le mode d'action proposé pour ces inhibiteurs d'entartrage est le suivant [71] :

- Ils s'absorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux.
- Cette adsorption altère le mécanisme de croissance et de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés.

A.IV.3.4. Inhibiteurs verts

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteur d'entartrage éco-compatible et biodégradable devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers des molécules organiques non toxiques et une compatibilité environnementale généralement appelé « inhibiteurs verts » [82].

Ces inhibiteurs verts comprennent généralement d'abondants groupes hydroxyle et carboxyle, qui jouent un rôle essentiel dans la prévention de l'entartrage en raison de leurs excellents effets de chélation, et de dispersion des cristaux, parmi les inhibiteurs verts les plus familiers, on distingue : l'extrait de feuilles de figuiers (*Ficus carica* L) ; Aloé vera ; extrait de feuille d'olive (*Olea europaea* L) ; feuilles de *Punica granatum* ; extrait aqueux de *Paronychia Argentea* ... [93].

Néanmoins, cette biodégradabilité limite le stockage et l'utilisation à long terme d'extraits de plantes/ matériaux locaux. La décomposition des extraits de plantes par des micro-organismes peut être empêchée par l'addition de biocides et d'autres agents stabilisants. Par conséquent, certains extraits de plantes pourraient être mélangés avec des biocides pour obtenir des inhibiteurs de tartre efficaces [94].

A.IV.4. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs

Un inhibiteur d'entartrage doit vérifier un certains nombres de propriétés fondamentales tel que : être stable dans le domaine de température utilisé, être soluble dans l'eau, être efficace à faible concentration être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et protection de l'environnement [82].

Les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôt peuvent être significativement affectées par un certain nombre de facteurs et sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau A.IV.1. Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs [35].

Facteur	Effet sur le dosage
Temps	Le dosage augmente avec le temps de séjour
Degré de sursaturation	Le dosage augmente avec le niveau de sursaturation
pH	Le dosage augmente avec le pH qui influence positivement la vitesse d'entartrage
Température	Le dosage augmente avec la température à cause de son effet sur la cinétique
Suspensions solides	Le dosage devrait augmenter du fait de l'adsorption de l'inhibiteur sur ces suspensions solides
Sites actifs	Le dosage augmente si des sites actifs d'entartrage sont déjà présents

Partie B :
Mise en œuvre expérimentale

Mise en œuvre expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, l'étude de la précipitation du carbonate de calcium a été menée par la méthode du pH critique développée par Feitler en (1972). La première partie traite l'étude cinétique d'entartrage en mettant en évidence l'effet de la dureté de l'eau CCP (30, 40, 50°f) et l'effet de la température de l'eau CCP (30, 40, 50, 60 et 70°C).

La deuxième partie est consacrée à l'inhibition du tartre par ajout d'inhibiteur chimique à base de phosphonate. L'étude a pour objectif de déterminer le volume nécessaire en fonction de la dureté et de la température de l'eau.

B.1. Paramètres opératoires de la méthode du pH critique

- Dureté de l'eau calcocarboniquement pure (CCP) : 30, 40 et 50°f ;
- Température de l'eau : 30, 40, 50, 60 et 70°C ;
- Volume de la solution : 50ml ;
- NaOH à 0,01M ;
- Débit de dosage : 1ml/min ;
- L'inhibiteur : TD-ASCAL c'est un inhibiteur chimique à base de phosphonate.

Notre travail consiste à l'optimisation de volume de l'inhibiteur en fonction de la dureté et de la température de l'eau CCP.

B.2. Dispositif expérimental

Le montage utilisé est représenté sur la figure suivante :

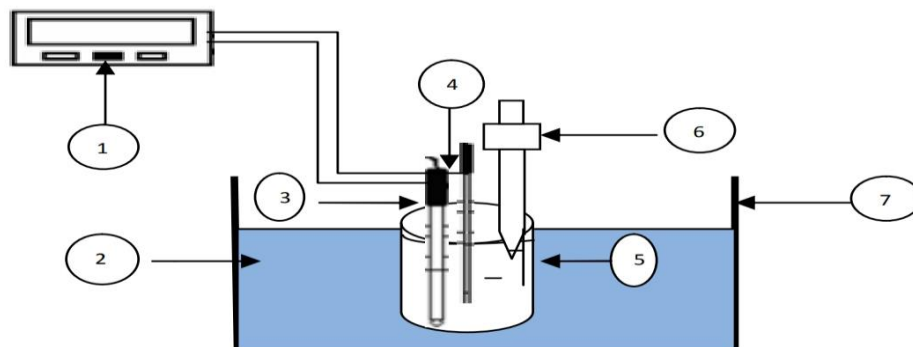


Figure B.1. Le montage expérimental de la méthode de pH critique.

- | | | |
|--------------------------|----------------------|-----------------|
| 1) pH-mètre. | 2) Eau thermostatée. | 3) Sonde de pH. |
| 4) Sonde de température. | 5) Bécher. | 6) Seringue |
| 7) Bain marie. | | |



Figure B.2. Photo de montage expérimental de la méthode de pH critique.

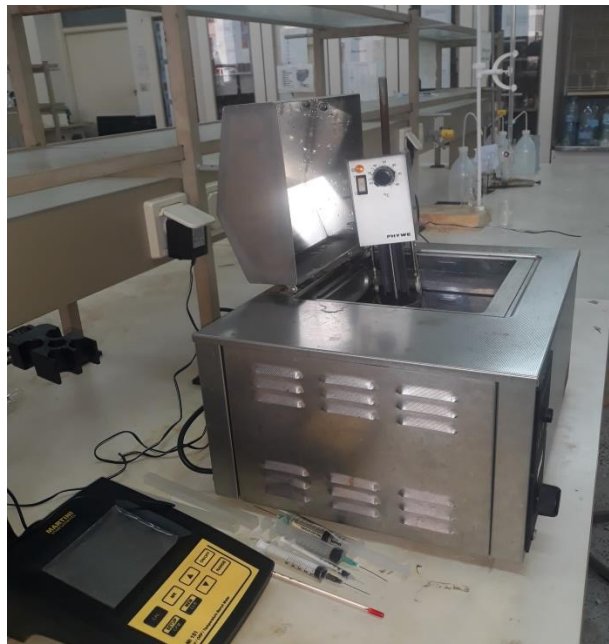


Figure B.3. Photo de montage expérimental de la méthode de pH critique.

B.2.1. pH-mètre avec sonde de température

Un pH-mètre de marque HANNA et de type 211 muni d'une sonde de température. Les mesures sont effectuées avec une précision de $\pm 0,01$ pour la mesure de pH et $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pour la température. La valeur de la température est donnée automatiquement grâce à la compensation des mesures de pH par le mode de température H17669/2W.

B.2.2. Bain-marie

Le bain-marie utilisé est de marque MEMMERT de type 200, avec une puissance de 1200 W et qui peut chauffer jusqu'à 150°C .

B.2.3. Seringue

Le dosage de la solution CCP avec du NaOH à un débit volumique de 1ml/min a été réalisé en utilisant une seringue de 10 ml.

B.2.4. Micropipette

Afin de suivre la cinétique de l'entartrage dans la cellule, des échantillons sont prélevés par une micropipette de volume très précis de 1ml.

B.3. Préparation des solutions

B.3.1. Préparation de la solution de NaOH à 0,01M

Pour préparer cette solution, dissoudre 0,1g de NaOH de masse molaire $M=40\text{g/mol}$ dans une fiole de 250 ml.

B.3.2. Préparation de la solution calco-carbonique pure (CCP)

La solution calco-carbonique pure est préparée par faire dissoudre le carbonate de calcium dans de l'eau distillée à l'aide de barbotage du CO_2 pur et une légère agitation, cette solution contient que les ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- selon la réaction suivante :



Le barbotage se fait en 8 à 12 heures et selon la dureté de la solution à utiliser et jusqu'à ce que la solution soit claire et aucun grain de carbonate de calcium n'apparaît. On obtient un pH compris entre 5,6 et 5,8.

Pour chaque eau étudiée, il n'est pas aisé d'obtenir le même pH initial, car ces eaux étant fortement sursaturées en dioxyde de carbone, elles ont une tendance à se dégazer.

B.3.3. Solution de l'EDTA à 0,001M

Elle est utilisée pour le titrage complexométrique fondé sur la formation des complexes entre les cations et l'anion éthylendiaminetetraacétique (EDTA), qu'on symbolise par Y^{4-} selon la réaction suivante:



Pour préparer la solution, il faut dissoudre 379mg d'EDTA en poudre de masse molaire $M=372,24\text{g/mol}$ et de pureté 80% dans de l'eau distillée, dans une fiole de 1litre.

B.3.4. Indicateur coloré (Net)

L'indicateur coloré pour dosage est le noir d'ériochrome, préparé en dissolvant 1g de noir d'ériochrome (Net), dans 25 ml d'eau distillée et de 75 ml de triéthanolamine.

B.3.5. Solution tampon pH=10

Dissoudre 67,5g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale $\text{C}(\text{NH}_3) = 25\%$. Ajouter ensuite 5g de sel disodique de magnésium de l'EDTA

($C_{10}H_{12}N_2O_8Na_2Mg$) et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

B.3. Procédures expérimentales

Avant tout commencer il faut vérifier l'étalonnage de pH-mètre pour pH=4 ; pH=7 ; pH=10 et brancher le bain thermostatée. Après avoir mis en marche les appareils expérimentaux, le bain thermostatée est fixé à la température désiré

Prélevé un échantillon de 50 ml de la solution calco-carbonique pure et vérifier son pH, il faut qu'il sera entre 5,6 et 5,8, et la verser dans un bécher de 100 ml, il faut l'utiliser fraîche pour qu'il y'aura pas de dégazage de CO_2 , immerger la solution dans le bain jusqu'à atteindre la température désiré. Quand la température se stabilise il faut faire le premier prélèvement à l'aide d'une micropipette, la solution est doser à l'aide d'une seringue remplie avec de la soude NaOH gouttes par gouttes jusqu'à avoir une précipitation et on fait un deuxième prélèvement aux temps de germination et un dernier prélèvement à la fin, le dosage est arrêter jusqu'à la stabilisation de pH de la solution.

Chaque échantillon prélevé faut rajouter 3 gouttes de NET et 3 gouttes de tampon pH=10, les échantillons sont dosés immédiatement à l'aide de la solution d'EDTA en agitant constamment. Verser rapidement au début du dosage puis lentement vers la fin. Ajouter la solution d'EDTA goutte à goutte des que la couleur de la solution commence à virer du rouge et du violet au bleu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA. Afin de déterminer le titre calcique TCa de la solution.

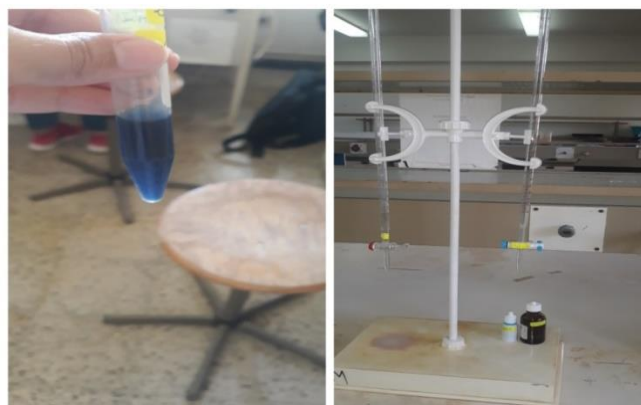


Figure B.4 : Dosage de la solution CCP avec de l'EDTA.

B.4. Présentation de l'inhibiteur

L'inhibiteur d'entartrage utilisé lors de ce travail est un inhibiteur à base de phosphonates dilué dans l'eau.

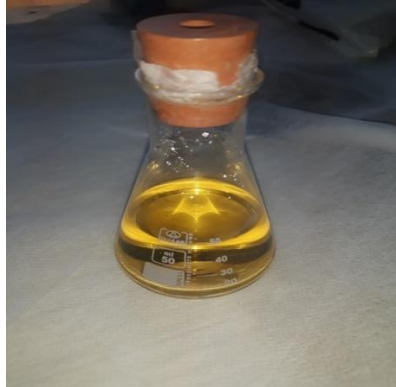


Figure B.4. L'inhibiteur chimique.

➤ **Propriétés physiques et chimiques :**

Nom : TD-ASCAL.

Etat physique : liquide.

Couleur : jaune.

Odeur : inodore.

Poids spécifique : 1,17 kg/l à 20°C.

pH (produit pur) : 2,4

pH (Sol 5% en eau distillée) : 2,8 env.

Solubilité en eau (% en poids) : complète

Point d'inflammation : >100.

Partie C :

Résultats et discussion

Dans le présent chapitre seront présentées les principaux résultats expérimentaux ainsi que leurs discussions. Tous les résultats ont été obtenus par la méthode du pH critique qui consiste à doser la solution avec de la soude NaOH à 0,01M et le suivi de pH de la solution jusqu'à la chute de pH qui indique le début de précipitation et d'estimer la valeur du pH critique et le temps de germination correspondant.

La première partie, est consacrée à l'étude cinétique de précipitation du carbonate de calcium en mettant en évidence l'effet de la dureté et de la température de l'eau CCP.

La seconde partie est consacrée à l'inhibition du tartre par ajout d'inhibiteur chimique à base de phosphonate. L'objectif de l'étude est de déterminer le volume d'inhibiteur nécessaire en fonction de la dureté de l'eau CCP (30, 40 et 50°f) et de la température de l'eau CCP (30, 40, 50, 60 et 70°C).

C.I. Etude de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode du pH critique

La technique consiste à doser la solution CCP par la soude NaOH à 0,01M à un débit de 1 ml/min jusqu'à avoir une chute de pH qui indique début de précipitation de carbonate de calcium. Cette technique rapide est simple à mettre en œuvre.

Nous avons suivi le long des expériences le pH de la solution ainsi que le titre calcique pour trois duretés 30, 40 et 50°f et 5 températures, à savoir 30, 40, 50, 60 et 70°C, pour déterminer le temps de germination et le pH_c de chaque solution.

C.I.1. Etude préliminaire

La figure C.1 montre l'évolution de pH en fonction de temps pour une eau CCP à 30°f et à 30°C. Une augmentation de pH est remarquée à premières instantes jusqu'à atteindre un $pH_c=9,03$ à un temps de germination de $t_g=16$ min.

L'évolution de pH est due à l'ajout successive de NaOH gouttes par gouttes jusqu'à une quantité suffisante de CO_3^{2-} soit présente pour déplacer la solubilité de $CaCO_3$ et que sa précipitation se produise. Pour rétablir l'équilibre nécessaire, la réaction (Eq.C.4) se déplace vers la droite pour générer plus de CO_3^{2-} et en même temps créer du H^+ supplémentaire. La présence de H^+ supplémentaire abaisse le pH. C'est cette séquence qui entraîne la diminution du pH lorsque du NaOH supplémentaire est ajoutée. Ces différentes transformations se traduisent par l'ensemble des réactions suivantes :

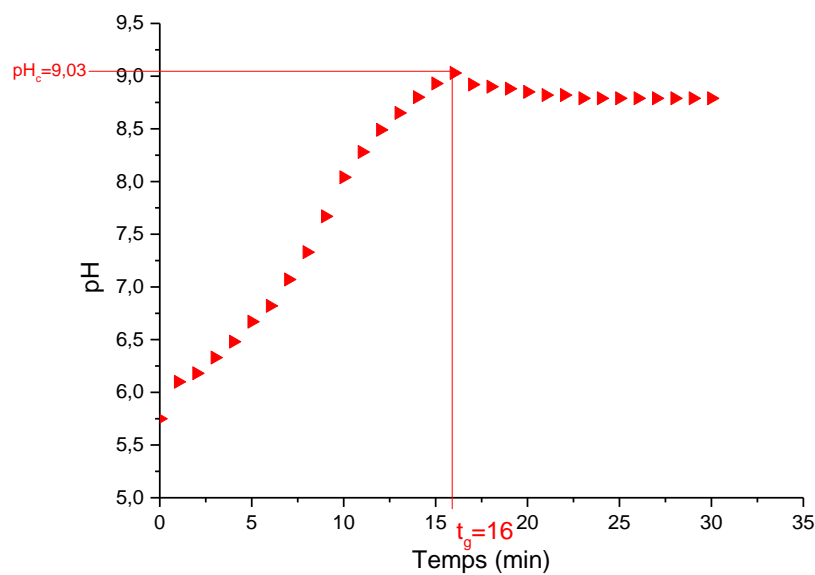


Figure C.1. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et 30°C.

La figure C.2 représente la courbe de variation du titre calcique en fonction du temps, à l'instant initiale avant le dosage on à 30°f, après 16 min qui est le temps de germination on remarque une diminution de titre calcique.

La stabilité de titre calcique au début de l'expérience nous montre que la précipitation de carbonate de calcium n'est pas encore produite, cette période correspond à la phase de germination qui nous permet de définir un temps de germination (dans notre cas $t_g=16\text{min}$), après la germination on aura la croissance cristalline, la solution est saturée, la précipitation commence et la concentration en ions Ca^{2+} diminue (Figure C.2).

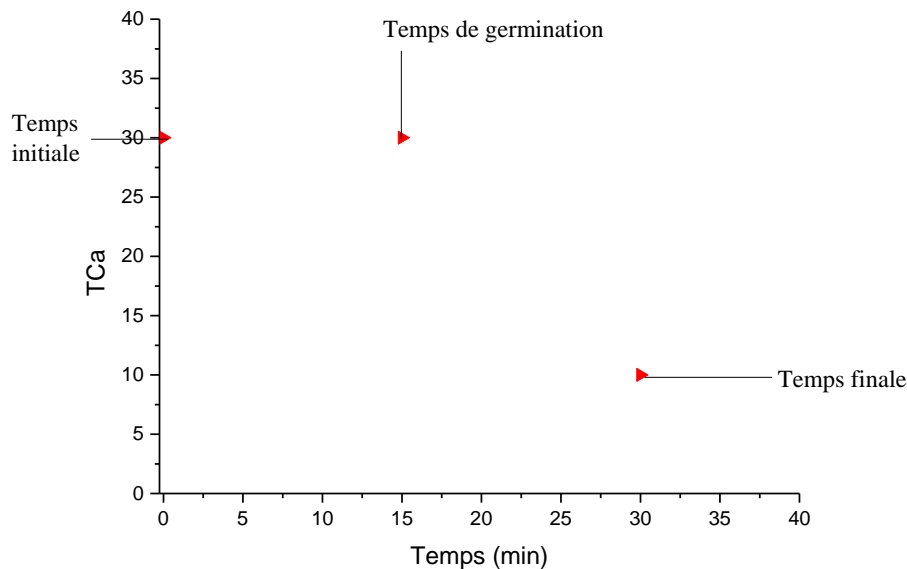


Figure C.2. Evolution du titre calcique d'une eau CCP à 30°F et 30°C.

C.I.2. Effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO_3

La dureté de l'eau a un grand effet sur l'entartrage. Elle favorise la formation de carbonate de calcium. En effet, plus l'eau est dure, plus le carbonate de calcium se précipite rapidement et en grande quantité.

L'effet de la dureté de l'eau et de la température est mis en évidence.

C.I.2.1. Effet de la dureté à 30°C

La figure C.3 représente l'évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°C pour trois duretés (30, 40 et 50°F).

Les valeurs du pH critiques se différencient pour les trois duretés, elles correspondent respectivement au pH critiques suivants : 9,03 ; 8,83 et 8,81 pour les duretés 30, 40 et 50°F. Le pH diminue avec l'augmentation de la dureté.

Quant au temps de germination, il diminue quand la dureté augmente, les valeurs du temps de germination atteintes pour 30, 40 et 50°F sont respectivement 16min, 14min et 12min.

Ces valeurs inversement proportionnelles indiquent que la sursaturation est atteinte plus vite pour les eaux dures, plus l'eau contient beaucoup d'ions Ca^{2+} plus elle va se précipiter rapidement.

Les courbes C.3 ; C.4 ; C.6 et C.7 représentent l'ensemble des courbes d'évolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30, 40 et 50°F. Les courbes présentent la même allure. Cependant, il est aisé de constater la différence qui subsiste au niveau des valeurs du pH critique et temps de germination.

Les hautes duretés ont des valeurs de pH critique et temps de germination petit.

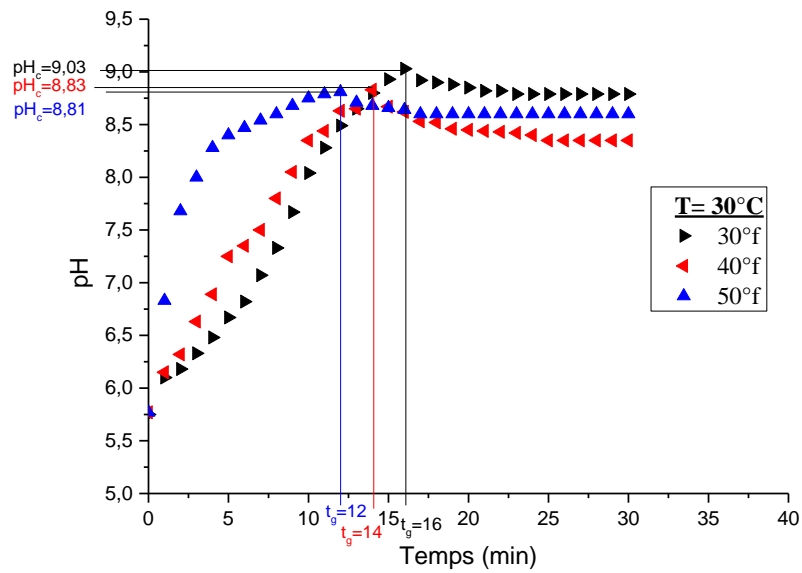


Figure C.3. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

C.I.2.2. Effet de la dureté à 40°C

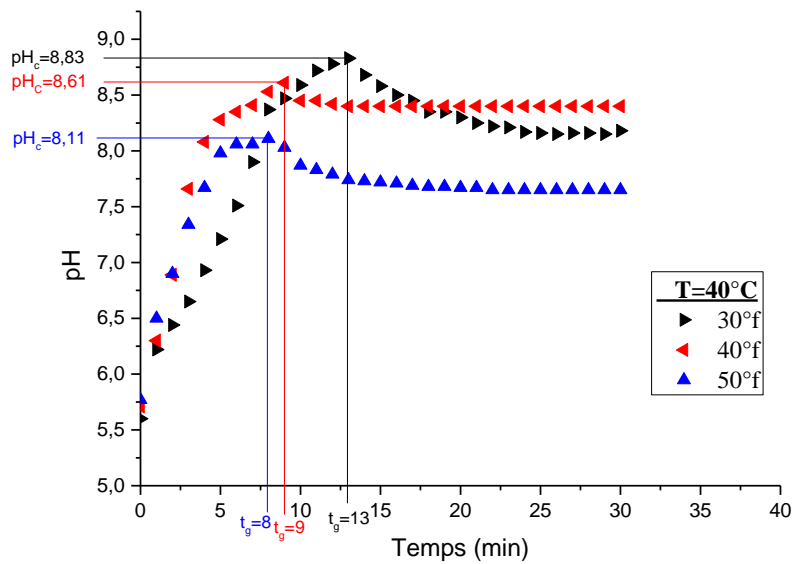


Figure C.4. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.

C.I.2.3. Effet de la dureté à 50°C

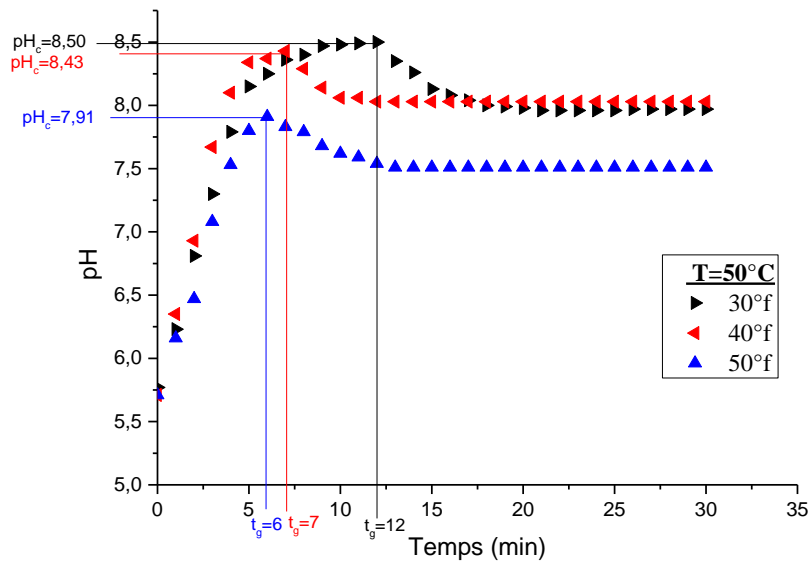


Figure C.5. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.

C.I.2.4. Effet de la dureté à 60°C

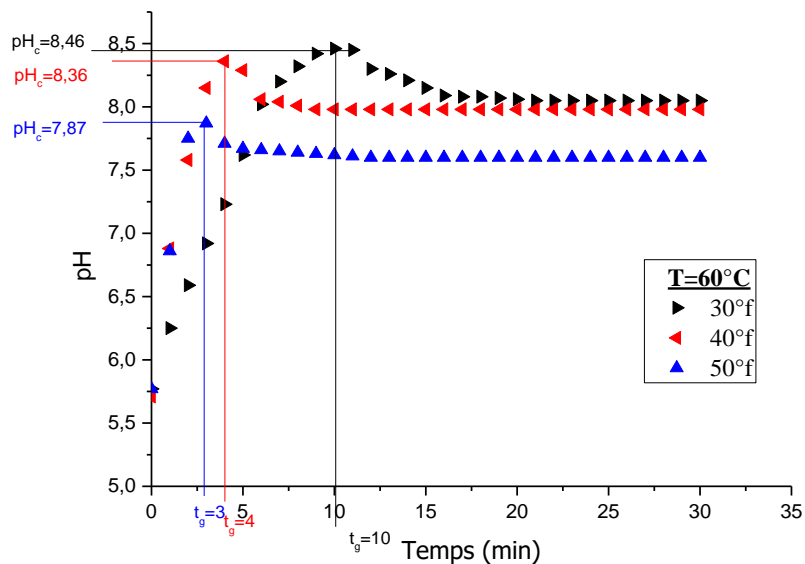


Figure C.6. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 60°C.

C.I.2.5. Effet de la dureté à 70°C

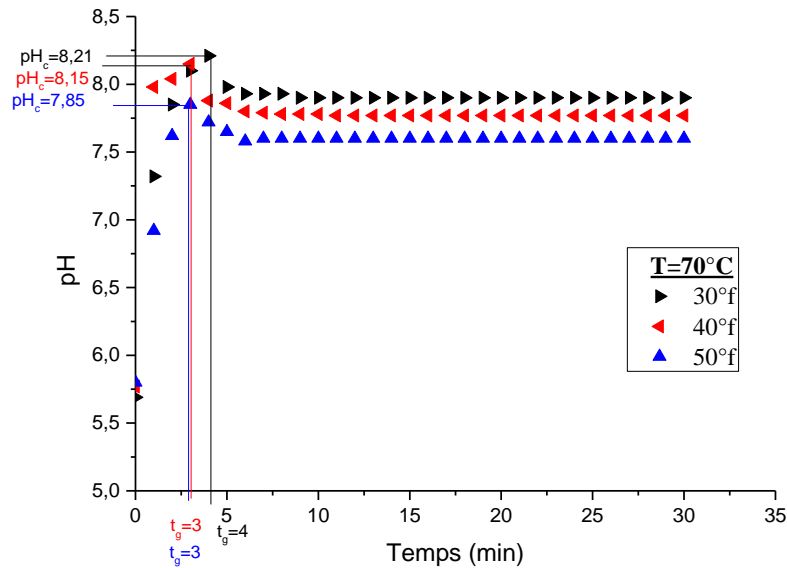


Figure C.7. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 70°C.

C.I.3. Effet de la température de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO₃ à dureté constante

La précipitation de carbonate de calcium est favorisée par l'élévation de la température de l'eau, cette partie est consacré à étudier l'effet de la température sur la précipitation de carbonate de calcium et l'utilisation de cinq température 30 ; 40 ; 50 ; 60 et 70°C, pour des eaux CCP à 30, 40 et 50°f.

Les courbes C.8 ; C.9 et C.10, montre l'évolution temporelle de pH des solutions CCP à différentes dureté en fonction du temps, les pH_c sont atteint rapidement avec les hautes températures.

Pour la dureté 30°f à 30°C son temps de germination est de 16 min et pour 50°f à 70°C en 3min, donc plus l'eau est dure et sa température et grande la précipitation est assez rapide.

C.I.3.1. Effet de la température à 30°f

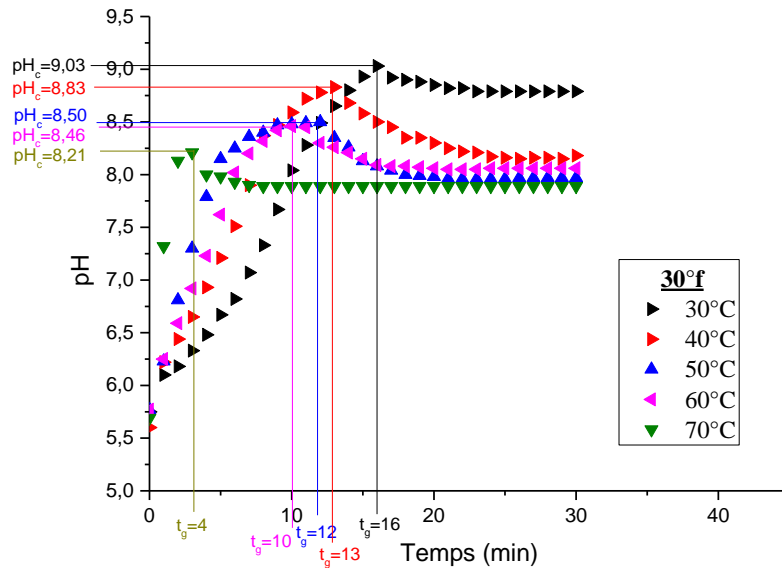


Figure C.8. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.

C.I.3.2. Effet de la température à 40°f

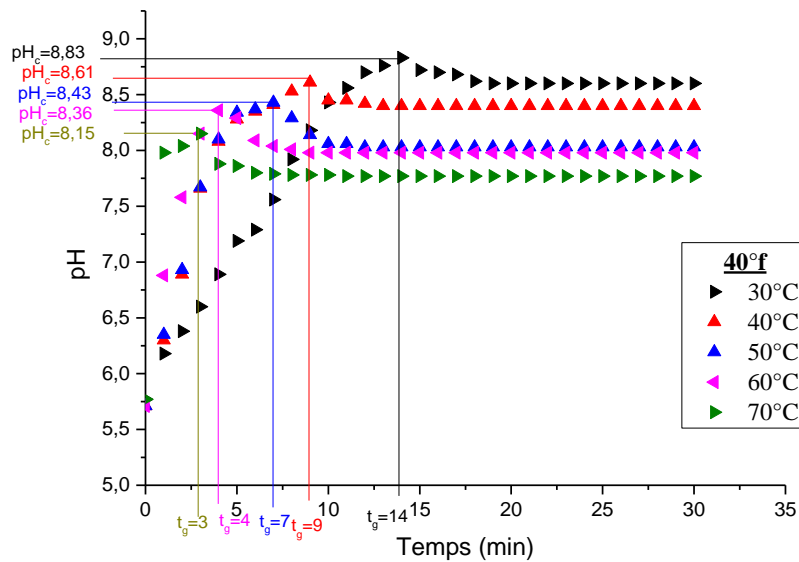


Figure C.9. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40°f et à différentes températures.

C.I.3.3. Effet de la température à 50°f

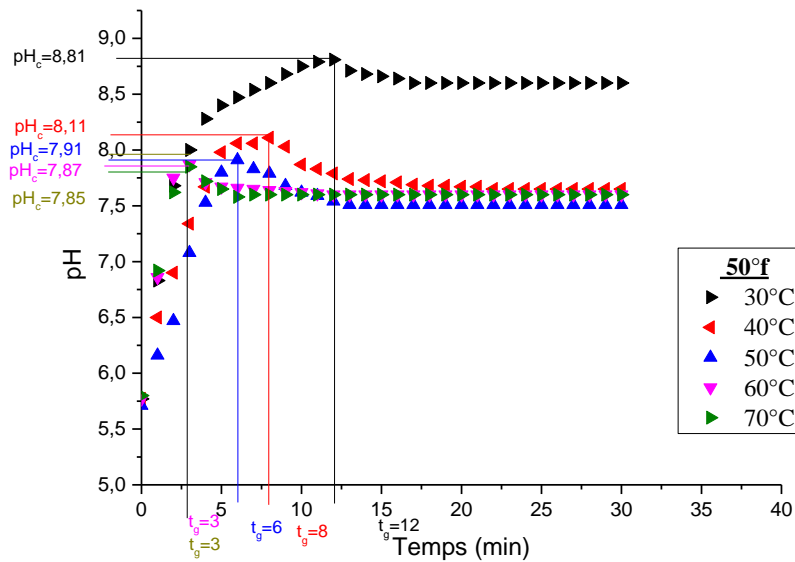


Figure C.10. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.

Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales des différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet de la dureté et de la température sur la cinétique de l'entartrage sur les eaux CCP :

Tableaux C.1. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

		Température (°C)				
Dureté (°f)	Paramètres	30	40	50	60	70
30	pH _c	9,03	8,83	8,50	8,46	8,21
	tg (min)	16	13	12	10	4
40	pH _c	8,83	8,61	8,43	8,36	8,15
	tg (min)	14	9	7	4	3
50	pH _c	8,81	8,11	7,91	7,87	7,85
	tg (min)	12	8	6	3	3

Les courbes de l'évolution de pH en fonction du temps ont la même allure, au début une ascension rapide est remarquée jusqu'à atteindre un pH_c correspondant à un temps de

germination t_g , temps à partir duquel le début de précipitation du carbonate de calcium a lieu. En effet, plus l'eau est dure et sa température est élevée, plus le carbonate de calcium précipite rapidement ce qui induit des temps de germination plus courts.

C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage et l'optimisation de volume en inhibiteurs

C.II.1. Etude préliminaire

Pour prévenir la précipitation de carbonate de calcium rencontré dans ce travail, un traitement chimique préventif est utilisé, ce dernier consiste à injecter des à faibles quantités d'inhibiteur dans les solutions à traité, à savoir eau calco-carboniquement pure (CCP) à différentes duretés (30, 40 et 50°f) et à différentes températures de l'eau (30, 40, 50, 60 et 70°C). L'injection se fait lorsque la solution se stabilise à la température désirée puis la solution est dosée avec de la soude NaOH à un débit volumique de 1 ml/min (goutte par goutte). Dans cette partie, l'effet d'un inhibiteur chimique sur le dépôt de carbonate de calcium est étudié. Le volume optimal nécessaire pour inhiber totalement la précipitation du tartre est aussi déterminé.

C.II.2. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

Les figures ci-dessous (C.11 jusqu'à C.15) illustrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau calco-carboniquement pure à 30°f et à différentes température (30, 40, 50, 60 et 70°C).

Les temps de germination augmentent avec le volume en inhibiteur, à partir des volumes supérieurs ou volume optimale l'inhibition devient totale et on observe plus de précipitation pendant la période d'essais.

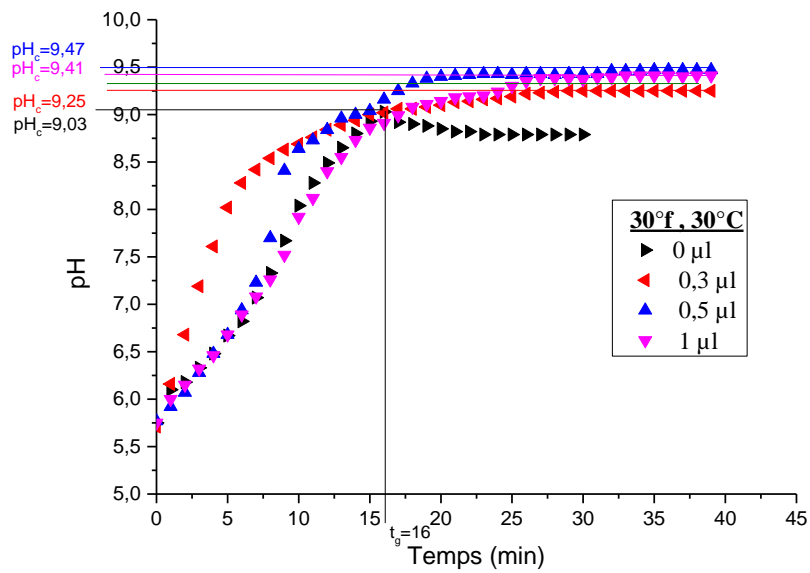


Figure C.11 : Évolution temporelle du pH d’une eau CCP à 30°f et à 30°C en présence d’inhibiteur.

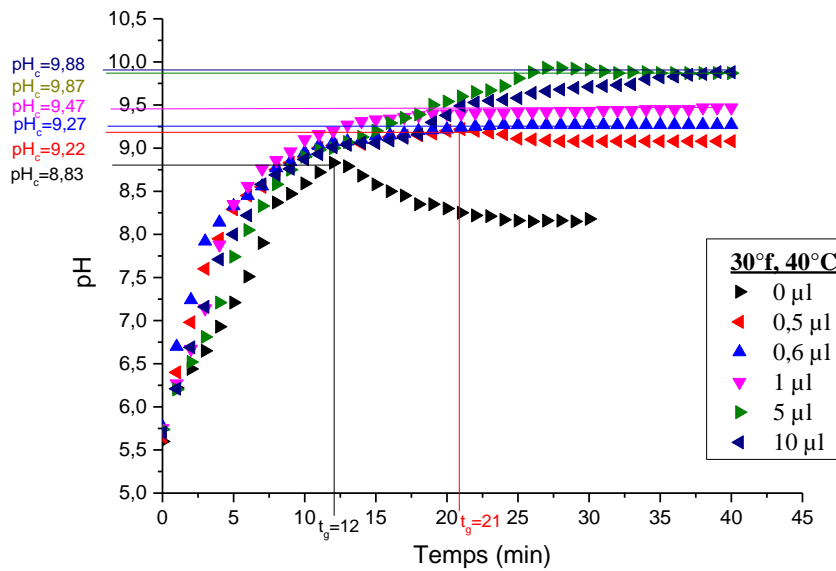


Figure C.12 : Évolution temporelle du pH d’une eau CCP à 30°f et à 40°C en présence d’inhibiteur.

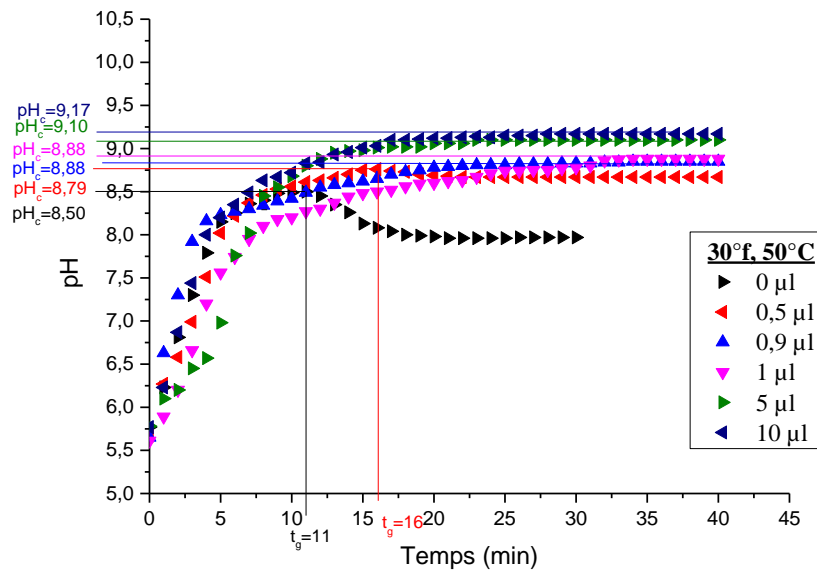


Figure C.13 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 50°C en présence d'inhibiteur.

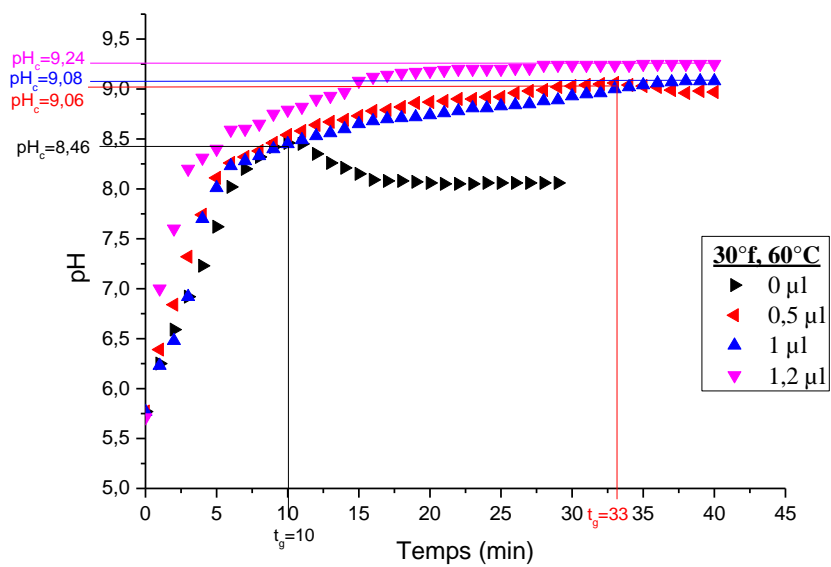


Figure C.14 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 60°C en présence d'inhibiteur.

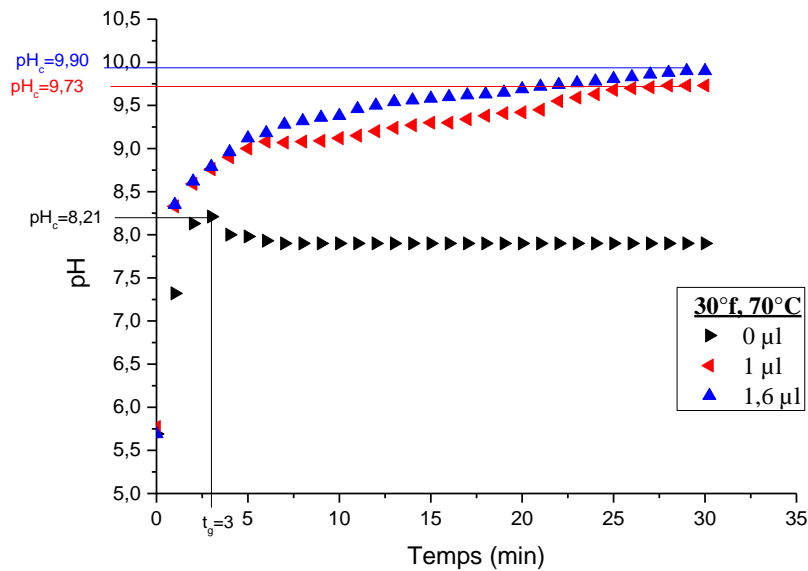


Figure C.15 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°C et à 70°C en présence d'inhibiteur.

L'inhibiteur est ajouté à l'eau CCP à de faibles volumes puis augmenter progressivement jusqu'à atteindre l'inhibition totale du tartre ce qui correspond au volume optimal. L'inhibiteur ajouté à l'eau au-delà du volume optimal ne montre aucun effet notable, ce qui corrobore le fait que l'inhibiteur agit par effet de seuil. Le même effet a déjà été observé avec d'autres inhibiteurs d'entartrage par voie électrochimique [90].

C.II.3. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 30°C et à différentes températures

L'ensemble des valeurs des volumes optimaux obtenus à différentes températures et à la dureté de 30 °f est récapitulé dans le Tableau C.2. L'examen des valeurs montre qu'à faible dureté (30 °f), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (0,3 µl à 30°C ; 0,6 µl à 40°C ; 0,9 µl à 50°C ; 1,2 µl à 60°C et 1,6 µl à 70°C) et cette tendance se poursuit pour les duretés 40 et 50°f. Par contre, plus la dureté de l'eau traitée devient importante, plus il faut augmenter le volume en inhibiteur pour pouvoir inhiber la précipitation du carbonate de calcium.

Tableaux C.2. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures.

Dureté (°f)	Volume optimale d'inhibiteur (µl/L)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
30	0.3	0.6	0.9	1.2	1.6

Afin de mieux appréhender le volume optimal d'inhibiteur à ajouter à l'eau CCP en fonction de la température, les résultats expérimentaux ont montré que le volume d'inhibiteur évolue linéairement avec la température (figure C.16)

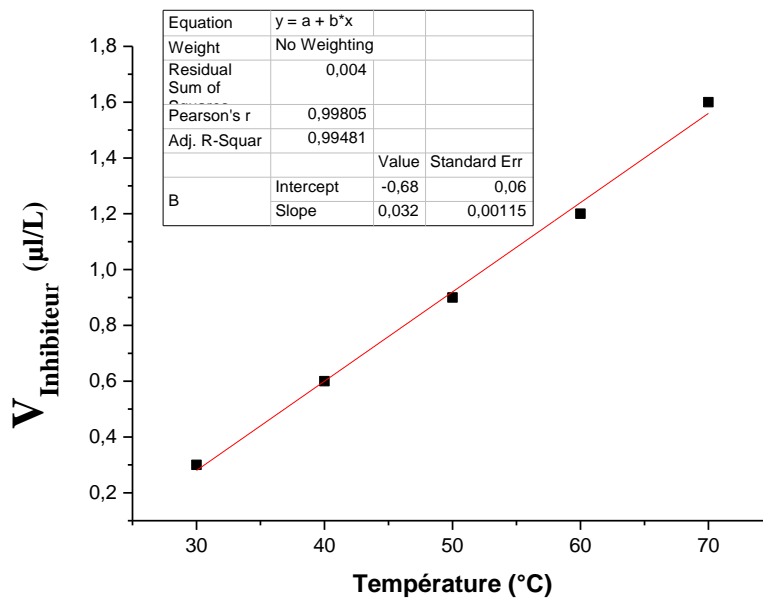


Figure C.16 : Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 30°f.

C.II.4. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

Les figures ci-dessous de (C.17) à (C.21) montrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP pure à 40°f et à différentes température (30, 40, 50, 60 et 70°C).

Les temps de germination croient avec le volume en inhibiteur, à partir des volumes supérieurs ou volume optimale un palier constant est observé pendant la période d'essais, ce qui traduit l'inhibition totale de l'entartrage.

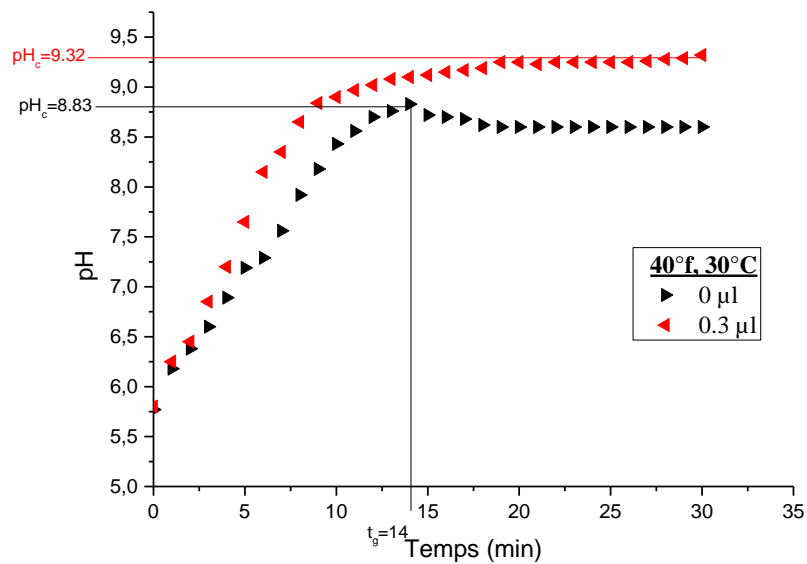


Figure C.17 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

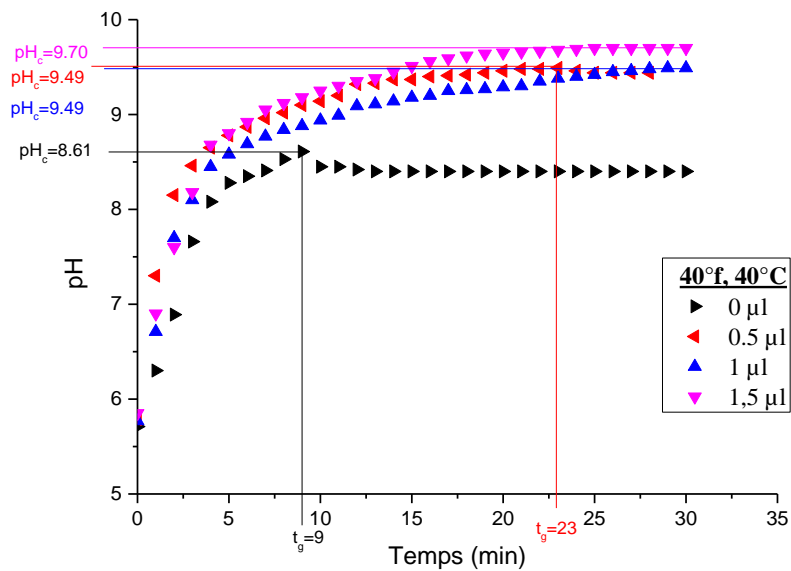


Figure C.18 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

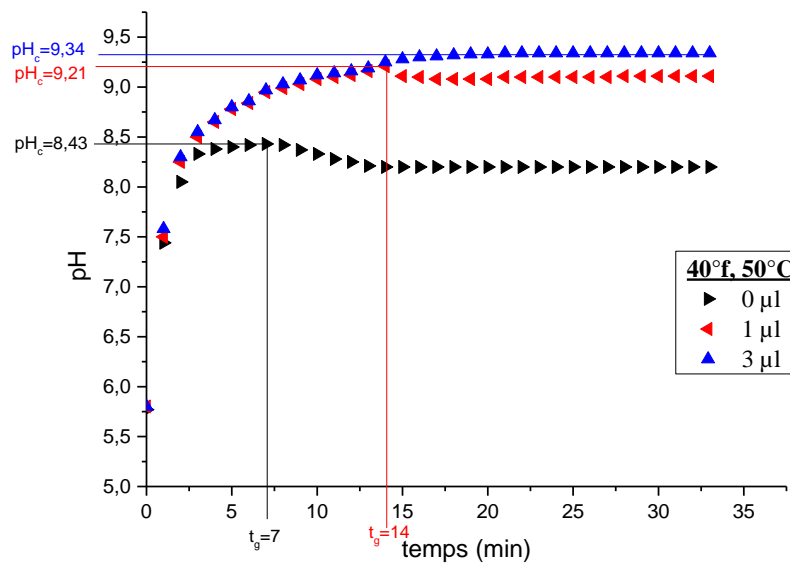


Figure C.19 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 50°C en présence d'inhibiteur.

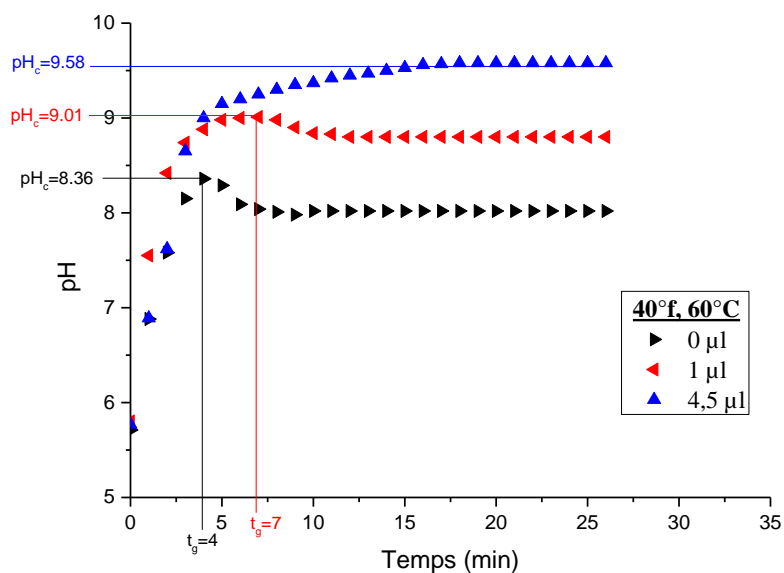


Figure C.20 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 60°C en présence d'inhibiteur.

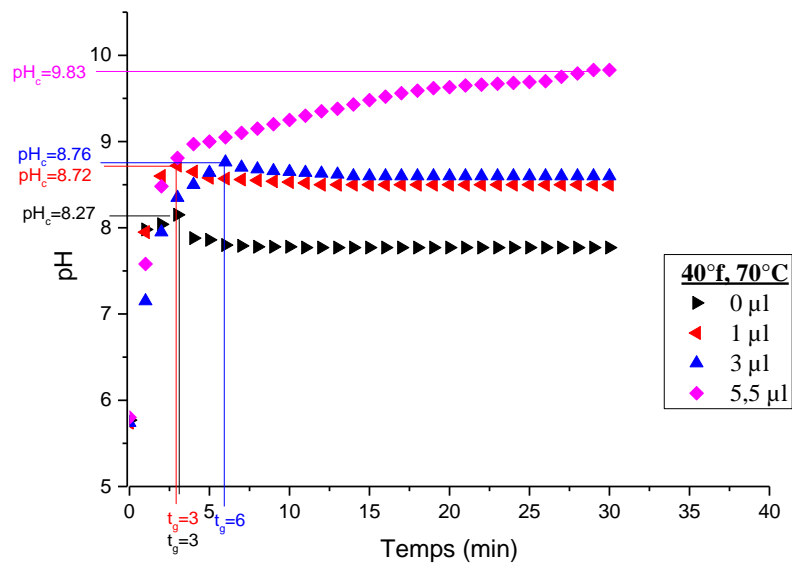


Figure C.21 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 70°C en présence d'inhibiteur.

L'ajout de l'inhibiteur commence par des faibles volumes jusqu'à atteindre le volume optimal ou l'inhibition est totale. L'inhibiteur ajouté à l'eau au-delà du volume optimal ne montre aucun effet notable, ce qui corrobore le fait que l'inhibiteur agit par effet de seuil. Le même effet a déjà été observé avec d'autres inhibiteurs d'entartrage par voie électrochimique [90].

C.II.5. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 40°F et à différentes températures

L'ensemble des valeurs des volumes optimaux obtenues aux différentes températures et à la dureté de 40°F sont sur le Tableau C.3. L'examen des valeurs du tableau ci-dessous montre qu'à la dureté (40°F), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (0,3 µl à 30°C ; 1,5 µl à 40°C ; 3 µl à 50°C ; 4,5 µl à 60°C et 5,5 µl à 70°C). Par contre, plus la dureté de l'eau traitée devient importante, plus il est nécessaire d'augmenter le volume en inhibiteur pour pouvoir inhiber la précipitation de carbonate de calcium.

Tableaux C.3. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 40°f et à différentes températures.

Dureté (°f)	Volume optimale d'inhibiteur (µl/L)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
40	0.3	1.5	3	4.5	5.5

Afin de mieux appréhender le volume optimal d'inhibiteur à ajouter à l'eau CCP en fonction de la température, les résultats expérimentaux ont montré que le volume d'inhibiteur évolue linéairement avec la température (figure C.22).

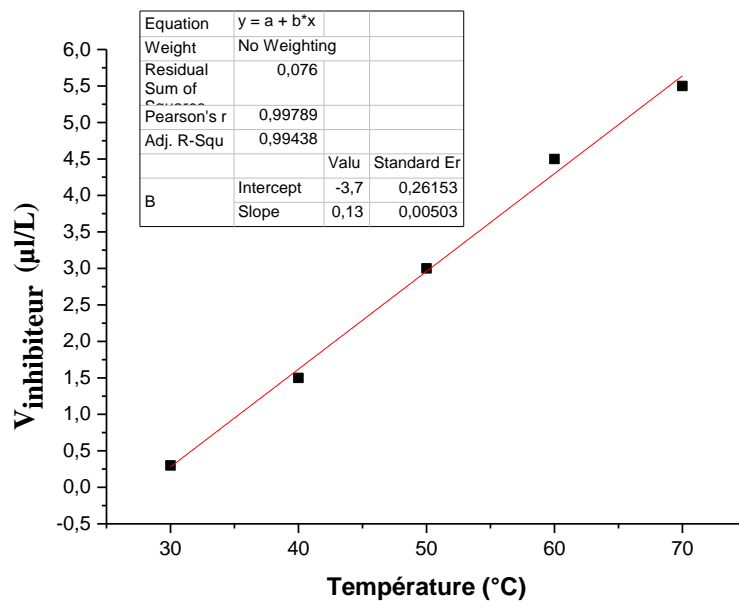


Figure C.22 : Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 40°f.

C.II.6. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

Les figures ci-dessous de (C.23) à (C.27) montrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP pure à 50°f et à différentes températures (30, 40, 50, 60 et 70°C).

L'augmentation de volume en inhibiteur, entraîne une augmentation du temps de germination, à partir des volumes supérieurs ou volume optimal un palier constant est observé pendant la période d'essais, c'est l'inhibition totale de tartre.

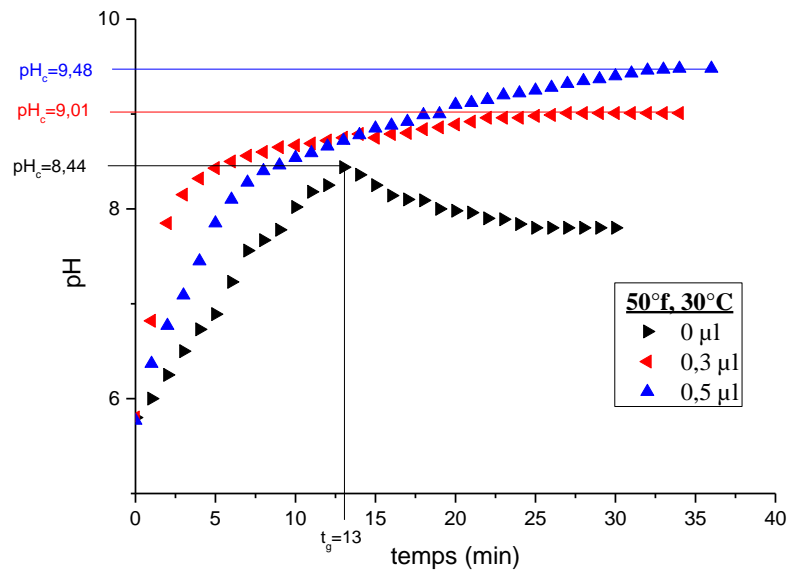


Figure C.23 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

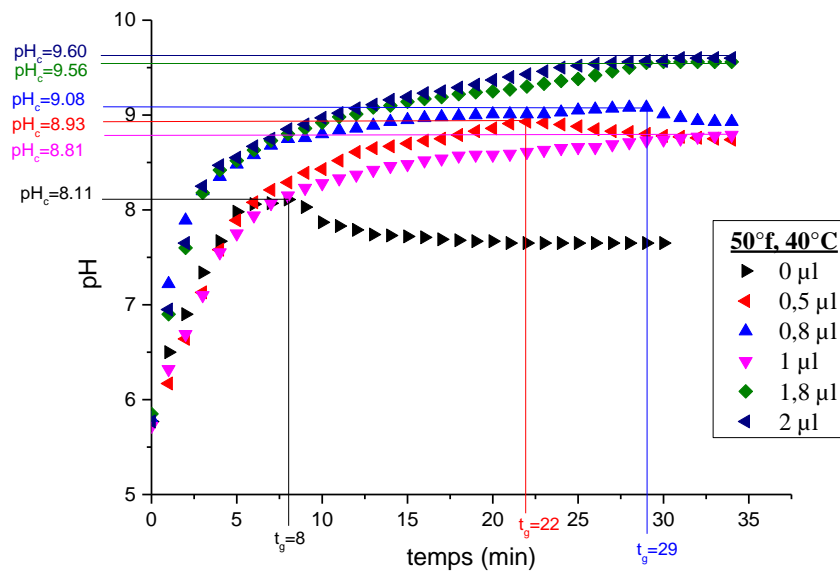


Figure C.24 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

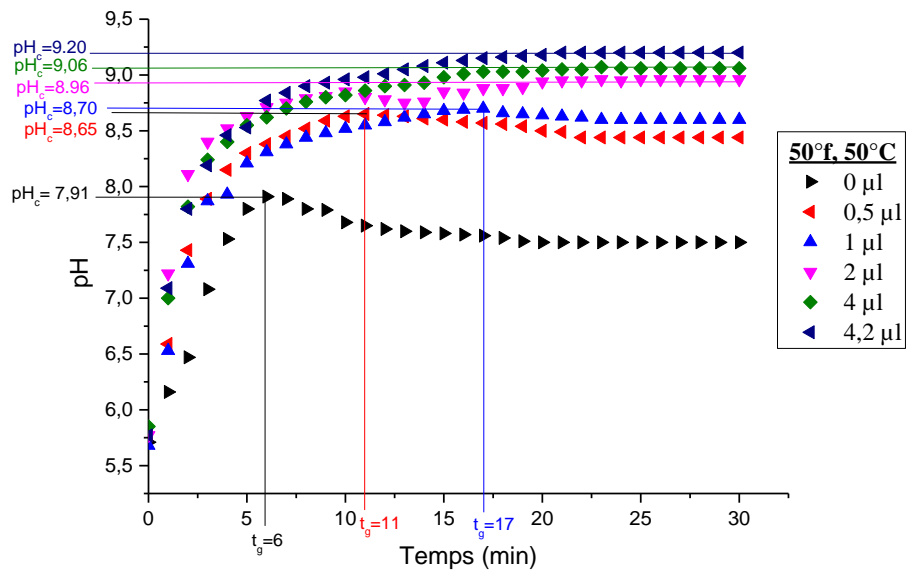


Figure C.25 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 50°C en présence d'inhibiteur.

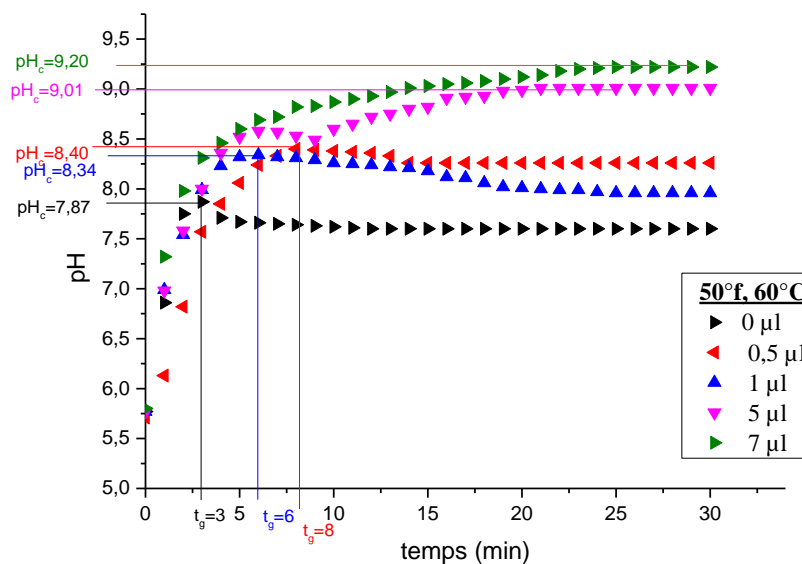


Figure C.26 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à 60°C en présence d'inhibiteur.

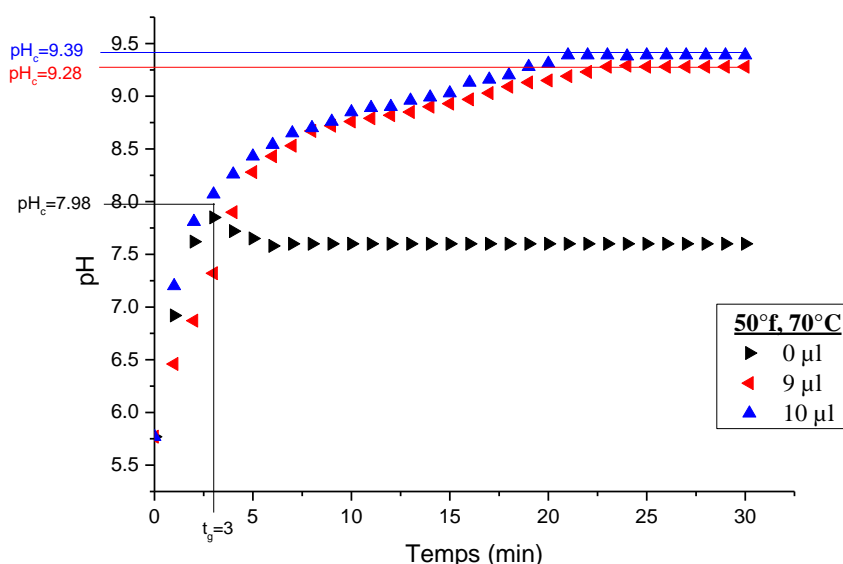


Figure C.27 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 70°C en présence d'inhibiteur.

L'ajout de l'inhibiteur commence par des faibles volumes jusqu'à atteindre le volume optimal ou l'inhibition est totale. L'inhibiteur ajouté à l'eau au-delà du volume optimal ne montre aucun effet notable, ce qui confirme le fait que l'inhibiteur agit par effet de seuil. Le même effet a déjà été observé avec d'autres inhibiteurs d'entartrage par voie électrochimique [90].

C.II.7. Tableau récapitulatif des volumes optimaux pour une eau CCP à 50°F et à différentes températures

L'ensemble des valeurs des volumes optimaux obtenues aux différentes températures et à la dureté de 50°F sont sur le Tableau C.4. L'examen des valeurs du tableau ci-dessous montre qu'à haute dureté (50°F), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (0.3 µl à 30°C ; 2 µl à 40°C ; 4.2 µl à 50°C ; 7 µl à 60°C et 9 µl à 70°C) Par contre, plus la dureté de l'eau traitée devient importante, plus il faut augmenter le volume en inhibiteur pour pouvoir inhiber la précipitation du carbonate de calcium.

Tableaux C.4. Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à 50°F et à différentes températures.

Dureté (°f)	Volume optimale d'inhibiteur (µl/L)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
50	0.3	2	4.2	7	9

Afin de mieux appréhender le volume optimal d'inhibiteur à ajouter à l'eau CCP en fonction de la température, les résultats expérimentaux ont montré que le volume d'inhibiteur évolue linéairement avec la température (figure C.28).

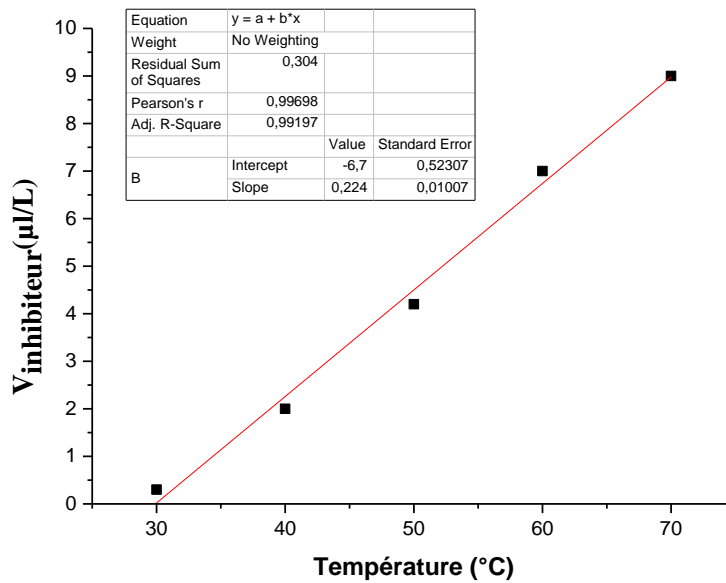


Figure C.28 : Evolution linéaire du volume d'inhibiteur en fonction de la température à la dureté de 50°F.

Le tableau suivant représente l'ensemble des valeurs des volumes optimaux obtenues aux différentes températures et dureté, et les valeurs expérimentales des différents paramètres titrés de l'étude de l'effet de volume de l'inhibiteur sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Tableaux C.5 : Les différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet de l'inhibiteur sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Dureté (°f)	Paramètres	Température (°C)				
		30	40	50	60	70
30	pH _c	9.25	9.27	8.88	9.24	9.90
	V _{optimal} (µL/L)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.6
40	pH _c	9.32	9.56	9.34	9.58	9.83
	V _{optimal} (µL/L)	0.3	1.5	3	4.5	5.5
50	pH _c	9.48	9.60	9.20	9.20	9.28
	V _{optimal} (µL/L)	0.3	2	4.2	7	9

L'étude des valeurs du tableau montre qu'à faibles duretés (30°f), les volumes efficaces en inhibiteurs sont relativement faible (0.3µl jusqu'à 1.6µl), et que pour la température 30°C la même valeur faible (0.3µl) été suffisante pour les trois duretés (30, 40, 50°f). Par contre, plus la dureté et la température augmentent plus le volume de l'inhibiteur à ajouter est important pour inhiber totalement la précipitation du carbonate de calcium.

Pour tous les essais effectués avec l'inhibiteur un changement de couleur de la solution CCP est observé. Le degré de coloration a été influencé par le volume de l'inhibiteur ajouté lors de l'augmentation de la température, la couleur de l'eau se colore de plus en plus vers le blanc.



Figure C.29. Changement de couleur de la solution CCP lors de l'ajout de l'inhibiteur chimique.

Conclusion

Conclusion

L'entartrage est un phénomène qui prend assez de temps à se manifester, alors pour pouvoir étudier sa cinétique il est nécessaire de le provoquer d'une manière artificielle. En effet la méthode de pH critique permet d'obtenir un entartrage rapide, et permet d'estimer l'efficacité des inhibiteurs.

Dans ce mémoire, l'étude réalisée a permis de spécifier l'effet de différents paramètres influençant la cinétique de précipitation de carbonate de calcium notamment la dureté de l'eau CCP et sa température.

Pour l'inhibition du tartre, une substance chimique à base de phosphonates a été ajoutée à l'eau CCP à très faible teneur.

Cette étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Il a été constaté que la dureté influe sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et cela en faisant diminuer le temps de germination.
- Plus la température de l'eau est élevée plus le temps de germination diminue.
- Le temps de germination augmente avec le volume en inhibiteur, signe de l'effet inhibant de la précipitation du carbonate de calcium.
- Le pH ainsi que le temps de germination deviennent presque constants après l'ajout du volume optimal d'inhibiteur indiquant que la précipitation est retardée.
- Plus on augmente la température les volumes en inhibiteur augmentent.
- L'inhibition agit par « effet de seuil ».
- Un changement de couleur a été observé lors de l'ajout de la dose d'inhibiteur.
- Les volumes d'inhibiteurs optimisés sont de l'ordre du microlitre ($\mu\text{l/L}$).
- Les volumes d'inhibiteurs augmentent avec la température et la dureté de l'eau.
- Le volume d'inhibiteur évolue de façon linéaire avec la température.

Cette étude a permis de conclure que l'inhibiteur chimique qui est à base de phosphonate est très efficace à l'échelle des microlitres, il a permis d'inhiber à 100% la formation du tartre.

Il sera intéressant d'élargir l'étude aux eaux de distribution.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A.S.MANZOLA, M.BEN AMOR, « Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation ». Laboratoires des Procédés Chimiques, Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Tunisie, (2001).
- [2] W. AYAD, « Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines : cas des puits de la région d'Elharrouch (wilaya de Skikda) ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2017).
- [3] L.CHELLI, N.DJOUHRI, « Analyses des eaux de réseau de la ville de Béjaia et évaluation de leur pouvoir entartrant ». Mémoire de Master, Université A. Mira Bejaia (2013).
- [5] S. BELLOUL, D. KECHAM, « Analyse de quelques paramètres physico-chimique de la wilaya de Bejaia ». Mémoire de fin d'étude En vue de l'obtention du diplôme universitaire appliquées ecobiologie, Université A. Mira Bejaia (2007).
- [6] DERÉMONT, « Mémento technique de l'eau ». Tom1, 2ème édition. Technique et documentation, France (1952).
- [7] R. SALGHI, « Chimie des eaux ». Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, Agadir (2005 - 2012)
- [8] J. BOUQUIAUX, A. MARTENS, E. LECLERC, P. BEAUJEAN. « La détermination des matières en suspension dans les eaux. Étude comparative des diverses techniques de laboratoires ». C.B.E.D.E, 34, p 66, 1953.
- [9] H. BENMOUSSA, « Chimie des eaux ». Oran, (2017 - 2018).
- [10] F. BOUCHEMA, « Diagnostic de la qualité des eaux souterraines et superficielles de la région de Biskra ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [11] Y.BOULAHLIB née BENDAOU, « contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine (2015).
- [12] F.REJSEK, « Analyses des eaux, Aspects réglementaires et techniques ». Ed centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine, ISBN 2-86617-420-8, (M. 96), (2002).
- [13] R. ISABELLE COUTUREsabelle, « Analyses d'eau pour fin d'irrigation ». MAPAQ Montérégie-Est (2003-2004).
- [14] : J. RODIER, B. LEGUBE, N. MERLET, « L'analyse de l'eau ». 9ème édition, entièrement mise à jour. DUNOD, Paris ,2009.
- [15] : M.O. MIZIER, « La mesure de turbidité : un paramètre essentiel pour les eaux potables comme pour les eaux usées », L'Eau l'industrie les nuisances, 284, (2005).
- [17] : M.HENRY, « Les eaux naturelles et les eaux de consommation », Saint Laurent, (1991).

- [18] : A.S .AHONON, « Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de surface dans les zones montagneuses du sud-ouest du TOGO : cas du Canton de la vie », Master international, environnement eau et santé, Université de Lome, TOGO, 35p, (2011).
- [19] : O. FRANTZY, « Etude de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine dans le sous bassin versant de Ravine Diable (Anse-a-Veau) », Master de spécialisation en sciences et gestion de l'environnement dans les pays en développement, Université de Liège, 24p, (2017).
- [20] : DEGREMONT, « Mémento technique de l'eau ». Deuxième édition Tom1, Suez (1995).
- [21] : G. PAYENE, « Les besoins en eau potable dans le monde sont sous-estimés: des milliards de personnes sont concernés », 6ème forum mondial de l'eau, France, 18p, 2011.
- [23] Décret exécutif n°11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [24] A.KERAR, « Étude électrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie (2016).
- [25] CRABTREE, M, et al, « Fighting Scale-Removal and Prevention ». Oilfield Review, 1999. 11(3) : p 30-45.
- [26] Y.HANAFI, « Caractérisation électrochimique de l'entartrage et l'inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ». Mémoire de magister, Boumerdès (2005).
- [27] H. ROQUES, « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux ». Technique et Documentation, Paris (1990)
- [28] H.TEGHIDET, « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : influence de différents paramètres sur la cinétique de déposition de tartre ». Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2004).
- [29] M.M. REDDY, A.R. HOCH, « Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids » J. Col. Interface Sci. 235 (2001) 365–370.
- [30] K.J. WESTIN, A. C. RASMUSON, « Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid ». J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 370–379.
- [31] K.J. WESTIN, A .C. RASMUSON, « Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid ». J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 359–369.

- [32] O. DEVOS, C. GABRIELLI, B. TRIBILLET, « Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1413–1422.
- [33] C.PRAT, « Carbonate de calcium ». Journée d'étude sur les Hauts polymères, charges, renforts et comptabilisants. Organisé par la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP), G, Parie, (France), (1986).
- [34] R. SEMINE, « Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université de Constantine (2018).
- [35] R.KETRANE, « Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : effet des ions majeurs présente dans les eaux du sud algérien ». Thèse de doctorat, université de Bejaïa en cotutelle avec l'université de Caen-basse Normandie, France (2010).
- [36] H. TEGHIDET, « Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation croissance de la calcite ». Thèse de doctorat, Université Paris-Bejaia (2012).
- [37] L.N.PLUMMER, E.BUSENBERG, « The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 to 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O ». *Geochimist*, page 46, (1982).
- [38] M.TLILI, « Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage ». Thèse de doctorat, Université de SFAX(TUNISIE), (2002).
- [39] S. CHABRAK. M. BEZZI, « Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé : Influence de certains paramètres » Mémoire d'Ingéniorat, Université de Béjaia (2005).
- [40] B. KORIBA, « Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla – Touggourt : étude sur site ». Thèse de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Janvier (2007).
- [41] Z.BELARBI, « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation D'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2009).
- [42] 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).
- [43] M. M. TLILLi, M. BEN AMOR, C. GABRIELLI, H. PERROT, B.TRIBOLLET, « Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃ precipitation ». *J.Electrochemical Society*; 150(2003) 765-771.

- [44] S. DEKKOUCHE, B. BECHAR, « Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂ », Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2014).
- [45] M. BEN AMOR, D. ZGOLLI, M. M. TLILLI, A. S. MANZOLA, « Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation », *Desalination* 166, 79-84, (2004).
- [46] J. LADEL, « Mise en évidence d'inhibiteurs naturels d'entartrage dans les eaux naturelles d'origine superficielle. Influence d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium ». Thèse de Doctorat, l'université de Rêvé Des Cartes de Paris V, Hydrologie appliquée (1996), 286.
- [47] L. DEDIEU, C. HORT, A. MARTIN DOMINIGUEZ, M. ROLA, H. ROQUES, « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ere partie : Généralités et méthode d'étude LCGE ». *La tribune de l'eau*, 571(5) (1994) 3 – 19.
- [48] S. GHIZELLAOUI, « Comparaison et optimisation des procédés d'adoucissement chimique. Application aux eaux du Hamma ». Thèse de doctorat de l'université de Constantine en chimie analytique et traitement des eaux (2006), 158.
- [49] AH. BANNOUD, « Etude de l'élimination électrochimique de l'hydrogénocarbonate de calcium contenu dans les eaux. Mise au point d'un adoucissement par électrodialyse-électrolyse ». Thèse de doctorat de l'université Montpellier II(1991), 155.
- [50] A. KOUADIO, « Traitement des eaux ». Omni Chimie et Services Industriels de Côte d'Ivoire SARL.
- [51] 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, France (1999).
- [52] H. ELFIL, H. ROQUES, « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales, partie I : Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calcocarbonique pure ». L.P.C. - Institut National de Recherche Scientifique et Technique, B. P. 95 Hammam-Lif 2050 - Tunisie, L.I.P.E. - Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Complexe Scientifique de Rangueil, 31600 Toulouse - France (2001).
- [53] A. HADFI, « Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés ». Thèse de doctorat, Université Ibn zohr, Agadir (2012).
- [54] C. HORT, A. MARTIN-DOMINGUEZ, M. ROLA, et H. ROQUES, « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, 4^{ème} partie : Etude de l'étape de germination ». *Tribune de l'eau* N° 6 / 95, novembre – décembre (1995).

- [55] C.YANJIA, « Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, (2013).
- [56] P. OLIVE, « Le système $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CaCO}_3$: mémento pratique ». Publication N° 178 (1978) 43.
- [57] C. YAHIAOUI, « Étude cinétique du phénomène de la précipitation du CaCO_3 par dégazage de CO_2 de l'eau. Effet des inhibiteurs verts ». Mémoire de fin de cycle, Université A. Mira, Bejaia (2019).
- [58] I. BOURAS, « Reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux osmosée ». Mémoire de master, ENSH, Skikda (2017).
- [59] G. BIYOUNE, et al, « Reminéralisation de l'eau osmosée par l'ajout de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans la station de dessalement de Laâyoune (SDL) ». JMES, Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des sciences, Université Ibn Zohr, B.P. 8106, Agadir, Maroc(2014).
- [60] CARDOT.C, « Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques ». Ed. Ellipse. Paris. Marketing SA, France (1999).
- [61] B. LEGUBE, N. MERLET, COLL, « L'analyse de l'eau, techniques modernes d'analyse chimiques, biologiques et microbiologiques des eaux ». 9^{ème} édition, Dunod, Paris (2009).
- [62] L. LEGRAND, G. POIRIER, P. LEROY, « Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles : étude graphique, utilisation de calculatrices ». Ed, Eyrolles (1981).
- [63] C.AMREIN, M.F. ZAHOW, D.L. SUERZ, « Calcite supersaturation in soil suspensions ». Sci, 156, 1993, 163 – 170.
- [64] 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).
- [65] J. BARON, M. Mickaël BONI, M. Jean-Luc BOUDENNE, M. Olivier HORNER, M. Frédéric JORAND, M. Hubert PERROT, M. Bernard TRIBOLLET, « Évaluation de l'innocuité et de l'efficacité de procédés antitartre « non conventionnels » dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine - Procédés catalytiques et électrolytiques ». RAPPORT d'expertise collective, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, 14 rue Pierre et Marie Curie, 94701 Maisons-Alfort Cedex, Décembre (2018).
- [66] LEGRAND, L. et P. LEROY. 1979. "Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium." La Technique de l'Eau 394:p 19-25, (1979).

- [67] J. LEDION, « Formation L'entartrage par les eaux naturelles ou industrielles. 1 -2 Généralités (mécanismes) ». Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris (2010).
- [68] P. LEROY, « Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium ». Tribune de l'eau, vol 47, n°567/1, 12 réf, 1994, 37 - 42.
- [69] C.BARCHICHE, D.DESLOUIS, O.GIL, P.REFAIT, B.TRIBOLLET ; « Caractérisation of calcoreous deposits by électrochemical methods : role of sulphates, calcium concentration and température ». Electrochimica Acta, 49 (2004) 2833-2839.
- [70] J.-Y. GAL, Y.FOVET et N.GACHE, « Réflexions sur l'évaluation du pouvoir entartrant de quelques eaux minérales ». Laboratoire de Chimie Analytique, Université Montpellier II, 2000.
- [71] S.BENSLIMANE, « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna), développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés (équilibre calco-carbonique, corrosion, dépôts,...) et du traitement (déméralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie (2017).
- [72] A. ZAHID, « Mineral scales in biological and industrial systems», Taylor & Francis Group, London New York (2014).
- [73] F. HUI, J. LÉDION, « Evaluation methode for the scaling power of water », Journal European of Water Quality (Journal Européen d'Hydrologie) T.33 Fasc. 1 (2002).
- [74] M.M.TLILLI, H.ELFIL, M. BEN AMOR, « 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.
- [75] W. LIN, « Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique ». Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (1991) 141.
- [76] HYDREOS, « Procédés non conventionnels pour limiter la formation des dépôts, biofilms et entartrage dans les canalisations d'eau ». France (2014).
- [77] Cho, Y. I., C. Fan et B. G. Choi, « Use of electronic anti-fouling technology with filtration to prevent fouling in a heat exchanger ». International Journal of Heat and Mass Transfer 41 (19):2961-2966. doi: 10.1016/S0017-9310(98)00011-8, (1998).
- [78] GABRIELLI, C., R. JAOUHARI, G. MAURIN et M. KEDDAM, « Magnetic water treatment for scale prevention ». Water Research 35 (13):3249-3259. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00010-0, (2001).
- [79] J.LEDION, « L'entartrage ». Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2002).

- [80] Aquafluence, « Etude relative aux dispositions spécifiques à fixer pour les produits et procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine ». Ministère en charge de la santé, 219p, (2008).
- [81] A.DOMINIGUEZ, « Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : Influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium ». Thèse de doctorat INSA de Toulouse, Décembre (1994).
- [82] R. AIDOUD, « Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville Ain Kébira ». Thèse doctorat, Université F. Abbas, Sétif-1 (2017).
- [83] N. GACHE, « Rôle des formes hydratées du carbonate de calcium dans la rupture de l'état métastable des solutions sursaturées ». Thèse doctorat, université de Montpellier II, (1998).
- [84] TRAN, H, V.; TRAN, L, D.; Vu, H, D.; THAI, H. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010, 366, 95–103.
- [85] K. LABRAOUI- DJALLAL, « Etude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique ». Thèse de doctorat, Université de M'Hamed Bougara, Boumerdes (2017).
- [86] R. ROSSET, S.DOUVILLE, M. BEN AMOR, K. WALHA, « Inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien ». Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau 12/4 (1999) 753 - 764.
- [87] K.WALHA, « Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien ». Thèse de doctorat, Université de Sfax (1999), 163.
- [88] K.WALHA, M. BEN AMOR, R. ROSSET, « La lutte contre l'entartrage des eaux du forage d'El Mansoura – étude sur site ». Journal de la société chimique de la Tunisie, Volume IV, n°4, Décembre (1998).
- [89] J.MAYET J, « La pratique de l'eau, Traitement de l'eau aux points d'utilisation, comportement de l'eau dans les installations ». 2^{ème} édition, le moniteur, Paris (1994).
- [90] R. KETRANE, B. SAIDANI, O. Gil, L. LELEYTER, F. BARAUD, « Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water : Effect of temperature and concentration ». Desalination 249 (2009) 1397-1404.
- [91] K. EFTHIMIOS, GIANNIMARAS, G. PETROS, KOUTSOUKOS, « The crystallisation of calcite in the presence of orthophosphate ». Journal of colloid and interface science, vol 116, (1987) N o .2.
- [92] F.NGUYEN, « Contribution à l'étude des procédés inhibiteurs de l'entartrage: procédés chimiques ; procédés physiques par microélectrolyse ». Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (1996), 233.

[93] Y.WANG, A.L. YANG, «Effect of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its inhibition». *Desalination*, 408 (2017) 60-6.

[94] E.B. ITUEN, JI. IME-SUNDAY, « Inhibition of Oilfield Scales using Plant Materials: A peep into green Future », *Chemistry Research Journal*, 2017, 2(5):284-292.

Webographie

[4] :https://ressources.uved.fr/Grains_Module2/Eau_proprietes/site/html/Eau_Proprietes/Eau_Proprietes.html

[16] :<https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-colour-couleur-eau/alt/water-colour-couleur-eau-fra.pdf>

[22] :<https://www.cieau.com/espace-enseignants-et-jeunes/les-enfants-et-si-on-en-apprenait-plus-sur-leau-du-robinet/la-definition-de-leau-potable/>

Annexe

Annexe A.I.1

Normes algériennes du ministre des ressources en eau (depuis 22 mars 2011)

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NUT	5
	Odeur à 12°C	Taux dilution	4
	Saveur à 25°C	Taux dilution	4
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Alcalinité	mg/l en CaCO ₃	500
	Calcium	mg/l en CaCO ₃	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité à 20°C	µs/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO ₃	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfate	mg/l	400
Température	°C	25	

Annexe

Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :

Principe:

Titration complexométrique des ions Ca^{2+} par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochrome (le Noir ériochrome).

Produits chimiques :

- Solution EDTA à 0,001M ;
- Indicateur coloré : Noir d'ériochrome ;
- Tampon pH égal à 10.

Mode opératoire :

Après avoir prélevé 1ml de la solution à analyser, ajouter trois gouttes d'indicateur coloré avec trois gouttes du tampon pH= 10, la solution doit avoir une couleur rose. Titrer par la solution d'EDTA à 0,001M jusqu'au virage d'indicateur du violet au bleu.

Soit V (ml) le volume de la solution d'EDTA.

Mode de calcul :

Si on appelle C la concentration du calcium en mol/L, et VEDTA le volume d'EDTA versé on a d'après la stoechiométrie de la réaction :

$$0,001 * V_{EDTA} \text{ (ml)} = 1 \text{ (ml)} * C \text{ (mol/l)}$$

Sachant que la masse atomique du calcium est de 40,08g/mol et que, selon la définition du degré français une solution à 4 mg/l de Ca^{2+} est à 1°f, on obtient :

$$T_{\text{Ca}}(^{\circ}\text{f}) = \frac{0.001 * V(\text{EDTA}) * 40.08 * 1000}{1 \text{ (ml)} * 4} = \frac{10.02 * V(\text{EDTA})(\text{ml})}{1 \text{ (ml)}}$$

Résumé

Le tartre constitué essentiellement de carbonate de calcium, est un problème majeur dans les installations industrielles domestiques et agricoles, alimentées en eaux naturelles ou de distribution.

Afin de pouvoir lutter contre ce phénomène d'entartrage, l'étude de l'effet de certains inhibiteurs naturels ou synthétiques s'avère nécessaire.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité d'un nouvel inhibiteur à base de phosphonates sur la cinétique de précipitation.

Pour ce faire une étude cinétique a été suivie par la méthode du pH critique. Cette étude a été d'abord portée sur des eaux CCP à des duretés (30, 40 et 50°f) et à des températures (30, 40, 50, 60 et 70°C), ensuite l'inhibiteur a été ajouté à ces eaux jusqu'à atteindre les volumes optimaux.

Les résultats obtenus pour l'inhibiteur démontrent une inhibition efficace pour les volumes optimaux, et cette efficacité augmente avec le volume de l'inhibiteur.

Les volumes sont évolués linéairement avec la température et la dureté de l'eau.

Mots clés : Tartre, carbonate de calcium, eau CCP, pH critique, inhibiteur chimique.

Abstract

Scale, consisting essentially of calcium carbonate, is a major problem in domestic and agricultural, industrial installations supplied with natural or distribution water.

In order to be able to combat this scaling phenomenon, it is necessary to study the effect of certain natural or synthetic inhibitors.

The objective of this work is to evaluate the effectiveness of a new phosphonate-based inhibitor on precipitation kinetics.

To do this, a kinetic study was followed by the critical pH method. This study was first carried out on CCP waters at different hardnesses (30, 40 and 50°f) and at different temperatures (30, 40, 50, 60 and 70°C), the inhibitor was added to these waters until the optimal volumes were reached.

The results obtained for the inhibitor demonstrate effective inhibition at optimal volumes, and this effectiveness increases with the volume of the inhibitor.

The volumes change linearly with the temperature and hardness of the water.

Key words: Scale, calcium carbonate, CCP water, critical pH, chemical inhibitor.