

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



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

En Génie Chimique

Thème

Étude comparative de l'efficacité d'un inhibiteur chimique et d'un inhibiteur vert sur l'entartrage par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en PVC

Présenté par :

Mr. TAHI Mohand Cherif

Mlle. ZEGGAGH Dehia

Soutenu le 10 septembre 2020

Devant le jury composé de :

Mr. A. SOUALAH

Professeur

Président

Mr. M. AZZOUG

Maitre de conférence

Examineur

Mr. R. KETRANE

Maitre de conférence

Encadreur

Promotion

Septembre 2020

Remerciement

Nos plus vifs remerciements et sincère reconnaissance s'adressent particulièrement à Mr. KETRANE Rachid pour sa bien vaillance, sa modestie, sa patience et son partage de connaissances.

Nous tenons à remercier tous les cadres et travailleurs du département génie des procédés.

Nous tenons à remercier les membres de jury qui nous font l'honneur de juger ce modeste travail.

Sans oublier on remercie profondément tous ceux qui ont participés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ *A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, et j'espère que leur bénédiction m'accompagne éternellement.*
- ❖ *A mon adorable petite sœur « Imane » et mon frère « Juba », qui ont toujours été une source de bonheur et qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.*
- ❖ *A mon binôme « Cherif », qui était un coéquipier parfait, et à toute sa famille.*
- ❖ *A tous mes amis(es), qui m'ont aidé et soutenu dans tous les moments difficiles, tout particulièrement « Wissam » et « Soulef ».*
- ❖ *A tous les gens qui ont contribué à ma réussite de près ou de loin.*

Merci de m'avoir toujours encouragée.

Z. Dehía

DEDICACES

Je dédie notre travail :

- ❖ *A mes parents.*
- ❖ *A ma sœur.*
- ❖ *A ma binôme « Dehia » et à toute sa famille.*
- ❖ *A tous mes amis(es).*

T.M. Cherif

Liste des abréviations

CAS : Chemical Abstracts Service

CCA : Carbonate de calcium amorphe

CCM : Carbonate de calcium monohydraté

CCP : Eau calcocarboniquement pure

CEE : communauté économique européenne

CHF : Capacité pseudo haute fréquence

CI : Color index

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique

°f : Degré français

IAP : produit d'activité ionique

INS : international numbering system

Ks : Constante de solubilité

LCGE : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement

MEB : Microscopie électronique à balayage

MES : Matières en suspension

NUT : Néphélométric turbidity unit

NTA : Acide nitrilotriacétique

pH : Potentiel hydrogène

pH_c : Potentiel hydrogène critique

PCA : acides polycarboxyliques

P_{CO₂} : pression du CO₂

PE : Polyéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

RHF : Résistance pseudo haute fréquence

T : température.

TA : Titre alcalimétrique

TAC : Titre alcalimétrique complet

TCa : titre calcique

t_g : temps de germination.

TH : Titre hydrotimétrique

USP : United States Pharmacopeia

Liste des tableaux

Chapitre A.I. Généralités sur les eaux naturelles

Tableau A.I.1. Répartition des eaux sur le globe

Tableau A.I.2. Classement de turbidités usuelles (NTU, néphélobométric turbidity unity)

Tableau A.I.3. Table de conversion pour les paramètres ; dureté et alcalinité

Chapitre A.II. L'entartrage et le carbonate de calcium

Tableau A.II.1. Données thermiques concernant les transferts de chaleurs à travers les tartres

Tableau A.II.2. La formule empirique, le poids moléculaire et le nombre d'identifications de CaCO_3

Tableau A.II.3. Les compositions élémentaires théoriques de CaCO_3

Tableau A.II.4. Propriétés optiques de différentes formes de CaCO_3

Tableau A.II.5. Produit de solubilité ($-\log pK_{sp}$) pour différentes formes de CaCO_3 à 25°C

2.Mise en œuvre expérimentale

Tableau B.1. Conditions opératoires

C. Résultats et discussion

Tableau C.1. Différents paramètres de la cinétique d'entartrage des eaux CCP à différentes températures et à différentes duretés

Tableau C.2. Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 pour les différentes températures et duretés

Tableau C.3. Concentrations optimales de l'inhibiteur vert pour les différentes températures et duretés

Tableau C.4. Différents paramètres de la cinétique d'entartrage des eaux CCP à 70°F et différentes températures.

Tableau C.5. Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 à 70°F pour les différentes températures

Liste des figures

Chapitre A.I : Généralités sur les eaux naturelles

Figure A.I.1 : Structure et répartition des charges d'une molécule d'eau

Chapitre A.II. Entartrage carbonate de calcium

Figure A.II.1. Structure chimique du CaCO_3

Figure A.II.2. (a) photo MEB de la calcite. (b) photo MEB de l'aragonite. (c) photo MEB de la vatérite

Figure A.II.3. (a) photo MEB du carbonate de calcium amorphe. (b) photo MEB du carbonate de calcium monohydraté. (c) photo MEB du carbonate de calcium hexahydraté

Figure A.II.4. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH

Figure A.II.5. Modèle de nucléation homogène

Figure A.II.6. Modèle de nucléation hétérogène

Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique

Figure A.III.1. Répartition du CO_2 dans l'eau

Figure A.III.2. Interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$

Figure A.III.3. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH

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

Figure A.IV.1. Schéma du montage expérimental, comprenant la cellule à jet immergé, le système d'alimentation en eau, la microbalance à cristal de quartz avec son fréquencesmètre, la commande électrochimique et la surveillance par ordinateur PC

Figure A.IV.2. Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH

Figure A.IV.3. Montage expérimental de la méthode LCGE

Figure A.IV.1. Montage expérimental du test de précipitation contrôlée rapide

Figure A.IV.2. Montage expérimental du test des polymères

Figure A.IV.3. Principe de l'essai continu sur tubes

B. Mise en œuvre expérimentale

Figure B.1. Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai

Figure B.2. Schéma du dispositif expérimental de la technique LCGE Cellule de travail

Figure B.3. Schéma représentatif de la cellule de travail

C. Résultats et discussion

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

Figure C.2. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°C et à différentes duretés

Figure C.3. Evolution du pH d'une eau CCP à 40°C et à différentes duretés en fonction du temps

Figure C.4. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C et à différentes duretés

Figure C.5. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.6. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.7. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.8. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.9. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.10. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.11. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.12. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.13. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.14. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.15. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.16. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.17. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.18. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.19. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.20. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Figure C.21. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.22. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.23. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.24. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.25. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.26. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.27. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.28. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Figure C.29. Evolution du pH d'une eau CCP à 70°C et à différentes températures en fonction du temps

Figure C.30. Evolution du TCa d'une eau CCP à 70°C et à différentes températures en fonction du temps

Figure C.31. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 70°f et à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.32. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 70°f et à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.33. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 70°f et à 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Figure C.34. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 70°f et à 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION	1
Partie A : Etude bibliographique	
Chapitre A.I : Généralités sur les eaux	3
A.I.1. Définition de l'eau	3
A.I.2. Types d'eau	3
A.I.2.1. Eaux souterraines	4
A.I.2.2. Eaux de surface	4
A.I.2.3. Eaux de mer et des océans	4
A.I.3. Utilisation de l'eau	5
A.I.4. Eaux agricoles	5
A.I.5. Composition de l'eau.....	5
A.I.5.1. Eléments minéraux	5
A.I.5.2. Matières en suspension	5
A.I.5.3. Gaz dissous dans l'eau	6
A.I.6. Structure et polarité	6
A.I.7. Paramètres organoleptiques.....	7
A.I.7.1. Turbidité	7
A.I.7.2. Couleur	7
A.I.7.3. Odeur	8
A.I.7.4. Goût	8
A.I.8. Propriétés physiques et chimiques	8
A.I.8.1. Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)	8
A.I.8.2. Alcalinité.....	9
A.I.8.3. pH	9
A.I.8.4. Salinité	9
A.I.8.5. Acidité.....	10
A.I.8.6. Température	10
A.I.8.7. Conductivité.....	10
A.I.8.8. Tension superficielle.....	10
A.I.8.9. Viscosité	10
A.I.9. Propriétés thermiques	10

Chapitre A.II : Entartrage et carbonate de calcium	12
A.II.1. Définition de l'entartrage	12
A.II.2. Causes de l'entartrage	12
A.II.3. Conséquence de l'entartrage	13
A.II.4. Carbonate de calcium.....	14
A.II.4.1. Propriétés optiques	14
A.II.4.2. Cristallographie du carbonate de calcium	15
A.II.4.2.1. Formes anhydres	15
A.II.4.2.2. Formes hydratées	16
A.II.4.3. Solubilité du carbonate de calcium	17
A.II.4.4. Mécanisme de précipitation du carbonate de calcium.....	18
A.II.4.4.1. Germination (nucléation).....	19
A.II.4.4.2. Croissance cristalline	21
A.II.5. Influence de certains paramètres sur l'entartrage	22
A.II.5.1. Influence de température	22
A.II.5.2. Influence du pH	22
A.II.5.3. Influence du substrat	23
A.II.5.4. Influence de la composition de l'eau	23
Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique	25
A.III.1. CO ₂ dans l'eau	25
A.III.2. Système calcocarbonique.....	26
A.III.2.1. Interface gaz/liquide.....	27
A.III.2.2. Phase liquide	27
A.III.2.3. Interface solide/liquide.....	29
A.III.3. Rupture des équilibres	30
Chapitre A.IV : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant	31
A.IV.1. Méthodes électrochimiques	31
A.IV.1.1. Chronoampérométrie	31
A.IV.1.2. Chronoélectrogravimétrie	31
A.IV.1.3. Technique d'impédance électrochimique.....	32
A.IV.2. Méthodes chimiques	32
A.IV.2.1. Méthode du pH critique	32
A.IV.2.2. Méthode LCGE.....	33
A.IV.2.3. Méthode d'évaporation	34
A.IV.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide	35

A.IV.2.5. Test d'entartrage des polymères	36
A.IV.2.6. Test continu sur tube	37
A.IV.3. Méthodes thermiques	37
Chapitre A.V. Inhibition de l'entartrage	39
A.V.1. Traitements antitartres	39
A.V.1.1. Procèdes physiques	39
A.V.1.2. Procédés chimiques	40
A.V.2. Inhibiteurs de l'entartrage	41
A.V.3. Mécanisme d'inhibition de tartre	42
A.V.3.1. Inhibition de la germination	42
A.V.3.2. Inhibition de la croissance	42
A.V.4. Différents types des inhibiteurs	43
A.V.4.1. Phosphates organique ou phosphonates	43
A.V.4.2. Phosphates inorganique	44
A.V.4.3. Les polycarboxylates	44
A.V.4.4. Inhibiteur vert	45
A.V.5. Effet de la température sur les inhibiteurs	45
Partie B : Mise en œuvre expérimentale	
B. Mise en œuvre expérimentale	46
B.1. Méthode LCGE	46
B.1.1. Déroulement d'un essai	46
B.1.2. Description du dispositif expérimental	47
B.1.2.1. Cellule de travail	47
B.1.2.2. Bain thermostaté	48
B.1.2.3. Thermostat	48
B.1.2.4. Compresseur d'air	48
B.1.2.5. Débitmètre à gaz	48
B.1.2.6. Divisicteur	49
B.1.2.7. pH mètre avec sonde de température	49
B.1.2.8. Micropipette	49
B.2. Solutions préparées	49
B.2.1. Eau Calcocarboniement pur (CCP)	49
B.2.2. Solution EDTA à 0.01M	49
B.2.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET)	49

B.2.4. Solution d'acide sulfurique H ₂ SO ₄ à 0,02 M	49
B.2.5 Les inhibiteurs	49
B.2.5.1. Inhibiteur de l'entartrage MEDPHOS CH25.....	49
B.2.5.2. Inhibiteur vert	50
B.3. Conditions opératoires	50
B.4. Déroulement de l'expérience.....	50
Partie C : Résultats et discussions	
C. Résultats et discussions.....	52
C.1. Etude du comportement des eaux CCP.....	52
C.1.1. Etude de la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à 30°C.....	52
C.1.2. Etude de la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à 40°C.....	54
C.2. Etude de l'inhibition de l'entartrage	56
C.2.1. Optimisation de la concentration de l'inhibiteur MEDPHOS CH25	56
C.2.2. Optimisation de la concentration de l'inhibiteur vert.....	62
C.3. Comparaison de l'effet de la concentration optimale des deux inhibiteurs	67
C.4. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 sur une eau CCP à 70°f	72
C.4.1. Etude de la cinétique d'entartrage d'une eau CCP à 70°f.....	72
C.4.2. Etude de l'efficacité de MEDPHOS CH25 à 70°f	74
Conclusion générale.....	78
Références bibliographiques	80

Introduction

INTRODUCTION

À l'échelle mondiale, aucune ressource ne peut être considérée comme plus stratégique que l'eau. Son utilisation finale est essentielle pour chaque habitant et pour un large éventail d'activités économiques et informelles. Il est vital pour la santé, l'agriculture, l'industrie et l'hydroélectricité. L'eau est également une partie vitale de l'environnement et abrite de nombreuses formes de vie dont dépend en fin de compte le bien-être humain [1].

L'entartrage dans l'eau dure naturelle est une préoccupation majeure dans différentes facettes des processus industriels et des installations domestiques [2,3]. L'entartrage est rencontré dans les applications domestiques, industrielles et agricoles où l'eau est en contact avec les matériaux [4]. Les réseaux d'eau d'irrigation en Algérie sont en polychlorure de vinyle (PVC) et les réseaux d'eau potable sont de plus en plus en polyéthylène (PE), ce qui permet d'éviter les problèmes de corrosion rencontrés dans les conduites métalliques.

Les dépôts de tartre indésirables entraînent souvent de nombreux problèmes techniques et économiques tels qu'une obstruction totale ou partielle des conduites conduisant à une diminution du débit [5].

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composant le plus abondant dans le tartre déposé à partir de l'eau naturelle [6]. Il présente trois polymorphes : la vaterite (hexagonale), l'aragonite (orthorhombique) et la calcite (rhomboédrique) classées par ordre de stabilité croissante [7].

L'échange de CO_2 entre les phases liquide et gazeuse est le principal moteur de tout entartrage [8]. Plusieurs études ont été menées sur le système carbonique et calcocarbonique en fonction de la température : CaCO_3 , CO_2 , H_2O . 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 [9].

La formation de dépôt de tartre demande un temps assez long pour se manifester dans les conduites des installations domestiques, agricoles et industrielles. L'évaluation de l'efficacité des méthodes de lutte contre l'entartrage nécessite alors la recherche des méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant en un temps court (de l'ordre de quelques heures). Ainsi, plusieurs méthodes ont été décrites. On distingue les méthodes électrochimiques, chimiques et thermiques [10].

Pour lutter contre ce phénomène, plusieurs procédés sont envisagés. On distingue les procédés physiques et les procédés chimiques. Dans les procédés physiques on distingue trois catégories : traitement électromagnétique, magnétique et adoucissement électrochimique. Quant aux procédés chimiques, ils agissent soit sur les causes, soit sur les conséquences de formation des cristaux. L'un des moyens les plus efficaces d'empêcher le processus de tartre consiste à ajouter des inhibiteurs de

tartre dans la solution. En effet, de nombreux additifs ou polyélectrolytes hydrosolubles peuvent influencer le mécanisme de croissance des cristaux, la nucléation, la forme et la taille des cristaux et le polymorphe du carbonate de calcium [11].

Dans le présent travail l'efficacité d'un inhibiteur chimique MEDPHOS CH25 sera comparé à celle d'un inhibiteur vert à base d'extrait de plante dite HERNIARIA HIRSUTA avec différentes duretés et différentes températures. Pour se faire nous allons suivre la cinétique d'entartrage pour des eaux CCP avec la méthode LCGE.

Ce travail est divisé en trois parties, la première est consacrée à l'étude bibliographique et elle contient cinq chapitres comme suit :

- Chapitre A.I. Généralité sur les eaux naturelles ;
- Chapitre A.II. Entartrage et le carbonate de calcium ;
- Chapitre A.III. Equilibre calcocarbonique ;
- Chapitre A.IV. Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre A.V. Inhibition de l'entartrage.

Cette étude bibliographique sera ensuite suivit d'une deuxième partie qui est la mise en œuvre expérimentale. Puis dans une troisième partie seront présentés les résultats avec la discussion. Et enfin une conclusion générale pour terminer ce mémoire

*Partie A. Etude
bibliographique*

Chapitre A.I : Généralités sur les eaux

A.I.1. Définition de l'eau

C'est une substance naturelle, souvent liquide en conditions standard (pression et température ambiante), inodore, incolore et sans saveur à l'état pur, de formule chimique H₂O. L'eau peut se trouver dans les trois états de matière (solide, liquide ou gazeuse) [12]. Indispensable à la vie, catalyseur de nombreuses réactions chimiques, c'est également le principal agent d'érosion et de sédimentation [13].

A.I.2. Types d'eau

La totalité de l'eau présente sur la Terre forme ce que l'on appelle l'hydrosphère. Son volume total est estimé à 1 400 millions de km³. Ce volume paraît considérable : Il correspond à un cube de 1 400 kilomètres de côté ou à 400 fois le volume de la Méditerranée. Plus de 97 % de l'eau de la planète bleue est salée, et l'eau douce représente à peine 3 % du volume total de l'eau présente sur la Terre. Les réserves disponibles d'eaux naturelles sont constituées des eaux souterraines (infiltration, nappe), des eaux de surface retenues ou en écoulement (barrages, lacs, rivières), des eaux de mer et saumâtres [14].

Tableau A.I.1. Répartition des eaux sur le globe [14]

Provenance de l'eau	Quantités (%)
Eau douce de lacs	0,009
Eau de rivières	0,0001
Eau souterraine (près de la surface)	0,005
Eau souterraine (en profondeur)	0,61
Eau dans les glaciers et les calottes Glaciaires	2,15
Eau salée de lacs ou de mers Intérieures	0,008
Eau dans l'atmosphère	0,0001
Eau des océans	97,2

A.I.2.1. Eaux souterraines

Ce sont les eaux qui ne se sont ni réévaporées ni retournées à la mer par ruissellement. Elles s'infiltrant dans le sol et le sous-sol et s'y accumulent pour constituer les eaux souterraines.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leurs compositions chimiques, cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car ils répondent 'en général' aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants.

Les eaux souterraines ont une bonne pureté bactériologique, une faible turbidité, une température et une composition chimique constante (l'absence presque générale d'oxygène provoquant la présence d'éléments réduits indésirables) [15].

A.I.2.2. Eaux de surface

Ce type des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents. Elles proviennent soit des nappes souterraines, soit des eaux de ruissellement. Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (rivières, lacs, étangs ...) ou bien artificielles (ex : 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.

Les eaux de surface sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés 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.

Leur température varie en fonction du climat et des saisons. Elles sont ordinairement riches en oxygène et donc en dioxyde de carbone [16].

A.I.2.3. Eaux de mer et des océans

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau. Elles représentent près de 97,4 % du volume d'eau existant actuellement sur notre planète. Le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et eaux superficielles).

Les océans recouvrent environ 361 millions de kilomètres carrés, soit 70,8% de la surface du globe. Leur volume total atteint 1,37 milliard de kilomètres cubes et leur profondeur moyenne est de l'ordre de 3700 - 3800 m. Près de la moitié des eaux océaniques dépasse 3000 m de profondeur, le point le plus profond est la fosse des Mariannes, avec 11020 m de profondeur. La masse volumique de l'eau de mer est entre 1020 et 1035kg/m³, la masse totale des eaux océaniques est environ 1,4 × 10²¹ kg, soit 0,023 % de la masse totale de la Terre [14].

Les eaux de mer sont une source d'eau brute qu'on utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen de s'approvisionner en eau douce. Ces eaux caractérisées par une grande salinité, de symboles et définie comme étant la masse totale des sels dissous par kilogramme d'eau de mer (varie de 33000 à 37000

mg.L⁻¹), elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres ». Ce qui rend l'utilisation de ces eaux difficiles, notamment leur coût très élevé pour leur traitement [17].

A.I.3. Utilisation de l'eau

Les ressources en eau sont prélevées pour être utilisées et consommées dans de nombreuses activités humaines [18].

En milieu urbain ou résidentiel, l'eau est utilisée pour un large éventail d'activités quotidiennes, qui comprennent la cuisine, le nettoyage et le bain, l'irrigation à petite échelle pour les jardins ou les paysages municipaux, l'élimination des déchets et les activités commerciales et industrielles [19].

Le principal utilisateur d'eau est l'agriculture irriguée (65 % des prélèvements et 84 % des consommations). Le ratio consommation/prélèvement de l'irrigation est de 70%. Ces prélèvements sont peu importants dans les pays tempérés. Mais plus le climat est sec, plus l'agriculture doit avoir recours à l'irrigation et plus sa part dans les prélèvements augmente. Des valeurs de l'ordre de 90 % sont fréquentes dans les pays arides [20].

A.I.4. Eaux agricoles

L'eau d'une région agricole est issue de l'excédent d'écoulement ou du sol ou, généralement, du mélange des deux. Une telle eau contient une variété de substances dissoutes et en suspension comprenant des sels, les composés organiques, et les particules du sol qui en déterminent sa qualité. L'eau d'irrigation contient toujours une certaine quantité de sels, qui détermine principalement sa qualité. Les sels avec une solubilité plus élevée restent dans la solution du sol, avec filtration possible vers le système de drainage. La teneur en sel du sol modifie considérablement la composition de l'eau d'irrigation. Comme les sels normaux présents dans le sol et l'eau d'irrigation possèdent différentes solubilités, certains d'entre eux peuvent précipiter dans le sol à mesure que la concentration augmente tandis que des sels plus solubles restent dans la solution et se déplacent vers les drains [21].

A.I.5. Composition de l'eau

A.I.5.1. Eléments minéraux

Ce sont essentiellement des composés ioniques, anions et cations, qui proviennent de la dissolution des roches dans l'eau qui circule à leur contact [15].

- Les cations majeurs présents dans l'eau : Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺.
- Les anions majeurs présents dans l'eau : Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻.

A.I.5.2. Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) sont des particules d'origine minérale et organique caractérisées par une faible taille et/ou densité, ce qui leur permet de se déplacer dans les cours d'eau sans toucher au fond. La teneur et la composition des matières en suspension dans les eaux sont très

variables selon les cours d'eau (sables, boues, particules organiques, plancton, etc...). Elles dépendent de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, des rejets, du développement des microorganismes. D'une façon générale, les matières en suspension interviennent dans la composition de l'eau par leurs effets d'échanges d'ions ou d'adsorption, aussi bien sur les éléments chimiques à l'état de traces que sur les micro-organismes. Des teneurs élevées en matières en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous, ce qui engendre des conséquences graves sur l'état biologique des cours d'eau telles que la mort des végétaux [22].

A.I.5.3. Gaz dissous dans l'eau

L'eau peut contenir en solution des gaz de toutes sortes. Il y a une importante distinction à faire entre l'O₂, N₂ et le CO₂. Les deux premiers ne s'ionisent pas dans l'eau. Or que pour le CO₂ forme de l'acide carbonique ionisable dans l'eau, de sorte que seule la partie non ionisée peut exercer une pression gazeuse. À un pH inférieur à 4,5, la totalité du CO₂ dissous est présente dans l'eau sous forme de gaz ; à un pH supérieur à environ 8,5 la totalité est ionisée. Il y a d'autres gaz courants qui s'ionisent dans l'eau, tels sont H₂S, HCN et NH₃.

La teneur de gaz dans l'eau est directement proportionnelle à la pression partielle exercée par ce gaz dans l'espace de vapeur qui se situe au-dessus de l'interface eau-gaz. C'est ce qu'on appelle la loi de Henry. Une autre considération importante de la solubilité des gaz est la loi Dalton qui établit que la pression totale exercée par un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz. La température constitue un facteur important de la solubilité d'un gaz. La solubilité diminue au fur et à mesure que la température augmente. Ceci est dû au fait que l'augmentation de température fait croître la pression de vapeur d'eau elle-même ; ainsi les molécules d'eau qui se dégagent de la surface liquide-gaz repoussent les autres molécules de gaz [23].

A.I.6. Structure et polarité

L'eau est une molécule inhabituelle en ce que la structure de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène fournit plusieurs caractéristiques qui en font un solvant universel. Le premier est le fait que les deux atomes d'hydrogène, situés d'un côté de l'atome d'oxygène, portent des charges positives, tandis que l'atome d'oxygène conserve une charge négative (Fig.A.I.1). Cette polarité induite permet aux molécules d'eau d'attirer des ions positifs et négatifs aux pôles respectifs de la molécule. Il provoque également l'attraction des molécules d'eau. C'est ce qu'on appelle la liaison hydrogène. Cela contribue à la viscosité de l'eau et à la capacité de dissolution de l'eau pour différents matériaux. Cette nature unique de l'eau en fait un conduit facile pour la dissolution et le transport de n'importe quel nombre de polluants. Parce que tant de matériaux se dissolvent si complètement dans l'eau, leur retrait de l'eau est souvent difficile [24].

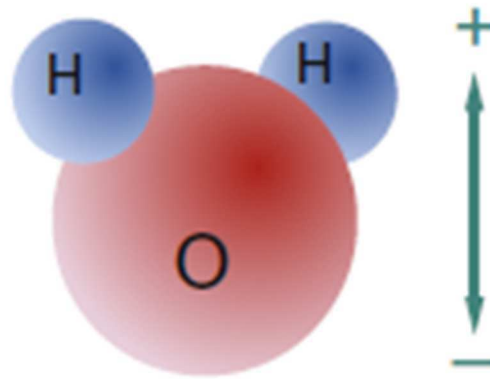


Figure A.I.1. Structure et répartition des charges d'une molécule d'eau

A.I.7. Paramètres organoleptiques

A.I.7.1. Turbidité

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. La turbidité de l'eau a pour origine la présence de matières en suspension (argile, limons, particules fibreuses ou organique, micro-organismes...), étant souvent lié à des phénomènes pluviométriques dans les eaux superficielles et dans certaines eaux souterraines (nappes peu profondes). La turbidité se mesure sur le terrain à l'aide d'un turbidimètre. Et sont exprimées en unités et correspondent à une mesure optique de passage de lumière. D'autres unités comparables sont employées, l'unité néphéométrique de turbidité ou NTU [25].

Tableau A.I.2. Classement de turbidités usuelles (NTU, néphéométric turbidity unity) [25]

NTU<5	Eau claire
5<NTU<30	Eau légèrement trouble
NTU>50	Eau trouble

A.I.7.2. Couleur

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement. La coloration d'une eau est dite réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration [26].

A.I.7.3. Odeur

Toute odeur est un signe de pollution ou de présence de matières organiques en décomposition. L'odeur peut être définie comme [27] :

- L'ensemble des sensations perçues par l'organe olfactif en flairant certaines substances volatiles.
- La qualité de cette sensation particulière est provoquée par chacune de ces substances.

A.I.7.4. Goût

Le goût est défini comme l'ensemble des sensations gustatives, olfactives et de sensibilité chimique commune perçue lorsque l'aliment ou la boisson est dans la bouche.

Dans le cas d'une eau potable, l'apparition ou le changement de goût et d'odeur peuvent être signe d'activité microbienne et de lacune dans le traitement ou de contamination dans le réseau de distribution [28].

A.I.8. Propriétés physiques et chimiques

A.I.8.1. Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

La dureté est la quantité de calcium et de magnésium dissoute dans l'eau. La présence de ces deux cations dans l'eau tend souvent à réduire la toxicité des métaux. La dureté calcique est la dureté basée uniquement sur l'ion calcium, et elle est souvent également exprimé en mg/L de CaCO₃ [29].

Le TH est mesuré :

- Soit par dosage à l'EDTA,
- Soit par calcul à partir de la teneur en Ca et Mg [30].

$$\text{TH}(\text{°f}) = 5 \times (2 \times [\text{Ca}](\text{mg/L}) / 40,08 + (2 \times [\text{Mg}](\text{mg/L}) / 24,31)$$

Nous devons également connaître bien d'autres façons d'exprimer ces deux paramètres, tels que les milliéquivalents, les degrés anglais (Clark), allemand et français. [29]

Ceux-ci peuvent être convertis en unités standard comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableaux A.I.3. Table de conversion pour les paramètres ; dureté et alcalinité [29].

Classification de la dureté de l'eau	Degrés américains (mg/L CaCO ₃)	Degrés allemands (dGH/dH)	Degrés anglais/Clark (°Clark, °e)	Degrés français (°f)	gpg américain	Milliéquivalents/L (meq / L mval / L)
Douce	0–60	0–3,4	0–4,2	0–6	0–3,5	0–3
Moyennement dur	61–120	3,4–6,7	4,2–8,4	6,1–12	3,6–7	3–6
Dur	121–180	6,7–10,1	8,4–12,6	12,1–18	7–10,5	6–9
Très dur	≥181	≥10,1	≥12,6	≥18,1	≥10,5	≥9

A.I.8.2 Alcalinité

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des bicarbonates, carbonates et hydroxydes. Cette alcalinité est déterminée par la mesure du titre alcalimétrique (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC) [31].

- **Alcalinité à la phénophtaléine ou titre alcalimétrique (TA)** [31]

Le titre alcalimétrique ou TA mesure la teneur de l'eau en alcalins libres et en carbonates alcalins caustiques.

Tel que : $TA = [OH^-] + 1/2 [CO_3^{2-}]$

- **Titre alcalimétrique complet (TAC)** [31]

Le titre alcalimétrique complet ou TCA correspond à la teneur de l'eau en alcalin libre, carbonates et hydrogénocarbonates.

Avec: $TAC = [OH^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

A.I.8.3. pH

Le pH est le terme utilisé pour exprimer la mesure de la concentration d'hydronium en solution. La définition chimique du pH est donnée comme « le log négatif de la concentration d'hydronium » et correspond à l'équation suivante. [32]

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcalin) ; la valeur médiane 7 correspond à une solution neutre à 25°C. Le pH d'une eau naturelle peut varier de 4 à 10 en fonction de la nature acide ou basique des terrains traversés.

Le pH peut être aussi mesuré à l'aide d'appareils appelé potentiomètres ou pH-mètre

A.I.8.4. Salinité

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.

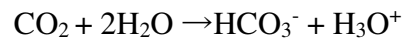
La salinité peut se mesurer de deux façons, soit par les matières dissoutes totales (MDT) exprimé en mg/L ou plus couramment, par la conductivité électrique. La conductivité électrique est exprimée en millisiemens/centimètre (mS/cm). L'ancien nom de cette unité est le mho. Un mmho/cm est l'équivalent de 1 mS/cm qui est l'équivalent de 1desiemens par mètre (dS/m) et en moyenne, à 640 ppm de sel [32].

A.I.8.5. Acidité

L'acidité d'une eau correspond à la présence d'anhydride carbonique libre, d'acide minéraux, de sel d'acide fort et de base faible.

L'acidité est attribuable à la présence du gaz carbonique provenant de la dissolution de CO₂ atmosphérique et de la respiration des êtres vivants aquatiques [32].

En solution, cet acide faible, se dissocie comme suit :



A.I.8.6. Température

La température dépend de l'augmentation de la consommation d'eau, de la fluoration, de la solubilité et de l'ionisation des substances coagulantes, du changement du pH, de la désinfection, etc. [33]

A.I.8.7. Conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. Ce paramètre doit impérativement être mesuré sur le terrain. L'unité de mesure de la conductivité est siemens/cm (s/cm): 1 S/m = 104 μS/cm = 10⁻³ S/m. La minéralisation de l'eau (teneur globale en espèces minérales) peut entraîner selon les cas, un gout salé (variable selon la nature des sels présents), une concentration de la corrosion, et les dépôts dans les tuyauteries. [14].

A.I.8.8. Tension superficielle

Un autre aspect important de l'eau est la tension superficielle. La tension superficielle élevée de l'eau résulte de la liaison hydrogène, qui attire l'eau dans une surface étanche à une interface gaz-eau. Plusieurs organismes, comme les araignées aquatiques, profitent de cette tension superficielle pour marcher à la surface de l'eau [34].

A.I.8.9. Viscosité

C'est la propriété que présente un fluide (liquide ou gaz) d'opposer une résistance aux divers mouvements soit internes (exemple : turbulence), soit globaux (exemple : écoulement). Elle est à la base des pertes de charge et joue donc un rôle important en traitement d'eau. Elle diminue lorsque la température croît. Par contre, elle augmente avec la teneur en sels dissous ; l'eau de mer est donc nettement plus visqueuse que l'eau de rivière [14].

A.I.9. Propriétés thermiques

L'eau possède des propriétés thermiques uniques qui lui permettent d'exister dans trois états différents : vapeur, solide et liquide dans des conditions environnementales pertinentes.

Le fait que l'eau devienne moins dense à l'état solide par rapport à son état liquide est encore une autre caractéristique inhabituelle. La plupart des liquides se contractent avec une température

décroissante. Cette contraction rend également ces liquides plus denses (c'est-à-dire « plus lourds ») à mesure que la température diminue. L'eau est unique car sa densité n'augmente que jusqu'à environ 4 °C, moment auquel elle commence à devenir moins dense. Pour cette raison, la glace flotte et isole les eaux plus profondes.

La Terre est unique car elle contient les températures nécessaires et les pressions pour que les trois états de l'eau existent. L'eau, sous la bonne combinaison de température et de pression, est capable d'exister dans les trois états (solide, liquide et vapeur) simultanément et en équilibre. C'est ce que l'on appelle le point triple. Plus précisément, le point triple de l'eau existe à une température et une pression de 273,16K (0,0098 °C) et 611,73 pascals (0,00603atm), respectivement. La baisse de la température et l'augmentation de la pression font passer l'eau directement d'un gaz à un solide. À des pressions supérieures au point triple, l'augmentation de la température fait que l'eau solide (glace) se transforme en liquide et éventuellement en gaz (vapeur). L'eau liquide ne peut pas exister à des pressions inférieures au point triple et la glace se transforme instantanément en vapeur avec l'augmentation de la température. Ce processus est connu sous le nom de sublimation [24].

Chapitre A.II : Entartrage et carbonate de calcium

A.II.1. Définition de l'entartrage

L'entartrage est un phénomène complexe qui conduit à la formation d'un dépôt à base de carbonate de calcium et en faible proportion de carbonate de magnésium dans les canalisations, au niveau de la robinetterie et sur les résistances des chauffe-eaux. Ce dépôt peut à terme obstruer complètement les canalisations ; il favorise le développement microbien et diminue les échanges thermiques. La vitesse d'entartrage est augmentée par l'élévation de la température de l'eau [35].

A.II.2. Causes de l'entartrage

Pour qu'il y ait dépôt entartrant, deux conditions doivent être réunies [36] :

- 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.

• Facteurs d'ordre thermodynamique

- L'échange du dioxyde de carbone entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle on la manipule ;
- Changement des conditions physiques (température, pression, pH ...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinant [37] ;
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux incompatibles, c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange ;
- Modification par évaporation et augmentation des concentrations [36].

• Facteurs d'ordre cinétique

La cinétique de la formation de tartre est basée sur deux processus qui sont germination et la croissance cristalline. Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont :

- La nature du matériau : elle constitue le récipient ou a lieu le dépôt de carbonate de calcium ;
- L'état de surface : les surfaces les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance ;
- La mouillabilité de la surface intervient également, plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement. On a, dans le sens d'une formation plus difficile du tartre [37].

A.II.3. Conséquence de l'entartrage

Il existe plusieurs conséquences dû à entartrage :

- **Hydrauliques** : En réduisant les sections et en dégradant l'état des surfaces, ces tartres fortement adhérents, augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent les conduites enterrées [38].
- **Thermiques** : ayant un faible coefficient de transfert thermique en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs, le tartre diminue la qualité des échanges [4].

Tableau A.II.1. Données thermiques sur transferts de chaleurs à travers les tartres [39].

Type de tartre	Conductivité thermique en w/m K	Epaisseur de la couche de tartre (mm)	Perte d'efficacité (%)
CaCO₃	1,5 à 1,8	0,1	7
		0,25	15
		0,5	26
		1	41
CaSO₄	0,6 à 2,3	0,1	9
		0,25	20
		0,5	33
		1	50
SiO₂	0,08 à 0,18	0,1	50
		0,25	71
		0,5	83
		1	91

- **Transfert de matière** : le colmatage des membranes par la précipitation des sels altère gravement le transfert de matière [4].
- **Mécaniques** : au regard des quantités déposées dans certaines structures, celles-ci, voient leur résistance mécanique sérieusement remise en cause, suite à la surchauffe, il se produit des déformations et des hernies qui aboutissent aux éclatements des tubes de l'échangeur [4].
- **Conséquences économiques** : 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 [40].

A.II.4. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un tartre alcalin formé en raison de la dégradation de l'ion bicarbonate, et c'est l'un des types de tartre les plus courants. Le degré de l'entartrage dépend principalement du niveau de dureté calcique et d'alcalinité au bicarbonate de l'eau d'alimentation. Le taux de dégradation du bicarbonate augmente avec l'augmentation du pH et de la température et est également affecté par la teneur en solides totalement dissouts [41].

La formule empirique, le poids moléculaire et les différents numéros d'identification du CaCO_3 sont répertoriées comme suit [42] :

Tableau A.II.2. La formule empirique, le poids moléculaire et le nombre d'identifications de CaCO_3 [42].

Nom	Formule empirique	Poids Moléculaire	N° CAS	N° CI	N° CEE	N° INS
Carbonate de calcium	CaCO_3	100,09	[471-34-1]	[77220]	[207-439-9]	170(i)

La structure chimique du CaCO_3 est représentée ci-dessous [42] :

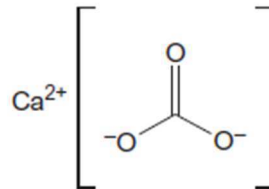


Figure A.II.1. Structure chimique du CaCO_3 [42]

Les valeurs théoriques des compositions élémentaires de CaCO_3 sont listées dans le tableau II.2

Tableau A.II.3. Les compositions élémentaires théoriques de CaCO_3 [42]

Composé	Formule	%		
		C	Ca	O
Carbonate de calcium	CaCO_3	12,00	40,04	47,96

A.II.4.1. Propriétés optiques

Les carbonates peuvent facilement être reconnus dans les sections minces du sol, car leur biréfringence est extrême, ce qui donne des couleurs d'interférence blanc crème crémeux. Ils se caractérisent également par un relief élevé généralement de fortement négatif à fortement positif selon leur orientation. Le tableau A.II.4 représente certaines propriétés optiques de différentes formes de

CaCO₃. Comme le montre le tableau, les propriétés optiques des différentes formes de CaCO₃ sont assez similaires [42].

Tableau A.II.4. Propriétés optiques de différentes formes de CaCO₃ [42]

Forme	Système cristallin	Indice de réfraction	Biréfringence(δ)	Uniaxiale/Biaxiale
Calcite	Trigonal	n_e : 1,486 n_o : 1,658	0,172	U ⁻
Aragonite	Orthorhombique	n_x : 1,530 n_y : 1,682 n_z : 1,686	0,156	B ⁻
Vatérite	Hexagonal	n_e : 1,550 n_o : 1,650	0,100	U ⁺

A.II.4.2. Cristallographie du carbonate de calcium

Il est à priori l'un des minéraux les plus répandus dans l'écorce terrestre et constitue un élément essentiel des roches sédimentaires. Le carbonate de calcium se présente sous plusieurs formes qu'on peut diviser en deux groupes. Les formes anhydres et les formes hydratées.

A.II.4.2.1. Formes anhydres

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

- **Calcite**

La calcite est de structure rhomboédrique à face centrée et se présente habituellement sous forme de cristaux quasi-cubiques, incolores et blancs [43,44]. C'est la forme la plus stable du point de vue thermodynamique donc elle est la plus insoluble des trois formes anhydres et la plus fréquemment observée dans la nature [45,46]. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué froid, avec une vive effervescence. Elle reste stable jusqu'aux plus hautes températures, subissant seulement une recristallisation et une augmentation de la taille des grains [47].

- **Aragonite**

Elle cristallise dans le système orthorhombique pseudo-hexagonal et se présente en général sous forme d'aiguilles plus au moins allongées [48]. Elle métastable à la température ordinaire [44]. A des températures supérieures à 400°C, l'aragonite se transforme en calcite. Elle précipite à chaud avec une prédominance au-dessus de 60°C, et elle apparaît pour des coefficients de sursaturation élevés, et en présence de magnésium à l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de

CO₂, la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C [42].

- **Vatérite**

Cette variété se cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à la température ambiante [48]. Elle est donc la moins stable pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses [47]. Trois faciès sont couramment rencontrés, les faciès dits en lentilles, en fleurs et la rose des sables. Le faciès le plus fréquemment observé est en lentilles [45]. Il est facile d'observer la transformation de la vatérite en aragonite ou en calcite par le fait que la vatérite est moins stable des trois formes anhydres [49].

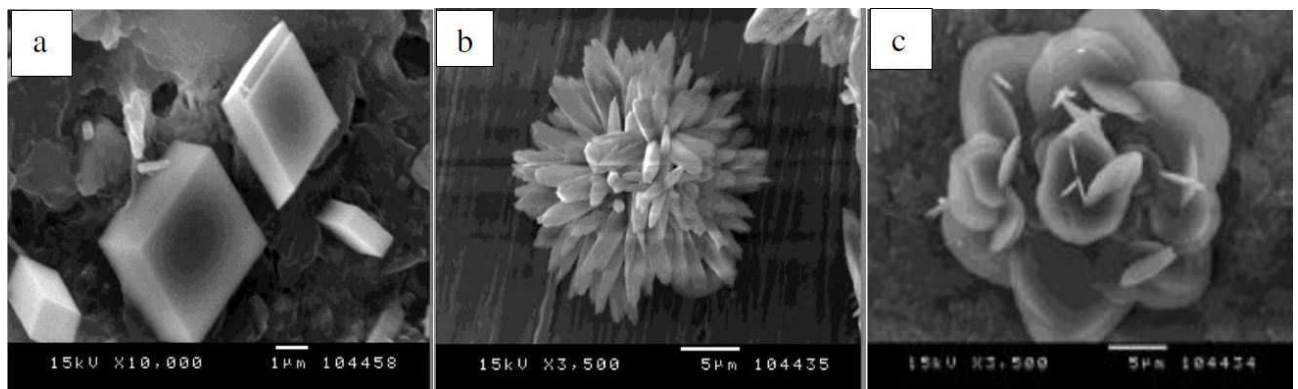


Figure A.II.2. (a) photo MEB de la calcite. (b) photo MEB l'aragonite. (c) photo MEB la vatérite

A.II.4.2.2. Formes hydratées

Les formes hydratées sont beaucoup moins étudiées, probablement à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires [4]. Parmi les formes hydratées, on peut citer les carbonates de calcium monohydraté (CaCO₃, H₂O) et hexahydraté (CaCO₃, 6H₂O), formes que l'on peut synthétiser au laboratoire et que l'on peut aussi rencontrer en milieu naturel [45].

- **Carbonate de calcium amorphe (CCA)**

Le carbonate de calcium amorphe qui contient une molécule d'eau par molécule de CaCO₃ est la forme la plus instable. Le CCA constitue un précurseur indispensable à la germination du CaCO₃ dans des solutions calcocarbonique fortement sursaturées [4]. Sa forme peut facilement être obtenue par précipitation très rapide d'une solution de carbonate de calcium, c'est-à-dire par simple évaporation rapide à basse température, on obtient un précipité blanc gélatineux, très hydraté et instable qui évolue rapidement vers la calcite [56].

- **Carbonate de calcium monohydraté (CCM)**

Le carbonate de calcium monohydraté se cristallise dans le système hexagonal. Il semble invariablement précipiter sous forme de sphérule [46]. Il est instable en l'absence d'un inhibiteur et

se transforme en une des formes anhydres. Le CCM représente le précurseur indispensable à la germination du CaCO_3 à faible sursaturation [4].

- **Carbonate de calcium hexahydraté (Ikaite)**

Le carbonate de calcium hexa hydraté semble plus stable que la forme amorphe et peut se conserver dans cet état à des températures voisines de 0°C pendant quelques jours. Il est carbonate de calcium monohydraté très instable au contact de l'eau, il cristallise dans le système monoclinique selon un faciès en plaquettes ou sous forme de prisme [4].



Figure A.II.3. (a) photo MEB du carbonate de calcium amorphe. (b) photo MEB du carbonate de calcium monohydraté. (c) photo MEB du carbonate de calcium hexahydraté

A.II.4.3. Solubilité du carbonate de calcium

Selon USP (United States Pharmacopeia), le CaCO_3 est pratiquement insoluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau est augmentée par la présence de sel d'ammonium ou de CO_2 [42] selon l'équilibre :



La précipitation de CaCO_3 peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, telle que l'augmentation du pH, comme le montre la figure. Cette courbe montre la solubilité du carbonate de calcium diminue jusqu'à $\text{pH} = 8,5$ [44].

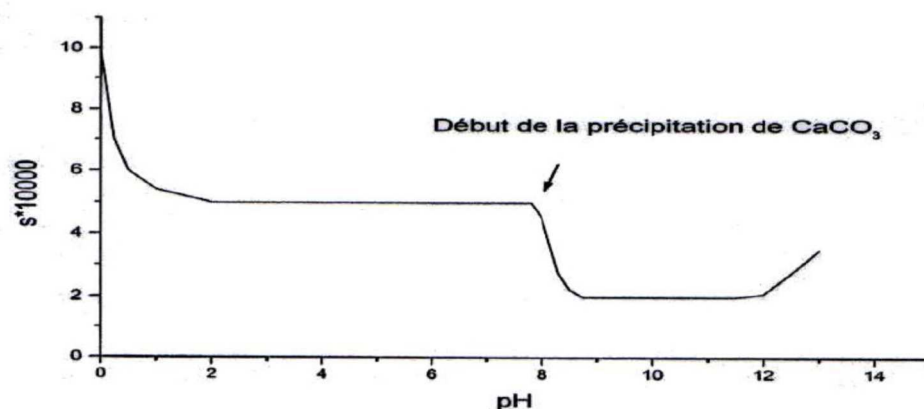


Figure A.II.4. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [44].

La présence de tout hydroxyde alcalin réduit sa solubilité. Il est insoluble dans l'alcool. Il se dissout avec effervescence dans CH_3COOH 1N, dans HCl 3M et dans HNO_3 2M. La solubilité du CaCO_3 (conventionnel) dans l'eau est de 16,6 mg / L (20 °C, pH 9–9,4), tandis que celle des formes aragonite et calcite est de 6,6 mg / L (20 °C) et 11 mg / L (20 °C) pour la forme vaterite. La forme amorphe de CaCO_3 , dont les particules sont principalement à l'échelle nanométrique est environ 10 fois plus soluble que le CaCO_3 cristallin [44].

Les produits de solubilité (K_s) de diverses formes solides et formes hydratées sont répertoriés dans le tableau. En général, la solubilité des formes hydratées de CaCO_3 s'est avérée supérieure à celle des formes anhydres calcite, aragonite et vaterite [42].

Tableau A.II.5. Produit de solubilité K_s pour différentes formes de CaCO_3 à 25°C [42]

Forme	Structure	K_s
Amorphe (monohydraté)	—	6,40
Ikaite (hexahydraté)	Monoclinique	6,62
Vaterite (anhydre)	Hexagonal	7,91
Aragonite (anhydre)	Orthorhombique	8,34
Calcite (anhydre)	Rhomboédrique	8,48

A.II.4.4. Mécanisme de précipitation du carbonate de calcium

La précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K_s n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. Des expériences ont montré qu'une valeur qui dépasse K_s n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $(\text{Ca}^{2+}).(\text{CO}_3^{2-})$ se trouve supérieur à K_s mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu : c'est le phénomène de sursaturation

Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes: germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses, alors que peu de travaux sont effectués sur la germination. Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Par ailleurs, les méthodes d'études utilisées par ces systèmes ne

permettent pas une bonne séparation des deux étapes des échanges de matières à l'interface solide-liquide [52].

A.II.4.4.1. Germination (nucléation)

La formation de cristaux dans les solutions liquides commence par la nucléation. Il s'agit du processus d'apparition fluctuante de petits amas de molécules nanoscopiques de la nouvelle phase cristalline [53].

La nucléation se divise en deux types : homogène et hétérogène. Au cours de la nucléation homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou toute autre particule solide. En revanche, dans la nucléation hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase [52].

- **Germination homogène :**

La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [46].

Si nous supposons que les particules formées par un processus de germination homogène sont sous forme sphérique, la variation de l'énergie libre, ΔG_{Hom} , pour former une nouvelle particule correspond à la somme de l'énergie libre, liée à la formation du volume d'une nouvelle particule, et de l'énergie libre nécessaire pour la construction de la nouvelle surface [54].

Le changement d'énergie libre pendant la nucléation homogène est donné comme suite [55] :

$$\Delta G_{\text{Hom}} = 4\pi r^2 \gamma + 4\pi r^3 \Delta G_V$$

r : rayon du noyau ;

γ : énergie de surface du noyau dans la solution sursaturée ;

ΔG_V : énergie libre excédentaire par volume de la particule par rapport au soluté dans la solution.

Cette énergie libre est dépendante du coefficient de sursaturation du système (σ) :

$$\Delta G_V = - \frac{k_B T \sigma}{v}$$

Où σ s'écrit

$$\sigma = \ln \frac{IAP}{K_s}$$

K_B : constante de Boltzmann

T : température

V : volume moléculaire

IAP : produit d'activité ionique de $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-})$

Ks : constante de solubilité

Dans le cas de la nucléation homogène, quand le rayon du noyau atteint la taille critique ($r^* = -2\gamma/\Delta G_V$), ΔG_{Hom} atteint le point maximum (ΔG_{Hom}^*). Par conséquent, r^* représente le rayon du plus petit noyau stable. Les noyaux dont le rayon sont plus grands que r^* continueront de croître, tandis que les particules dont les rayons ne dépassent pas que r^* se dissoudront [55]. ΔG_{Hom}^* peut-être dérivé comme suite :

$$\Delta G_{Hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(k_B T \sigma)^2}$$

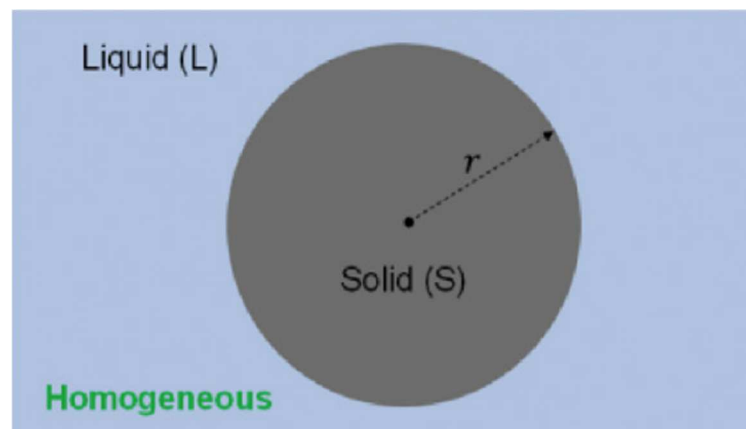


Figure A.II.5. Modèle de nucléation homogène [55]

- **Germination hétérogène :**

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

Si le produit de solubilité de $CaCO_3$ amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. Alors que si le produit d'activité ionique $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-})$ au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du $CaCO_3.H_2O$ et celui de l'amorphe, la germination est hétérogène [60].

Le changement d'énergie libre pendant la nucléation hétérogène (ΔG_{Het}) est donné comme suite [49] :

$$\Delta G_{Het} = V_S \Delta G_V + A_{LS} \gamma_{LS} - A_{SM} (\gamma_{LM} - \gamma_{SM})$$

V_S : volume de la calotte sphérique solide

A_{LS}, A_{SM} : surfaces de l'interface entre le liquide et le solide et entre le solide et le moule

$\gamma_{LS}, \gamma_{LM}, \gamma_{SM}$: énergie interfaciale entre le liquide et le solide, entre le liquide et le moule, et entre le solide et le moule

La nucléation hétérogène sur des substrats plats peut être représentée par une forme de calotte sphérique de noyaux solides formés sur un moule plat. Le ΔG_{Het} correspondant peut-être dérivé par conversion géométrique

$$\Delta G_{\text{Het}} = \Delta G_{\text{Hom}} g(m)$$

Où $g(m)$ est un facteur géométrique en fonction de m ($m = \cos\theta$)

$$g(m) = \frac{1}{4}(1 - m)^2(2 + m)$$

Ce facteur géométrique ne s'applique qu'à la nucléation hétérogène sur des substrats plats comme illustré sur la figure A.II.10. Pour la nucléation hétérogène sur substrats plats, le rayon critique des noyaux est le même que pour la nucléation homogène ($r^* = -2\gamma_{LS}/\Delta G_V$), tandis que le point maximum (ΔG_{Het}^*) de la barrière énergétique est [55] :

$$\Delta G_{\text{Het}}^* = \Delta G_{\text{Hom}}^* g(m)$$

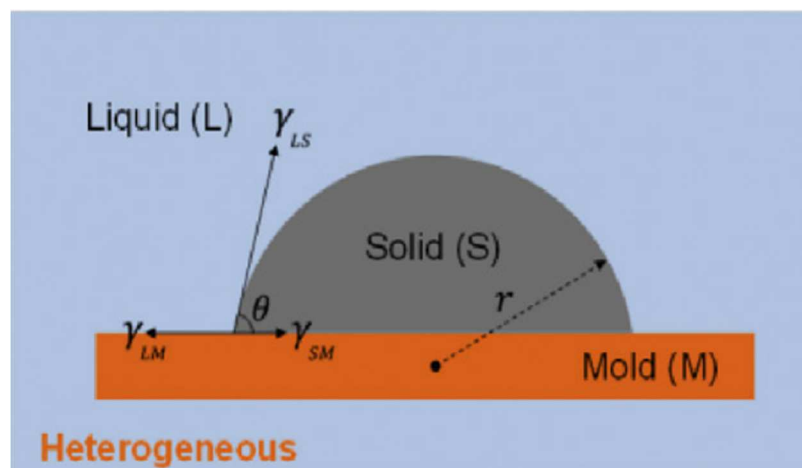


Figure A.II.6. Modèle de nucléation hétérogène [55]

A.II.4.4.2. Croissance cristalline

La croissance cristalline est un des principaux processus influençant sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est-à-dire la distribution de taille des cristaux, leur morphologie et leur pureté.

La nucléation correspond au commencement de la formation de la phase solide. Après leur "naissance", les noyaux continuent à croître donnant des cristaux bien développés. Ainsi, lorsque les germes ont dépassé la taille critique, le cristal croît tant que le milieu est sursaturé afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.

La croissance cristalline est dominée par deux processus consécutifs. Chaque processus est caractérisé par sa vitesse propre, tandis que la vitesse globale de croissance cristalline est limitée par la vitesse la plus faible.

- Transfert du soluté vers la surface du cristal (étape de diffusion)
- Intégration du soluté dans le réseau cristallin (étape d'intégration)

Ces étapes se font à des vitesses différentes et sont dépendantes des caractéristiques de chacune des faces du cristal. Cependant, en cristallisation industrielle on ne mesure pas la croissance linéaire face par face et on introduit une vitesse de croissance globale $G(\text{m.s}^{-1})$ définie comme l'accroissement de la taille caractéristique L du cristal au cours du temps [56]. On a ainsi :

$$G = dL/dt$$

La vitesse linéaire de croissance cristalline est souvent utilisée pour deux raisons principales :

- Les distributions de taille sont exprimées en fonction de la taille caractéristique des cristaux
- Les appareils de mesure granulométrique donnent directement la taille caractéristique des cristaux, il est donc simple de suivre la variation de ce paramètre en fonction du temps [56].

A.II.5. Influence de certains paramètres sur l'entartrage

A.II.5.1. Influence de température

La solubilité de CaCO_3 et CO_2 diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures [52].

Quand la température augmente, la germination et la vitesse de croissance des cristaux augmentent, occasionnant la formation plus rapide du dépôt, qui est plus compact, composé de cristaux de plus petite taille. A cet effet, s'ajoute le changement de forme cristallographique (calcite aragonite qui s'opère à partir de 45°C) [57].

A. HADFI et al. [10], ont constaté que le temps de germination diminue fortement quand la température augmente. En effet, l'augmentation de l'entartrage avec la température est due à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone et à la variation des constantes des équilibres carbonique et calcocarbonique avec la température.

A.II.5.2. Influence du pH

Dans un milieu naturel, les protons peuvent être fournis par l'eau, par un acide, par dissolution des minéraux carbonatés, ou par dissociation du CO_2 atmosphérique. De fait, le pH d'un tel système sera avant tout conditionné par l'existence ou non des échanges avec l'air, qui représente un réservoir infini du CO_2 atmosphérique [58]. 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. L'analyse morphologique montre que le CaCO_3 précipite sous la variété vaterite à plus de 90% pour la solution à $\text{pH}=6$. Plus le pH augmente, plus la fraction de calcite devient importante et devient majoritaire à $\text{pH}=7,27$ [59].

A.II.5.3. Influence du substrat

Plusieurs études ont montré que la nature de la paroi influence considérablement la cinétique de précipitation du CaCO_3 surtout pour des faibles concentrations en calcium [60].

TLILI [61] a étudié l'effet de la paroi du substrat sur la précipitation du CaCO_3 . Plusieurs types matériaux ont été testés dont le PVC, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre. L'analyse MEB des plots montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du carbonate de calcium déposé. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et sur l'acier à forte et à faible concentration en carbonate de calcium dans la solution. A une concentration de 40°f, sur les autres supports, cuivre, nickel, aluminium, verre et or, la vatérite est la forme majoritairement précipitée. Vers les faibles concentrations en CaCO_3 en solution, sur ces mêmes matériaux, le CaCO_3 se précipite sous la forme calcite.

BEN AMOR et al. [62] montrent que la nature du substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation des eaux dures à température élevées, mais affecte considérablement le type de nucléation. Le dépôt formé est plus important sur les matériaux plastiques que sur les métaux.

A.II.5.4. Influence de la composition de l'eau

- **Influence de Mg^{2+}**

En ce qui concerne le cation Mg^{2+} , son effet sur l'entartrage a été trouvé conforme à ce qui est généralement observé, c'est-à-dire un effet d'inhibition de l'entartrage dû à la formation majoritaire d'aragonite aux dépens de la calcite. Un effet original inverse a cependant été noté à très faible concentration en ions Mg^{2+} , hypothétiquement attribué à une intervention du cation dans le processus de formation des germes colloïdaux de CaCO_3 [57].

- **Influence de Ca^{2+}**

ROQUES [64] a étudié l'effet des ions calcium sur la déposition du tartre en présence de différents cations étrangers. Une forte concentration en calcium favorise la précipitation sous forme de calcite avec une quantité de dépôt plus importante et pour de faibles concentrations les deux formes, calcite et vatérite, ont été observées [40].

- **Influence de SO_4^{2-}**

Les ions sulfate ont tendance à augmenter le temps de germination et à diminuer la vitesse d'entartrage. Cependant, ce comportement est assorti d'un effet de seuil en fonction de la concentration en ions SO_4^{2-} , situé entre 5,2 et 10,4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, observé en particulier à partir de la mesure du temps de germination. L'effet inhibiteur des sulfates sur le temps de germination de CaCO_3 observé aux fortes concentrations en ions SO_4^{2-} peut être attribué à l'intervention de ces ions dans le comportement des colloïdes de CaCO_3 [63].

- **Influence de NaCl**

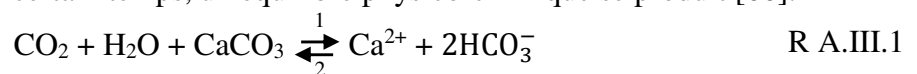
L'augmentation de la quantité de NaCl prolonge le temps de nucléation. En revanche, cette augmentation de quantités de NaCl semble perturber d'avantage la précipitation homogène que la précipitation totale. I. BEN SALAH et al. [65] suggère que la présence de NaCl favorise l'incrustation dans les parois et inhibe la nucléation homogène.

La présence de NaCl influence légèrement la morphologie et semble favoriser la cristallisation de l'aragonite au profit des autres variétés [65].

Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante, de l'acide carbonique, des ions monohydrogénécarbonates et des carbonates. Toutes ces espèces chimiques sont interdépendantes. Il s'agit de l'équilibre calcocarbonique. Le comportement d'une eau dépend du fait qu'elle soit ou non équilibrée. Lors de son parcours dans les canalisations, elle fera tout pour le retrouver [36].

L'équilibre calcocarbonique permet de prévoir la tendance de l'eau à l'entartrage ou à la corrosion. Considéreront une eau contenant du CO₂ et mise en contact avec du carbonate de calcium solide en excès, au bout d'un certain temps, un équilibre physico-chimique se produit [66].



Le CO₂, en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO₂ donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du CaCO₃ présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénécarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction (R.A.III.1), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en CO₂. Si par la suite cette eau perd du CO₂, par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de CaCO₃ qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé [4].

A.III.1. CO₂ dans l'eau

Si la totalité du CO₂ contenue dans l'eau est supérieure à la concentration du CO₂ d'équilibre, son excès constitue le CO₂ agressif. Ce dernier, en détruisant les carbonates, empêche le dépôt carbonaté protecteur sur les parois métalliques en contact avec l'eau, comme l'indique le diagramme suivant [66] :

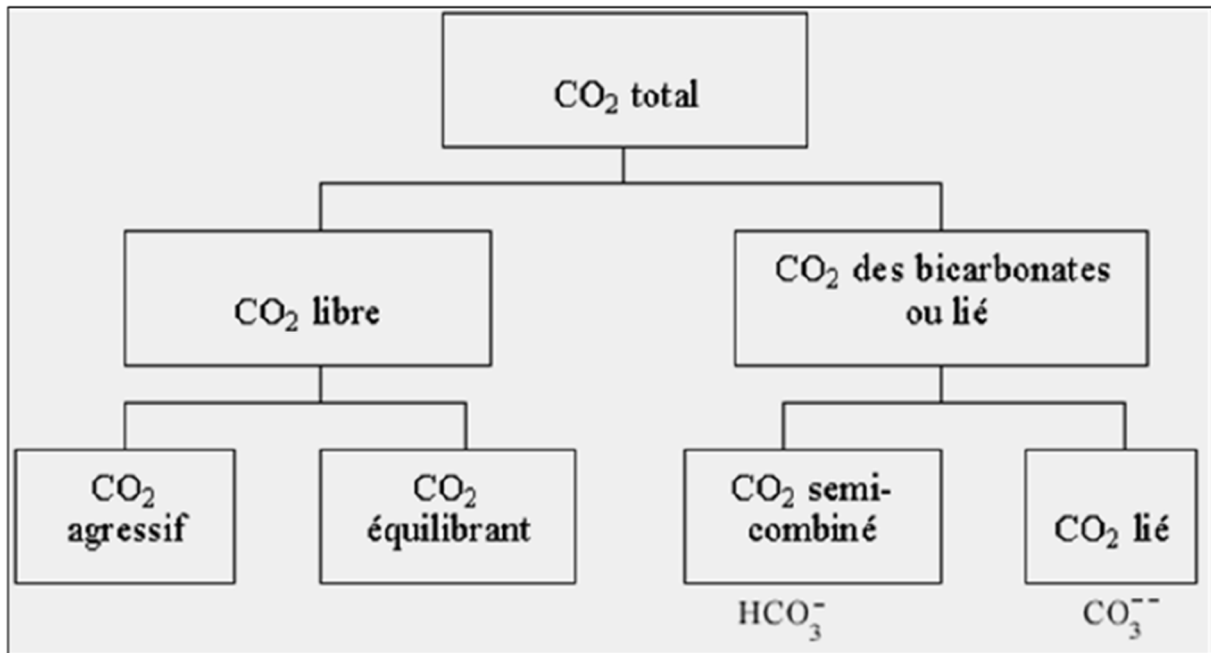


Figure A.III.1. Répartition du CO₂ dans l'eau

Dans ce schéma :

- **CO₂ total** : représente la somme des espèces carbonatées : CO₂ dissous moléculaire, H₂CO₃, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ ;
- **CO₂ libre** : est la somme de CO₂ dissous moléculaire à l'état de microbulles et H₂CO₃ vrai, c'est-à-dire en fait le CO₂ dissous ;
- **CO₂ des bicarbonates (ou lié)** : est la somme de HCO₃⁻ et de CO₃²⁻ ;
- **CO₂ libre équilibrant** : est la fraction de CO₂ dissous (non combiné en HCO₃⁻ ou CO₃²⁻) juste nécessaire pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium (équilibre).
- **CO₂ libre agressif** : est la fraction de CO₂ dissous présente dans l'eau en excès par rapport au CO₂ équilibrant et qui confère à l'eau son caractère agressif (risques de corrosion) [2].

CO₂ libre > CO₂ équivalent = présence de CO₂ agressif. Eau agressive.

CO₂ libre = CO₂ équivalent = absence de CO₂ agressif. Eau en équilibre.

CO₂ libre < CO₂ équivalent = déficit en CO₂ agressif. Eau en incrustante [59].

A.III.2. Système calcocarbonique

Le système calcocarbonique met en jeu simultanément trois phases : une phase gazeuse (l'atmosphère), une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques et une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation (figure A.III.2).

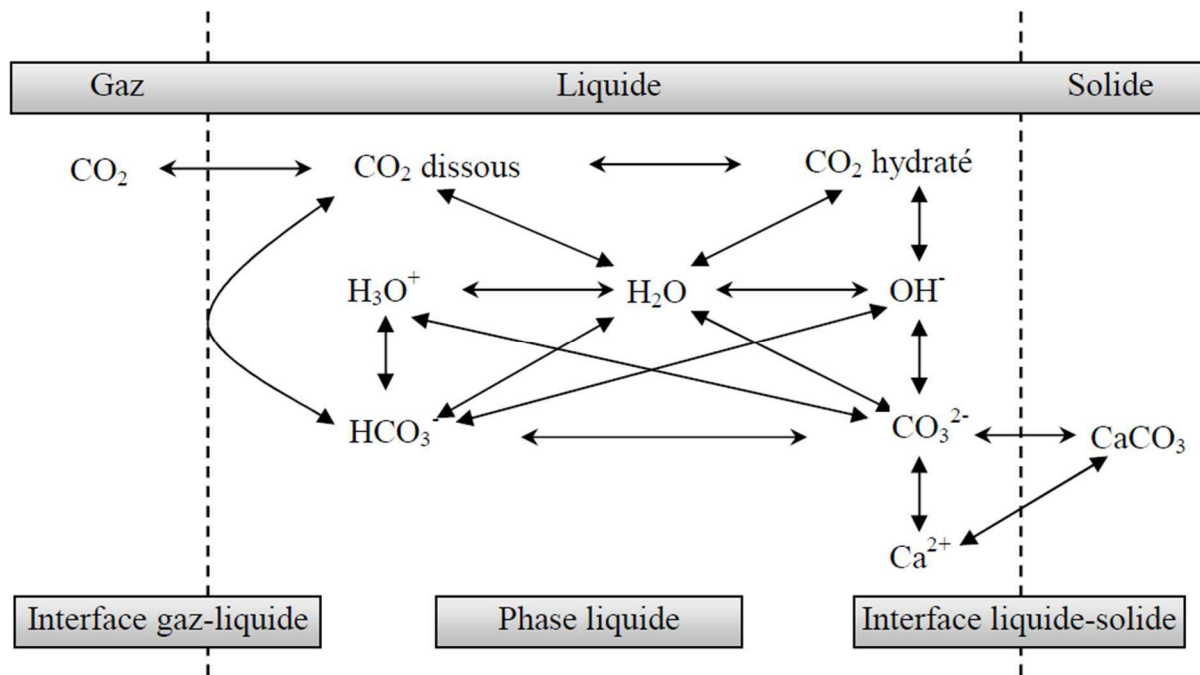


Figure A.III.2. Interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de 2 interfaces (fig.A.III.2) où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système. La recherche des conditions d'équilibre thermodynamique de système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est un problème classique mettant en considération 7 inconnues indépendantes, qui vont être présentées par la suite avec leurs relations d'équilibre. Lorsque la température et la variété allotropique de CaCO_3 , vis à vis de laquelle ces équilibres sont exprimés sont fixées, on dispose de 6 équations reliant ces différentes inconnues lorsque les divers équilibres sont réalisés [57].

A.III.2.1. Interface gaz/liquide

A l'interface gaz/liquide, l'équilibre d'absorption-désorption du CO_2 est régi par la loi de Henry :

$$P_{\text{CO}_2} = H(\text{CO}_2) \quad \text{Eq A.III.1}$$

Avec H : coefficient d'Henry , P_{CO_2} : pression de CO_2 et (CO_2) : activité du CO_2 .

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO_2 varient de $3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ (P_{CO_2} atmosphérique), valeur avec laquelle se trouvent en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO_2} d'eau profonde et à la P_{CO_2} rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine ($P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-1} \text{ atm}$) [61].

A.III.2.2. Phase liquide

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

- La dissolution et l'hydratation du CO_2



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

- La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu :



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

$$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = 10^{-k_1} \quad \text{Eq A.III.2}$$

$$\frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-k_2} \quad \text{Eq A.III.3}$$

A partir des relations précédentes, la répartition du carbonate entre les trois formes sous lesquelles on le rencontre en solution peut être déterminée :

$$(\text{CO}_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH}-k_1} + 10^{2\text{pH}-k_1-k_2}} \quad \text{Eq A.III.4}$$

$$(\text{HCO}_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{\text{pH}-k_1}}{1 + 10^{\text{pH}-k_1} + 10^{2\text{pH}-k_1-k_2}} \quad \text{Eq A.III.5}$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2\text{pH}-k_1-k_2}}{1 + 10^{\text{pH}-k_1} + 10^{2\text{pH}-k_1-k_2}} \quad \text{Eq A.III.6}$$

La figure A.III.3 présente la répartition des espèces carbonatées en fonction du pH, à 25°C.

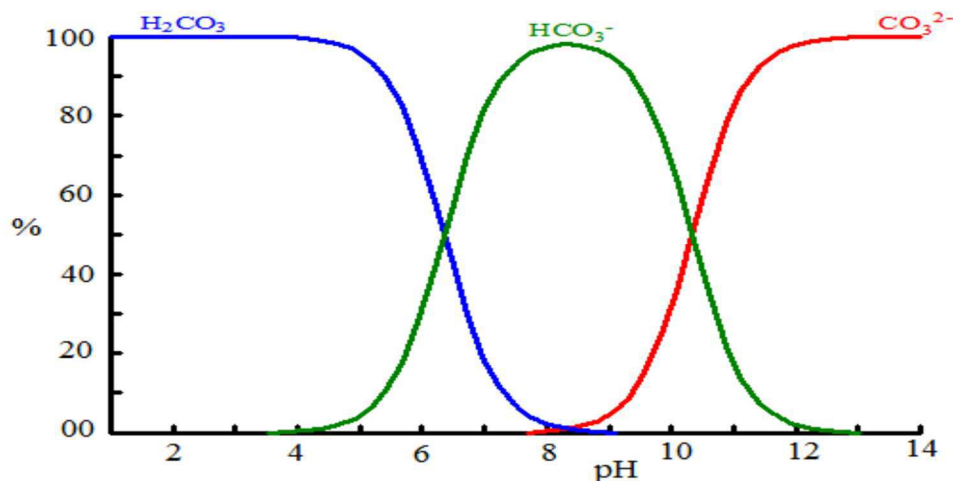


Figure A.III.3. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH

- A $\text{pH} = ((K_1 + K_2)/2)$, la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogénocarbonate,
- A $\text{pH} = K_1$, la solution comporte 50% de CO_2 dissous et 50% d'ion HCO_3^- ,
- A $\text{pH} = K_2$, la solution comporte 50% d'ion HCO_3^- et 50% d'ions CO_3^{2-} ;

- A $\text{pH} < 5$, elle contient essentiellement du CO_2 dissous.

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



$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-K_e} \quad \text{Eq A.III.7}$$

Où K_e est la constante d'ionisation de l'eau

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

$$2(\text{Ca}^{2+}) + (\text{H}^+) = 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{OH}^-) \quad \text{Eq A.III.8}$$

La formation de complexes ; cette notion a été introduite pour expliquer des anomalies constatées entre prédictions théorique et observation expérimentales dans le cas de milieux très riches en ions étranges. Les complexes de l'ion Ca^{2+} sont les plus étudiés, le CaCO_3 a fait l'objet de plusieurs études afin de mettre en évidence son influence sur les conditions d'équilibre et de calculer sa constante d'équilibre. Cette paire d'ions de charges opposées peut être considérée comme entité thermodynamique, en équilibre avec les ions libres de la solution, l'équilibre étant défini par une constante thermodynamique [61].



$$\frac{(\text{CaCO}_3)}{(\text{CO}_3^{2-})(\text{Ca}^{2+})} = 10^{-k_2} \quad \text{Eq A.III.9}$$

A.III.2.3. Interface solide/liquide

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

$$(\text{Ca}^{2+}).(\text{OH}^-) = \text{P} \quad \text{Eq A.III.10}$$

$$(\text{Ca}^{2+}).(\text{HCO}_3^-)^2 = \text{B} \quad \text{Eq A.III.11}$$

$$(\text{Ca}^{2+}).(\text{CO}_3^{2-}) = \pi \quad \text{Eq A.III.12}$$

La composition dont le produit de solubilité est la plus faible dans les conditions de travail utilisées, imposera la limite de solubilité régissant du système triphasé. Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles [61].

A.III.3. Rupture des équilibres

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- D'un échange de CO_2 entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée ;
- D'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de CaCO_3 ;
- D'une vaporisation partielle de la phase liquide ;
- ou de l'association de plusieurs de ces causes [61].

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

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester [37]. Diverse méthodes d'études de l'entartrage se sont développées afin de permettre d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau [57]. Les méthodes pour étudier le phénomène de précipitation du carbonate de calcium sont nombreuses, électrochimiques, thermiques ou chimiques [67]. Elles sont fondées sur différents principes physico-chimiques qui visent à l'accélération du processus d'entartrage [68].

A.IV.1. Méthodes électrochimiques

A.IV.1.1. Chronoampérométrie

Cette méthode a été mise au point par LEDION et al. [69] et utilisée à l'école nationale supérieure des Arts et Métiers. Elle est basée sur la réduction électrochimique de l'oxygène dissous dans l'eau d'essai en polarisant une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif selon :



LIN (1991) a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à -1V/ECS ce qui privilégie la réaction (R.A.IV.1). La génération d'ions hydroxyde au voisinage de l'électrode peut augmenter le pH local pour plusieurs unités de pH et forcer le carbonate de calcium à précipiter dans une phase cristalline solide en deux étapes [70] :



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, donnant une allure décroissante à la courbe chronoampérométrique [52].

A.IV.1.2. Chronoélectrogravimétrie

Cette méthode est la combinaison de la chronoampérométrie et d'une microbalance à quartz par laquelle il est désormais possible de suivre en continu des variations de masse extrêmement minimales. Un montage expérimental est illustré à la figure A.IV.1. L'électrode de travail est un disque d'or qui, en fait, est l'une des deux électrodes d'excitation du résonateur à cristal de quartz inséré dans un oscillateur électronique [70]. Le changement de fréquence Δf est proportionnel à la masse de tartre déposée Δm à la surface de l'électrode selon :

$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / dvS \quad \text{Eq.A.IV.1}$$

Où :

f_0 : la fréquence de résonance du quartz ;

d : la densité du quartz ;

v : la vitesse des ondes ultrasonores dans le quartz ;

S : la surface active du quartz.

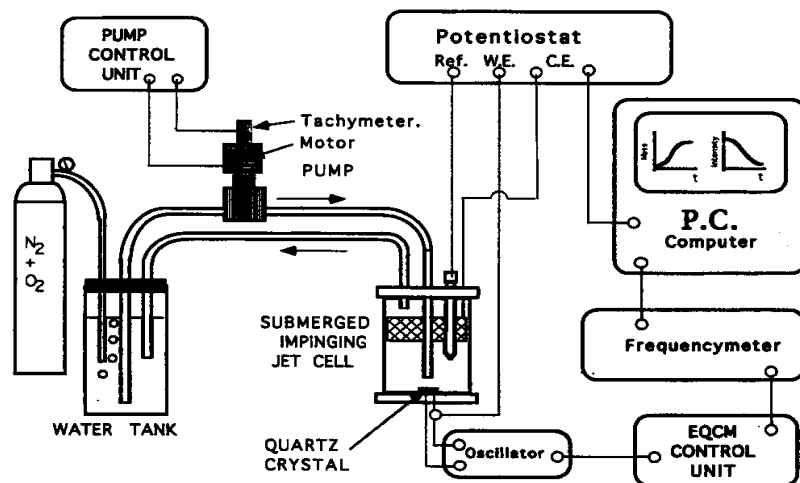


Figure A.IV.1. Schéma du montage expérimental, comprenant la cellule à jet immergée, le système d'alimentation en eau, la microbalance à cristal de quartz avec son fréquencemètre, la commande électrochimique et la surveillance par ordinateur PC [70]

A.IV.1.3. Technique d'impédance électrochimique

La théorie de cette méthode a été décrite en détail dans plusieurs articles. Au cours du processus d'entartrage, la mesure de l'impédance électrochimique montre deux constantes de temps plus ou moins bien séparées. Il est démontré que la constante de temps haute fréquence permet une résistance pseudo haute fréquence RHF et une capacité pseudo haute fréquence CHF qui sont liées à la couche de tartre. Généralement, plus la valeur RHF est élevée, plus le dépôt de tartre est compact et adhérent. La constante de temps à basse fréquence est liée à la diffusion d'oxygène dans la solution [70].

A.IV.2. Méthodes chimiques

A.IV.2.1. Méthode du pH critique

La méthode du pH critique, proposée par FEITLER [71] est basée sur le fait qu'il existe un pH critique au-dessus duquel l'entartrage se produit. C'est-à-dire que lorsque le pH réel dépasse le pH critique, un précipité se forme dans la solution et le pH subit une auto-réduction. En fait, les réactions pertinentes suivantes sont impliquées dans la formation de l'entartrage :





Lorsque NaOH est ajouté à l'eau, OH^- neutralise H^+ dans la réaction R.A.IV.4. Cela supprime H^+ des réactions R.A.IV.5 et R.A.IV.6, ce qui fait que ces réactions se déplacent vers la droite, générant plus de CO_3^{2-} libre en solution. Au fur et à mesure que plus de NaOH est ajouté, ce processus se poursuit avec une augmentation du pH qui l'accompagne jusqu'à ce que suffisamment de CO_3^{2-} libre soit présent pour dépasser la solubilité du CaCO_3 et sa précipitation se produit. La réaction R.A.IV.7 montre qu'à mesure que le CaCO_3 se forme, le CO_3^{2-} libre est éliminé de la solution, ce qui perturbe l'équilibre de la réaction R.A.IV.6. Pour rétablir l'équilibre nécessaire, la réaction se déplace vers la droite pour générer plus de CO_3^{2-} libre et en même temps, crée du H^+ supplémentaire. La présence de H^+ supplémentaire abaisse le pH. C'est cette séquence qui fait baisser le pH lorsque du NaOH supplémentaire est ajouté [49]. Le pH critique (pH_c) est déterminé en ajoutant à l'eau un incrément de NaOH et en traçant le pH résultant. Un graphique de données typiques est illustré à la figure A.IV.4. Le point sur l'extension de la courbe juste au-dessus du premier ralentissement (le maximum) de la courbe est le pH_c [70].

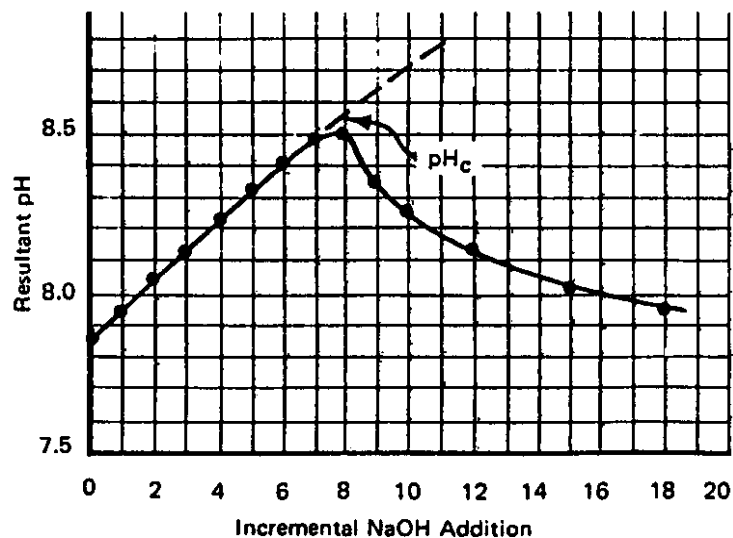
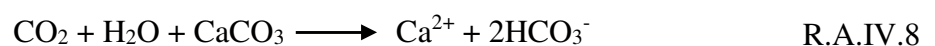


Figure A.IV.4. Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [70]

A.IV.2.2. Méthode LCGE

Cette méthode a été mise au point par ROQUES et ses collaborateurs en 1964, elle porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage, Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement (LCGE) (ROQUES and GIROU 1974). Elle vise à dissocier les différents stades cinétiques pour isoler le plus limitant qui est souvent le transfert de masse à l'interface solide-liquide. Tout d'abord, une eau calcocarbonique pure est préparée selon :



Après la dissolution complète du CaCO_3 , le CO_2 est remplacé par un mélange CO_2 -air dans lequel la pression partielle de CO_2 est inférieure à la pression de CO_2 équilibrée (P_{CO_2}) de la solution calcocarbonique. De cette façon, la sursaturation est créée et cela conduit finalement à la nucléation et à la précipitation de CaCO_3 . L'amplitude de la sursaturation peut être ajustée en fonction de la concentration initiale de la solution, du P_{CO_2} du gaz de stripage et de la température. L'évolution du pH et du $[\text{Ca}^{2+}]$ est suivie tout au long de l'expérience. Le P_{CO_2} , le produit d'activité ionique et la sursaturation de la solution peuvent être déterminés par un code de calcul. Les cristaux déposés peuvent être collectés sur un piège et identifiés par microscopie électronique à balayage. La microbalance à cristal de quartz permet de suivre la réaction sur le capteur solide immergé dans l'eau [70].

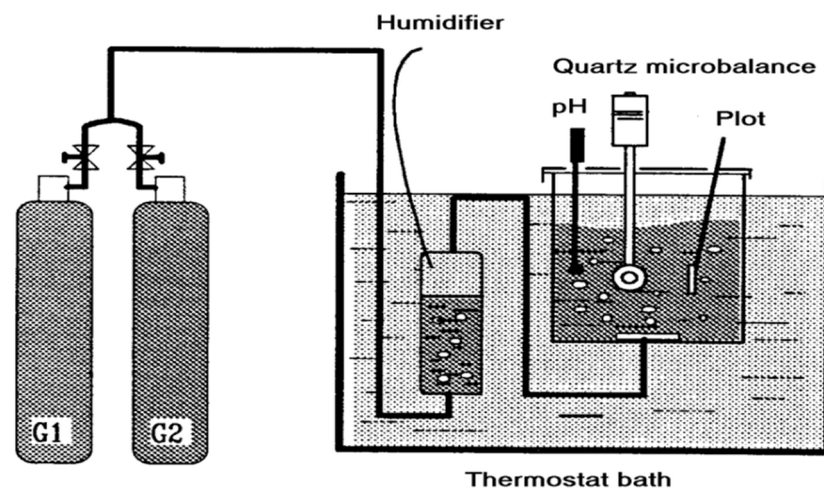


Figure A.IV.3. Montage expérimental de la méthode LCGE [70].

A.IV.2.3. Méthode d'évaporation

Ce test est basé sur l'évaluation du nombre de cristaux (N) présents dans des échantillons d'eau sursaturée. Après concentration dans un évaporateur rotatif avec une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un bécher en verre fermé et placée dans un four à une température de $20\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une période de 24h. Il est ensuite filtré et deux types d'analyses différents sont effectués consécutivement [70] :

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

La masse précipitée de CaCO_3 et la taille moyenne des particules étant connues, il est possible de calculer le nombre de cristaux(N) présents dans l'échantillon amenés à une quantité unitaire de Ca^{2+} présents avant concentration [70] :

$$N = M / (4\pi r^3 \rho Q a / 3) \quad \text{Eq.A.IV.2}$$

Où :

N : est le nombre de cristaux présents par mole de Ca^{2+} ;

M : est la masse précipitée (g) ;

Qa : est la quantité de CaCO_3 contenue dans l'échantillon avant concentration ;

r: est le rayon moyen des particules (cm) ;

ρ : est la masse volumique de variété cristalline présente dans l'échantillon (g / cm³).

A.IV.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide

Cette méthode est proposée par LEDION et al. [72] qui consiste à dégazer le CO_2 de l'eau d'essai par une agitation modérée en utilisant d'un agitateur magnétique.

À mesure que le CO_2 est dégazé, la concentration de $[\text{H}^+]$ diminue, donc la concentration de $[\text{OH}^-]$ ou le pH augmente en fonction des réactions suivantes :



La génération de OH^- peut accélérer la nucléation du CaCO_3 en réagissant avec les ions bicarbonate, qui sont généralement abondants dans l'eau naturelle, pour donner des ions carbonates selon :



Lorsque les concentrations ioniques dépassent le produit de solubilité du CaCO_3 , la précipitation a lieu selon :



Afin de conserver la simplicité de la méthode, les variations de certains paramètres expérimentaux tels que la température ambiante et la pression partielle de CO_2 ne sont pas contrôlées. Par conséquent, le test précipitation contrôlée rapide doit toujours être effectué en parallèle avec l'eau de référence et l'eau étudiée. Ces changements sont donc courants pour les deux échantillons d'eau testés et il n'y a aucune conséquence pour les résultats. Le test précipitation contrôlée rapide peut comparer le comportement de deux eaux différentes à l'entartrage [70].

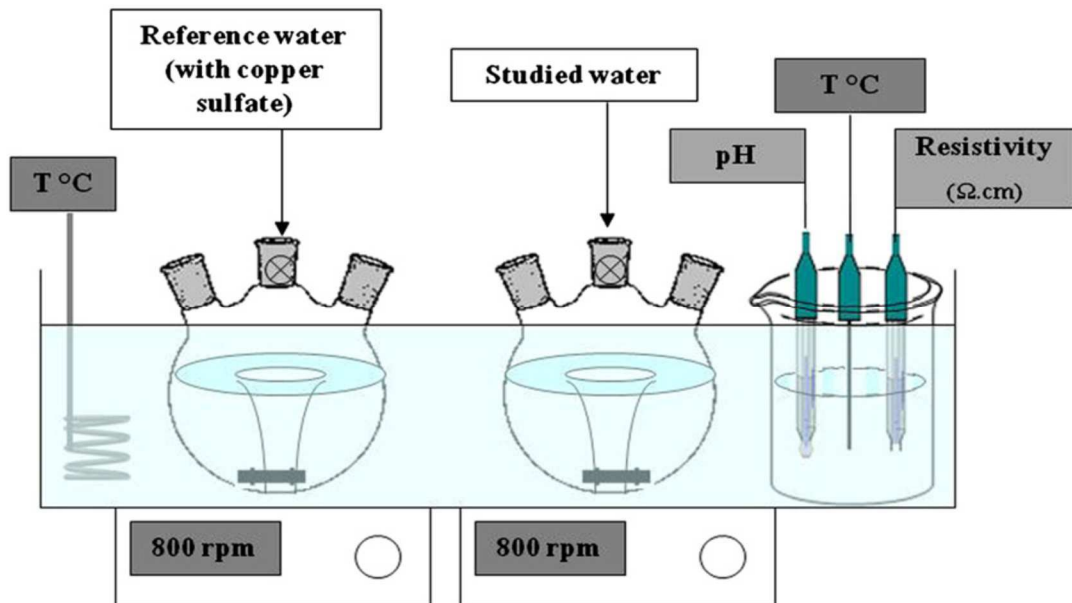


Figure A.IV. 5. Montage expérimental du test de précipitation contrôlée rapide [70]

A.IV.2.5. Test d'entartrage des polymères

En utilisant la même procédure de dégazage au CO_2 , LEDION et al. Également proposé une méthode de gravimétrie appelée «test de détartrage des polymères ». Il est basé sur le piégeage électrostatique des noyaux CaCO_3 par une paroi isolante en polyéthylène. Le montage expérimental est décrit sur la figure A.IV.6. L'échantillon est un tube en polyéthylène. Il est plongé dans un béc en acier inoxydable contenant l'eau d'essai qui est dégazée par agitation magnétique. Les échantillons de test et de référence sont nettoyés avant utilisation, puis pesés sur une balance précise au dixième de milligramme. Après le test, les échantillons sont retirés des couvercles des béc, séchés puis stabilisés pendant une durée suffisante dans la salle de balances et pesés. Le gain de poids dû au dépôt a été déterminé en tenant compte de la variation de poids de l'échantillon de référence [70].

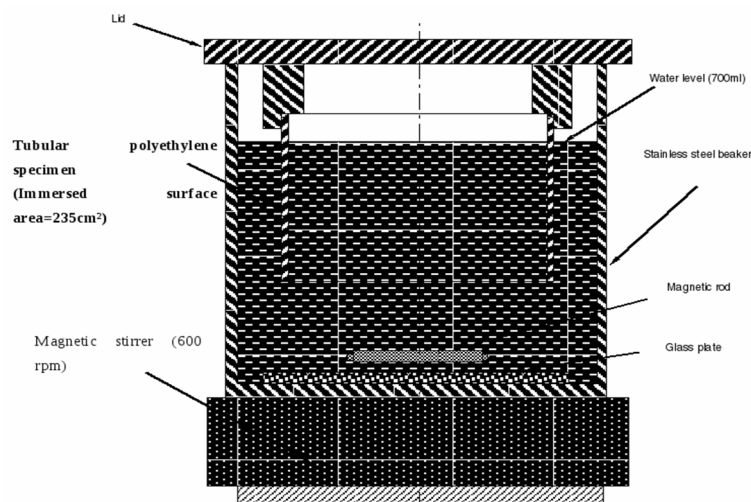


Figure A.IV.6. Montage expérimental du test des polymères [70].

A.IV.2.6. Test continu sur tube

Pour simuler une véritable procédure d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, Lédion et al [73] ont conçu un système d'essai appelé « banc d'essai continu » qui est schématisé sur la Fig. 16. Le gréement est conçu de telle sorte que les eaux étudiées commencent légèrement à précipiter. Cela permet des tests avec un circuit d'eau chaude conduisant à une mise à l'échelle des matériaux étudiés. Les tubes sont montés en série avec des joints en plastique et leur position est changée chaque jour par permutation circulaire, pour compenser les éventuelles variations de la concentration en ions cuivre qui pourraient modifier le potentiel de mise à l'échelle de l'eau en différents points du circuit.

La température de l'eau était contrôlée par un bain thermostaté à 0,1, et le débit de sortie était maintenu à environ 35 L/h. Pour chaque série d'échantillons, les tests ont duré 30 jours, avec 8 heures d'exposition par jour, soit un total de 240 heures. L'échelle a été évaluée en pesant sur une balance précise au dixième de milligramme. Pour éviter la nucléation indésirable du tartre due à l'évaporation de l'eau, les échantillons ont été retirés après chaque période d'exposition, lorsque l'eau avait refroidi à la température ambiante. Ils ont ensuite été rincés à l'eau déminéralisée et séchés au four pendant 20 minutes à 50 °C. La pesée a été effectuée après que les tubes se soient refroidis à la température de la salle d'équilibre.

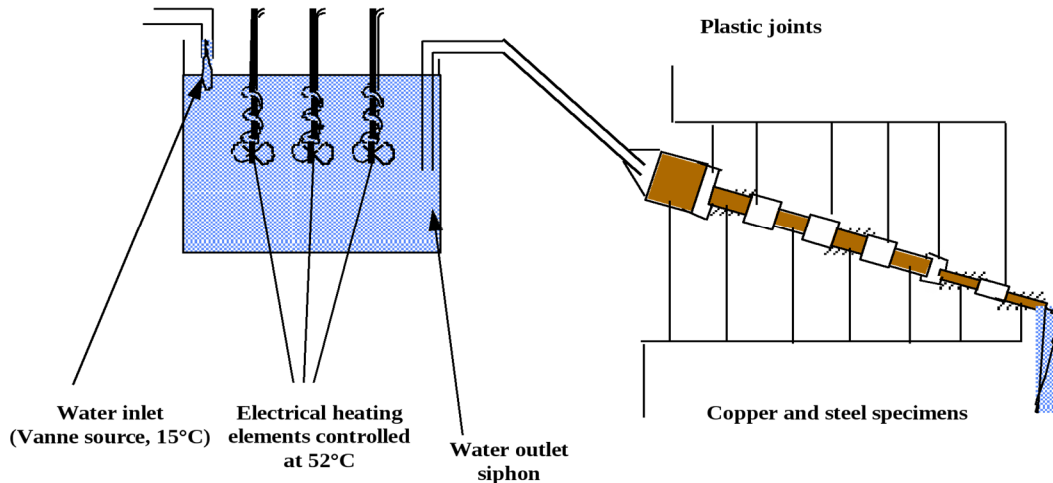


Figure A.IV. 7. Principe de l'essai continu sur tube [70]

A.IV.3. Méthodes thermiques

Dans des situations réelles, les dépôts de tartre se forment principalement par des effets thermiques. En effet, le chauffage de l'eau a pour conséquence que la solubilité du dioxyde de carbone diminue, le pH augmente et finalement le carbonate de calcium précipite. DUFFAU a développé un détecteur de tartre, commercialisé sous la marque Scalmatic [74], qui est basé sur la mesure de la température de la paroi d'un tube dans lequel circule l'eau d'essai. Le tube est chauffé par une

résistance électrique entourée extérieurement. Lorsque des dépôts de tartre se forment sur la paroi du tube, le transfert de chaleur vers l'eau ralentit, ce qui entraîne une augmentation de la température sur la paroi du tube. La variation de température est déterminée par des thermocouples incorporés avec une sensibilité de $0,2^{\circ}\text{C}$. L'inconvénient majeur de ce dispositif est l'utilisation d'un grand volume d'eau qui circule à travers le tube.

ROSSET et al. ont proposé une autre méthode thermique en utilisant un capteur thermique et la technique d'impédance électrochimique [75,76]. La configuration expérimentale est la même que celle de la figure 1, sauf que l'électrode à disque (capteur thermique), en fer, est insérée à travers le fond de la cellule à jet submergé (SIJ) et qu'une sonde de température miniaturisée est située très près à la surface active de l'électrode. La température de l'électrode est contrôlée par un radiateur électrique à régulation électronique. Le réservoir d'eau carboniquement pure (c'est-à-dire d'eau contenant uniquement des ions calcium et carbonate) est thermostaté pour maintenir la température de la solution à 25°C . En utilisant cette cellule à écoulement, la température de la solution n'est pas influencée de manière significative par le radiateur électrique. Ainsi, ce dispositif empêche le dépôt de tartre dans toute la cellule. L'ensemble de la boucle d'électrolyte est fermé et se maintient en équilibre avec la pression atmosphérique. L'électrode est polarisée en utilisant un galvanostat à un galvanostat à courant continu nul. Les mesures d'impédance sont effectuées au moyen d'un analyseur de réponse en fréquence [75].

Chapitre A.V. Inhibition de l'entartrage

Face au problème de formation de tartre constitué essentiellement de carbonate de calcium qui est l'élément perturbateur principal dans les conduites d'eau, plusieurs types de procédés antitartre ont été mis en place pour prévenir l'entartrage [77,4].

L'inhibition du tartre peut être obtenue soit en ajoutant des substances qui réagissent avec des substances potentiellement formatrices de tartre de sorte que, du point de vue de la thermodynamique, la région stable soit atteinte, soit en ajoutant des substances qui freinent la croissance des cristaux [78].

A.V.1. Traitements antitartres

La prévention de l'entartrage peut être envisagée en s'appuyant sur plusieurs procédés. On distingue les procédés physique et les procédés chimiques :

A.V.1.1. Procédés physiques

Dans les procédés physique ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau ni ses propriétés physico-chimiques ni ses critères de potabilité. Parmi ces traitements le traitement électromagnétique, le traitement magnétique, le traitement par des ondes ultrasonores [61]. Cependant ils peuvent modifier le processus de cristallisation des sels dans l'eau et les précipiter sous une forme amorphe qui n'adhère pas au matériau en contact avec l'eau [44].

- **Procédés électromagnétiques**

La génération d'ondes électromagnétiques de fréquence (qq KHz) envoyées dans des antennes de bobines autour des canalisations [50].

- **Procédés magnétiques**

L'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdal à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate [50].

- **Procédés qui agissent par microélectrolyse de l'eau**

L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique [50].

- **Procédés ultrasoniques :**

L'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1940 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies et aucune théorie satisfaisante les concernant n'est disponible.

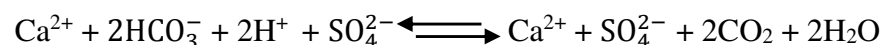
L'inconsistance des notices commerciales concernant ces types de matériels leur confère une réputation ambiguë [50].

A.V.1.2. Procédés chimiques

Certains procédés chimiques agissent directement sur les propriétés de l'eau, en modifiant sa composition pour la rendre moins entartrant. Ces procédés sont : la vaccination acide, la séquestration, la décarbonatation et la déminéralisation sur résine échangeur d'ion. Ils diminuent les concentrations soit en ions Ca^{2+} ou CO_3^{2-} , entraînant une baisse du coefficient de sursaturation de l'eau traitée [57]. Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage elle est destinée [50].

- **Vaccination acide**

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et accessoirement sur la baisse du TAC [52]. Elle consiste à transformer l'hydrogencarbonate en dioxyde de carbone. On ajoute à l'eau qu'on veut traiter un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique). L'ajout de l'acide permet de déplacer l'équilibre $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ vers la formation du dioxyde de carbone selon :



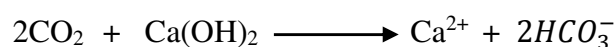
Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère ce qui a pour conséquence de limiter la formation du carbonate de calcium.

Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium (2g/L) à température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours du traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité. En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) du commerce à une concentration de 0,2 à 0,5% en volume. Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus concentrées ou encore le changement complet de tuyaux [73]. Cette méthode est souvent moins efficace et surtout largement plus coûteuse [54].

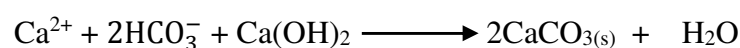
- **Décarbonatation à chaux**

Pour des raisons économiques et de commodité la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions OH^- . Son addition provoque les réactions suivantes :

- Neutralisation de CO_2 agressif (vis-à-vis du calcaire) selon la réaction :



- Précipitation de carbonate de calcium selon :



S. Ghizllaoui et al [79] ont étudié l'ajout de chaux sur les eaux de Hamma à 30°C en utilisant de faibles concentrations (2.5, 50 mg/L) et des concentrations relativement fortes (100, 200, 300, 350 et 400 mg/L). Le temps d'entartrage a diminué sensiblement rapidement par rapport à l'eau de Hamma ou il était de 3,7 min. Cela est dû probablement à la formation rapide de germes de CaCO₃, qui n'ont pas eu le temps de cristalliser, et qui ont été immédiatement adsorbés. Mais pour une concentration de 200 mg/L de Ca(OH)₂, le temps d'entartrage a augmenté jusqu'à 5,7 min et à partir de 300 mg/L, le temps d'entartrage est devenu quasi infini. Il n'y a plus adhérence du carbonate de calcium à l'électrode car le courant résiduel est important.

- **Séquestration**

Certaines molécules (ou ions) ont des propriétés complexantes (séquestrantes) qui jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. En présence du calcium, elles conduisent à des complexes très stables du fait de l'effet chélate, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA). Cette technique est rarement utilisée à cause des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca²⁺ et des problèmes liés à l'environnement [73].

A.V.2. Inhibiteurs de l'entartrage

Certains composés ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils s'adhèrent entre eux et à la surface des solides. La concentration efficace de ces inhibiteurs est très faible, elle est de l'ordre de $\mu\text{mol.l}^{-1}$ [4]. L'effet de ces molécules est certain, mais les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore complètement élucidés. Plusieurs modes d'action sont envisagés [57] :

- Ils peuvent retarder la germination ;
- Limiter la vitesse de croissance des cristaux ;
- Favoriser la germination homogène de la germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, leur donnant une structure très friable et non-adhérente aux parois.

L'inhibiteur de tartre idéal doit avoir les caractéristiques suivantes [80] :

- Contrôle efficace du tartre à de faibles concentrations d'inhibiteur ;
- Compatibilité avec l'eau de mer et l'eau de formation ;
- Propriétés d'adsorption-désorption équilibrées, permettant aux produits chimiques d'être libérés lentement et de manière homogène dans l'eau de production ;
- Stabilité thermique élevée ;

- Faible toxicité et biodégradabilité élevée ;
- Faible coût.

A.V.3. Mécanisme d'inhibition de tartre

Les antitartres empêchent le dépôt en agissant sur la période de germination, la période de croissance ou bien sur les deux

A.V.3.1. Inhibition de la germination

L'inhibition de la germination est essentiellement par le traitement chimique par les tartrifuges. Ces derniers retardent le phénomène de germination et favorisent la germination homogène aux dépens de germination hétérogène. Des boues peu adhérentes sont alors obtenues et entraînées dans l'écoulement. Ces inhibiteurs chimiques ou tartrifuges sont regroupés en familles possédant une architecture ou un groupement commun : les phosphates condensés, les organophosphates, les acides phosphoniques ou leurs sels de sodium, les polyélectrolytes et certaines substances d'origine naturelle [61].

Les tartrifuges sont actifs à de très faible concentration. L'hypothèse d'un mode d'action par déplacement des équilibres calcocarbonique est donc à exclure. Ce mécanisme est connu sous le nom d'effet de seuil.

A.V.3.2. Inhibition de la croissance

L'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium a fait l'objet de nombreuses études. Le point commun à tout le concept sur l'inhibition de la croissance cristalline est l'hypothèse selon laquelle les inhibiteurs de croissance doivent s'adsorber sur la surface cristalline afin d'inhiber la croissance cristalline. Le mécanisme proposé suppose que les molécules ou ions inhibiteurs s'adsorbent sur les sites actifs de croissance, sur la surface, les matières en suspension et les cristaux de forme, bloquant ainsi leurs sites et les rendant indisponibles pour la croissance. Cette approche est souvent utilisée par les expérimentateurs pour modéliser la vitesse de croissance [49].

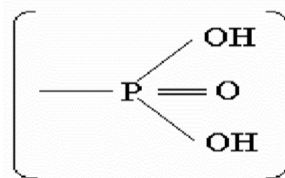
Les meilleurs inhibiteurs qui ont une très grande affinité pour s'adsorber sur le carbonate de calcium solides et qui bloquent des sites actifs de germes en croissance, ont été obtenus pour les composés tels que les polyphosphates et certains composés organophosphorés ou polymères aréliques. Cette adsorption entraîne donc une modification de la charge électrique qui initialement positive, devient négative. Ce qui conduit alors à la 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 [47].

A.V.4. Différents types d'inhibiteurs

Le nombre de tartrifuges sur le marché est sans cesse croissant. Nous pouvons les regrouper en familles ayant un groupement ou une architecture commune qui sont à la base des propriétés inhibitrice.

A.V.4.1. Phosphates organique ou phosphonates

Ces composés sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphonique H_2PO_3 [4] :



Associés à un radical organique le plus souvent par une liaison N-CH₂.

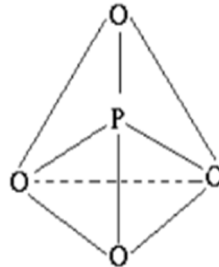
Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement ou partiellement salifiés en général par Na⁺, K⁺ ou NH₄⁺.

L'acide phosphorique organique comme l'acide hydroxyethylidene 1,1 diphosphonique (HEDP), l'acide polyéther polyamino phosphonate de méthylène (PAPEMP), Phosphonates (SECAL) ont une bonne stabilité chimique, une bonne résistance à la température d'eau élevée, de haute alcalinité et sont difficiles à hydrolyser. Ils ont également d'excellentes performances d'inhibition à la précipitation de CaCO₃. Jonasson et al ont montré que les phosphonates sont stables à des températures allant de 25 à 200°C [52].

Les phosphonates ont fait leurs preuves comme inhibiteurs de tartre pour les eaux dites dures (avec une concentration assez importante en calcium). A de très faibles quantités (de l'ordre du mg.L⁻¹), ils agissent aussi de manière synergique avec des polymères dispersants. La plupart des phosphonates sont de bons agents inhibiteurs de tartre à effet de seuil. Ils s'adsorbent sur des sites cristallographiques spécifiques d'un cristal en croissance juste après l'étape de nucléation et limite la croissance des cristaux [49].

A.V.4.2. Phosphates inorganique

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace [47] :



Les phosphates inorganiques 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 . On distingue [53] :

- Les phosphates linéaires : $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$
- Les phosphates cycliques : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$
- Les ultraphosphates : $[\text{P}^{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$

Elles ont montré une efficacité assez réduite et une grande instabilité, s'hydrolysant facilement au-dessus de 70°C en orthophosphates, nocif à l'environnement [57].

A.V.4.3. Polycarboxylates

Les acides polycarboxyliques (PCA) sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de nombreux groupements carboxyliques l'acide poly-acrylique, l'acide poly-maléique, acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic (PBTCA). Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de température [45]. Ils sont obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique [46].

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

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

Les PCA utilisés pour leurs propriétés antitartres sont généralement ceux de faible masse moléculaire. Ils sont utilisés dans les détergents à des teneurs de l'ordre de (1 à 5%) pour les propriétés de dispersion et d'anti déposition des salissures. Ils ne complexent pas les ions calcium ou magnésium et sont utilisés conjointement avec les zéolithes ou l'acide éthylène diamine tétracétriq (EDTA) qui diminue la dureté de l'eau par complexation de ces ions [45].

A.V.4.4. Inhibiteur vert

Il y a plusieurs rapports sur les nouveaux inhibiteurs d'entartrage chimiques et des produits qui sont plus acceptables pour l'environnement par rapport aux inhibiteurs classiques [46]. Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour.

Ainsi plusieurs auteurs ont développé certains produits de synthèse pour tester leur pouvoir inhibiteur [37].

Les polymères biodégradables sont dégradés dans des environnements bioactifs par action enzymatique des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues. Leurs chaînes de polymère peuvent également être décomposées par des procédés non enzymatiques tels que l'hydrolyse chimique. La biodégradation convertit ces matières en CO_2 , CH_4 , eau, biomasse, matière humique, et d'autres substances naturelles. Les polymères biodégradables sont ainsi recyclés naturellement par des processus biologiques [46].

A.V.5. Effet de la température sur les inhibiteurs

R. KETRANE et al. [81] ont étudié l'effet de la température et de concentration de cinq inhibiteurs commerciaux. Les inhibiteurs sont HMPS, MEDPHOS, RPI2000, SECAL et STTP. La précipitation du carbonate de calcium a été réalisée par une technique électrochimique. Pour chaque inhibiteur ajouté à sa concentration optimisée, des tests ont été effectués dans de l'eau CCP (30°F), pour différentes températures de 20°C à 50°C. Les résultats obtenus par chronoampérométrie en présence des cinq inhibiteurs montrent qu'ils agissent par effet de seuil. Ces tartrifuges inhibent correctement la précipitation de CaCO_3 de 20 à 40°C. Au-delà de 50°C ils perdent leurs efficacités avec le temps sauf pour SECAL. Dans ces conditions expérimentales, les résultats obtenus ont montré que les phosphonates sont de meilleurs inhibiteurs que les polycarboxylates ou polyphosphates.

Y. BOULAHLIB-BENDAOU et S. GHIZELLAOUI [82] montrent que le traitement de l'eau de Hamma à une température de 50°C par les inhibiteurs KH_2PO_4 et polyphosphates à des concentrations de 2 mg/L de KH_2PO_4 et 0,5 mg/L de polyphosphates ne peut inhiber complètement la formation de carbonate de calcium, l'inhibition de l'entartrage peut être obtenue avec une addition de 3 mg/L de KH_2PO_4 et 2 mg/L de polyphosphates. Ainsi, le traitement du tartre de l'eau dure de Hamma avec des phosphates inorganiques est particulièrement efficace pour les polyphosphates car ils agissent à de très faibles concentrations. L'application du traitement chimique de l'eau de Hamma par le KH_2PO_4 et les polyphosphates est plus efficace à basses températures avec une faible concentration, contre des concentrations très élevées d'inhibiteurs à des températures plus élevées.

*Partie B. Mise en œuvre
expérimentale*

B. Mise en œuvre expérimentale

B.1. Méthode LCGE

B.1.1. Déroulement d'un essai

Le déroulement de la manipulation peut être, par exemple, représenté sur la figure dans le plan d'équilibre (P_{CO_2} , TCa). Sur le graphe le TCa est la concentration en calcium exprimée en degré français.

Le plan de ce graphe peut être partagé en deux zones :

- Domaine de sursaturation au-dessous ;
- Domaine de sous-saturation au-dessus.

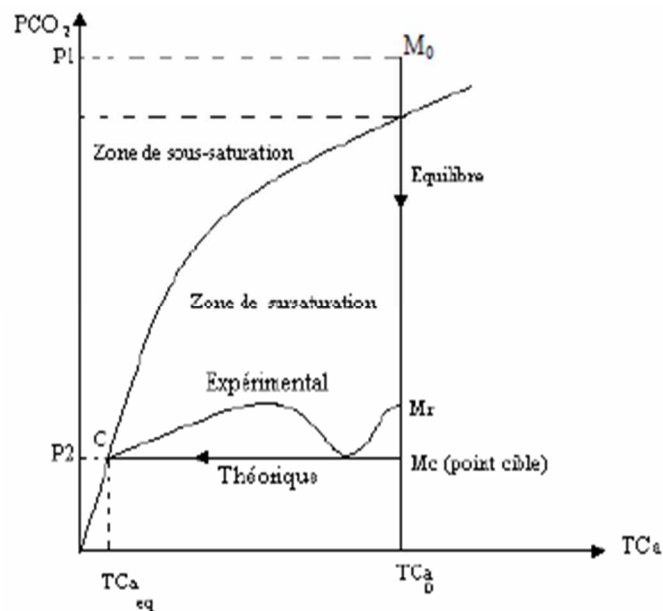


Figure B.1. Figure chemin du point figuratif de la solution en cours d'un essai

Le point représentatif du système initial est M_0 , il est situé dans la zone de sous-saturation et correspond à une concentration initiale en calcium Ca et à la pression partielle P_1 de gaz de bullage initial (CO_2).

Le gaz (air) de pression $P_{CO_2} = P_2$ est choisi de telle façon qu'après dégazage le point figuratif du système évolue très rapidement selon une verticale en direction du point cible noté M_c qui est situé dans la zone de sursaturation ; expérimentalement, la précipitation commence au point noté M_r avant que le dégazage ne soit complet.

Après l'étape de germination la vitesse de formation de CO_2 , suite à la réaction de précipitation de $CaCO_3$, excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO_2} en solution sur la courbe expérimentale de la figure, qui va diminuer par la suite en se dirigeant vers le point C qui correspond à l'équilibre thermodynamique (TCa_{aq} , P_2).

Le taux de sursaturation, par rapport à la calcite, de la solution est alors défini selon :

$$\beta = \frac{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})}{\pi} = (\text{Produit ionique/produit de solubilité})$$

Tel que si :

$\beta = 1$: l'eau est à l'équilibre calcocarbonique.

$\beta < 1$: l'eau est dite agressive, elle peut dissoudre le carbonate de calcium

$\beta > 1$: l'eau est sursaturée elle peut dissoudre le carbonate de calcium. Elle est dite calcifiante.

B.1.2. Description du dispositif expérimental

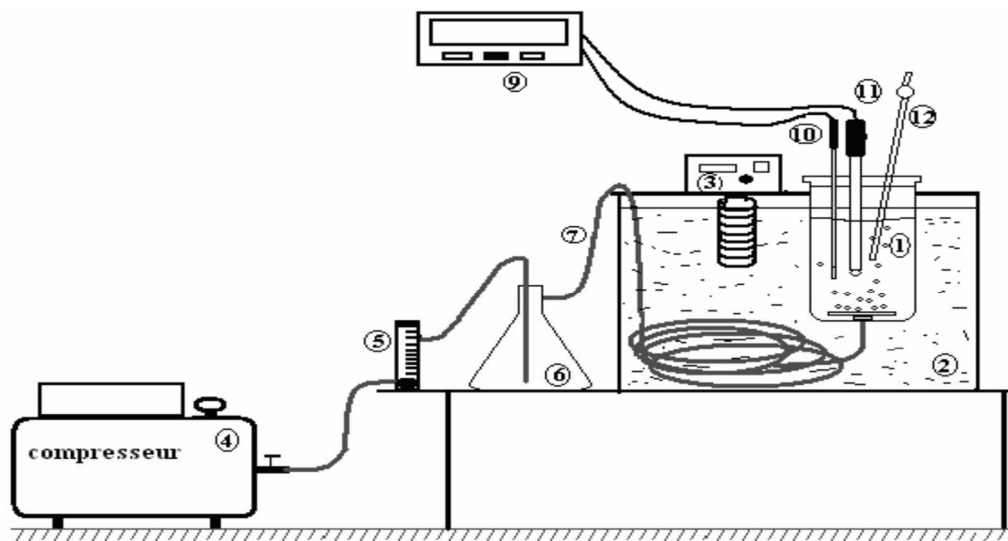


Figure B.2. Schéma du dispositif expérimental de la technique LCGE Cellule de travail

- | | | |
|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1) Cellule de travail. | 5) Débitmètre à gaz. | 9) pH-mètre. |
| 2) Bain thermostaté. | 6) Divisiculaire. | 10) Sonde de température. |
| 3) Thermostat. | 7) Tuyau à gaz (air). | 11) Electrode de pH. |
| 4) Compresseur à air. | 8) Table support. | 12) Micropipette. |

B.1.2.1. Cellule de travail

C'est une cellule en PVC de forme cylindrique d'hauteur de 210mm, de diamètre 110mm et d'une capacité d'un litre. La dispersion du gaz est assurée par le biais d'un diffuseur qui est un disque de diamètre 50 mm percée de trous tout au long d'un périmètre de diamètre 40 mm. Ce disque est placé dans le fond de la cellule. L'admission du gaz se fait par un orifice fileté sur lequel est vissé un raccord pour garantir une parfaite étanchéité.

La figure suivante schématise la cellule de travail avec agrandissement du diffuseur.

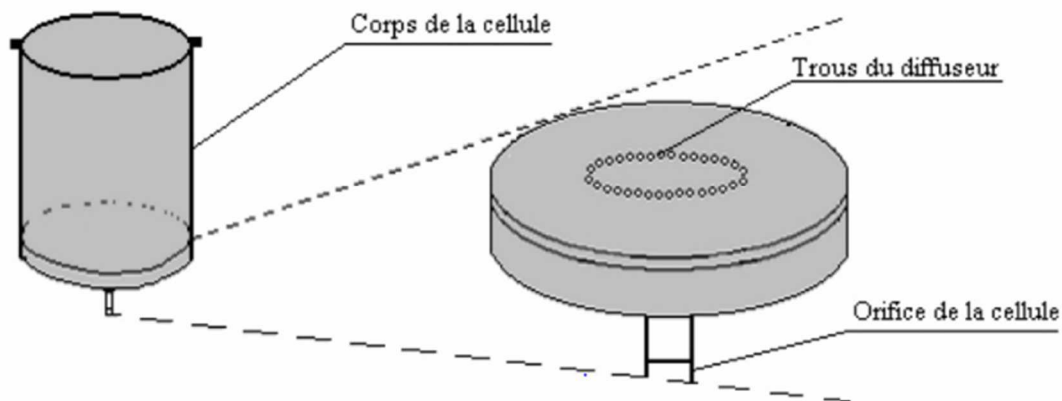


Figure B.3. Schéma représentatif de la cellule de travail

B.1.2.2. Bain thermostaté

Le bain thermostaté est un récipient d'environ 40 litre de volume muni d'un thermostat qui assure le chauffage et la stabilité relative de la température pendant toute la durée de l'expérience. Dans le bain est plongé le tuyau d'alimentation d'air de la cellule pour le préchauffage de l'air avant son entrée dans la cellule.

B.1.2.3. Thermostat

C'est un appareil électrique qui assure le chauffage de l'eau dans le bain à une température désirée.

B.1.2.4. Compresseur d'air

Le compresseur d'air est de marque Balma et de type HP 1,5. Il a une capacité de 24 litres et d'une puissance de 1.1KW ainsi qu'une pression de 12 bars. Il aspire l'air de l'extérieur et la comprime. Il est muni d'un déclencheur automatique qui permet de le remettre en marche quand il enregistre une diminution de la pression intérieure. Le compresseur doit être purgé après deux ou trois jours d'utilisation pour dégager l'eau qui s'accumule à l'intérieur qui est due à l'humidité de l'air extérieur aspiré.

B.1.2.5. Débitmètre à gaz

Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de 500 L/h. Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au diviseur. Pour nos essais, le débit est maintenu à 480 L/h.

B.1.2.6. Divisicleur

C'est un piège pour les gouttelettes d'eau. Il constitue de deux sorties, l'une a la partie supérieure reliée au débitmètre et l'autre à la partie inférieure liée à l'orifice de la cellule.

B.1.2.7. pH mètre avec sonde de température

De marque hanna, type 211. Il est doté respectivement d'une précision de $\pm 0,01$ et de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ pour pH et 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.

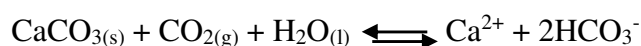
B.1.2.8. Micropipette

La micropipette utilisée est de marque Smart et d'une gamme de volume de 100-1000 μl .

B.2. Solutions préparées

B.2.1. Eau Calcocarboniquement pur (CCP)

Cette solution contient uniquement des cations Ca^{2+} et des anions HCO_3^- ceci pour éviter toute interférence indésirable avec d'autres ions. La préparation se fait par la dissolution d'une quantité connue de CaCO_3 ultra pure, selon la dureté désirée, dans de l'eau distillée en barbotant du CO_2 jusqu'à la dissolution totale du carbonate de calcium selon la réaction :



Duretés étudiées : 30, 50 et 70 $^\circ\text{f}$

B.2.2. Solution EDTA à 0,01M

Utilisée comme titrant afin de déterminer le titre calcique de l'eau. Ce titrage complexométrique est fondé sur la formation des complexes entre les cations Ca^{2+} et les anions de l'éthylène diamine tétraacétique (Y^{4-}) selon la réaction suivante :



B.2.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET)

Cette solution est utilisée comme indicateur coloré lors du titrage complexométrique.

B.2.4. Solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,02 M

Prépare avec 1L d'eau distillée et 1,098 ml H_2SO_4 (de pureté 98%), dans une fiole de 1L. la solution est utilisée pour éliminer les dépôts de tartre formés sur les parois de la cellule.

B.2.5 Inhibiteurs

B.2.5.1. Inhibiteur de l'entartrage MEDPHOS CH25

MEDPHOS est un mélange spécial de polymères organiques synthétiques, de phosphates et d'agents alcalinisant. Il est conçu de façon à contrôler au maximum les dépôts et l'entartrage.

B.2.5.1.1. Caractéristiques physico-chimiques de MEDPHOS CH25

- MEDPHOS CH25 est un liquide limpide incolore ;
- Densité à 20°C : $1,32 \pm 0,02\text{g/cm}^3$;

- pH1% à 20°C : $11,7 \pm 0,5$;
- Viscosité : 5.10–3PL.

B.2.5.2. Inhibiteur vert

L'inhibiteur d'entartrage utilisé lors de ce travail est un extrait végétal issu d'une opération d'infusion d'une plante dite "*HERNIARIA HIRSUTA*" et qui se trouve en abondance dans le sud Algérien.

B.3. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau 2.1

Tableau B.1. Conditions opératoires

Substrat	PVC
Dureté de l'eau CCP	30 et 50° f
Température	30 et 40° C
Volume de la solution	1 L
Débit de gaz	8 L/min
Durée de l'essai	120 min

B.4. Déroulement de l'expérience

En premier lieu tous les appareils sont branchés. Ensuite la température du thermostat est réglée pour avoir une température de 30°C dans la cellule de travail.

Les gouttelettes d'eau résiduelles sont chassées en faisant passer de l'air à grand débit grâce au compresseur tout en réglant la pression à 6 bar pour stabiliser le débit envoyé à la cellule à 8L/min. une fois toutes les gouttelettes chassées le compresseur est arrêté.

Les sondes du pH-mètre sont mises en place après l'avoir étalonné avec des tampons de 4.01 et de 7.

Un volume de 1L de solution CCP fraîchement préparée est versé dans la cellule de travail. Le premier prélèvement se fait dès que la température de la solution se stabilise, le débit est fixé à 8L/min, ce qui barbotera la solution, et au même temps le chronomètre est lancé.

Des prélèvements à l'aide de micropipette sont faits chaque minute pendant les 20 premières minutes puis de 5 à 10 minutes selon la variation du pH.

2 à 3 gouttes d'indicateur coloré NET et 2 gouttes de tampon 10 sont additionnées aux échantillons prélevés qui sont titrés avec une solution EDTA afin de déterminer leurs titres calciques. Le dosage est réalisé à l'aide d'une burette de 25 ml. La fin du titrage est indiquée par le virage de couleur en bleu de l'indicateur coloré.

Au bout de 2h le barbotage est arrêté et le contenu de la cellule est déversé. La cellule est remplie d'acide sulfurique 0.02M pendant 20 minutes. Elle est ensuite lavée à l'eau de robinet et rincé avec de l'eau distillée. Ceci se fait à chaque essai.

Partie C.
Résultats et discussion

C. Résultats et discussions

Une précipitation rapide est provoquée par la méthode de dégazage contrôlé LCGE ce qui permet l'étude la cinétique de formation de CaCO_3 sur un substrat en PVC. Nous allons suivre l'évolution du pH et du titre calcique TCa.

Pour inhiber le phénomène d'entartrage plusieurs études ont portés sur des substances pouvant empêcher ou freiner la formation de tartre. Ici nous allons nous intéresser à l'étude d'un inhibiteur chimique (MEDPHOS CH25) et d'un inhibiteur vert à base d'un extrait végétal d'une plante dite HERNIARIA HERSUTA. Nous comparerons l'effet de ces deux inhibiteurs à leur concentration optimale.

Les résultats qui suivront ont été obtenus lors des expériences réalisées par DEKKOUCHE S., BOUZID B. en 2014 et HACHEROUF M., BELKACEMI M. en 2009.

C.1. Etude du comportement des eaux CCP

L'étude cinétique est portée sur des duretés de 30 et 50°f et sur des températures de 30 et 40°C.

C.1.1. Etude de la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à 30°C

a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution temporelle du pH à 30°C est représentée dans la figure C.1. Les duretés représentées sont 30°f et 50°f. Nous observons une montée régulière du pH jusqu'à atteindre un maximum qui est le pH critique. Les valeurs du pH critique aux duretés 30 et 50°f sont respectivement 8,62 et 8,39.

Nous remarquons aussi que plus l'eau est dure plus la valeur du pH critique est atteinte rapidement. En effet, à 30°f elle est atteinte en 16 minutes alors qu'à 50°f elle est atteinte en 10 minutes.

b. Evolution du titre calcique TCa en fonction du temps

La figure C.2 représente l'évolution du titre calcique (TCa) en fonction du temps à 30°C et aux duretés 30 et 50°f.

La chute du titre calcique semble plus rapide pour des duretés plus fortes. Cette chute annonce le débute de l'entartrage. Le temps de germination pour 30°f est de 16 minutes contre 10 minutes à 50°f.

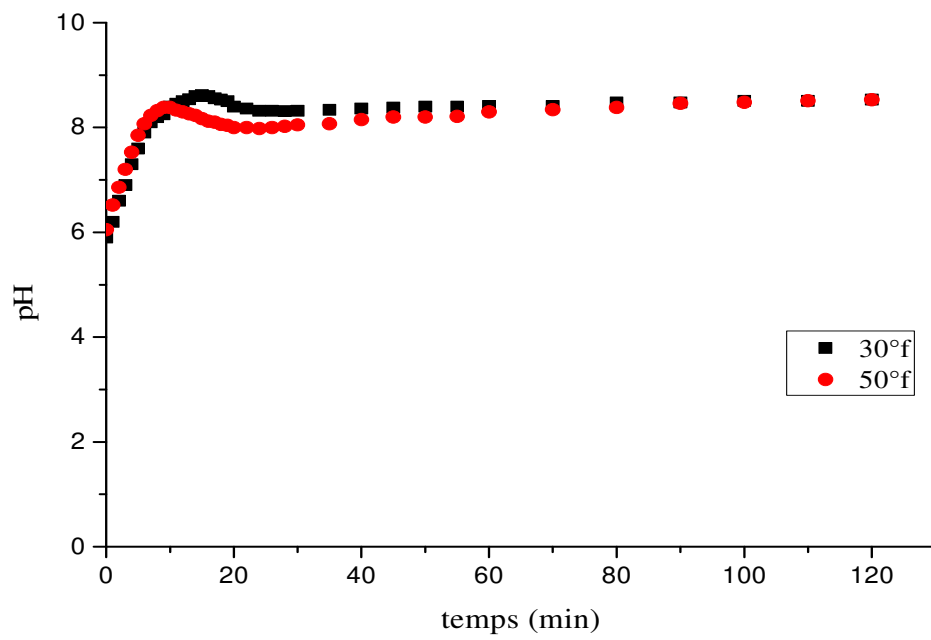


Figure C.1. Evolution du pH d'une eau CCP à 30°C et à différentes duretés en fonction du temps

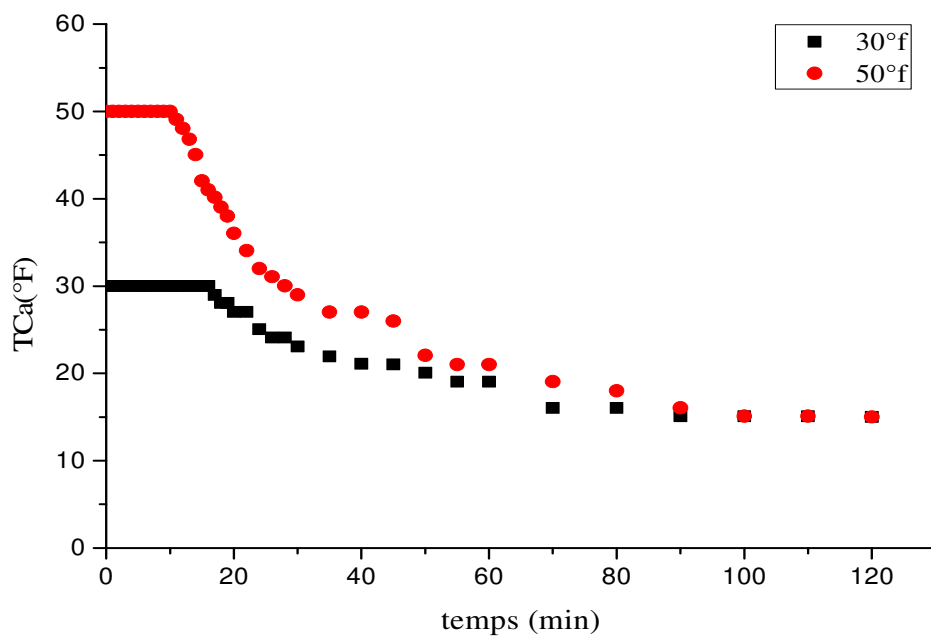


Figure C.2. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°C et à différentes duretés

C.1.2. Etude de la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à 40°C

a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH des eaux CCP en fonction du temps est représentée dans la figure C.3 aux duretés 30 et 50°f.

Les valeurs du pH critique sont inversement proportionnelles à la dureté. Ces valeurs pour une température de 40°C sont 8,56 et 7,82 pour les duretés 30 et 50°f respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celles trouvés pour la température 30°C.

b. Évolution du titre calcique (TCa) en fonction du temps

La figure C.4 représente l'évolution du titre calcique (TCa) en fonction du temps pour des eaux CCP à 30°C et aux duretés 30 et 50°f.

L'évolution du TCa suit la même tendance pour les deux duretés et le temps de germination est de 12 minutes à 30°f et de 5 minutes à 50°f. Le temps de germination est atteint plus rapidement qu'à 30°C

La germination est beaucoup plus rapide à de hautes températures et aux duretés plus fortes.

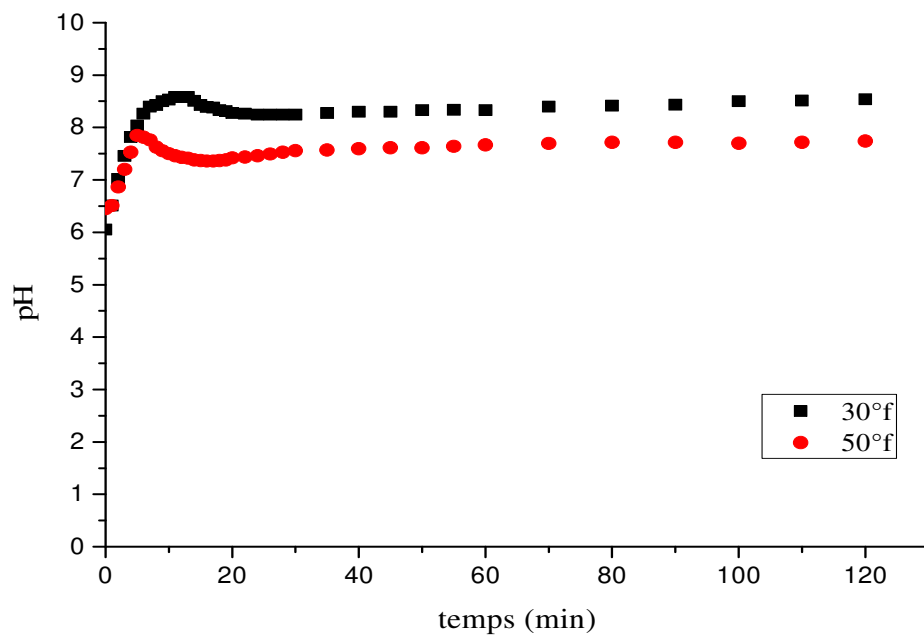


Figure C.3. Evolution du pH d'une eau CCP à 40°C et à différentes duretés en fonction du temps

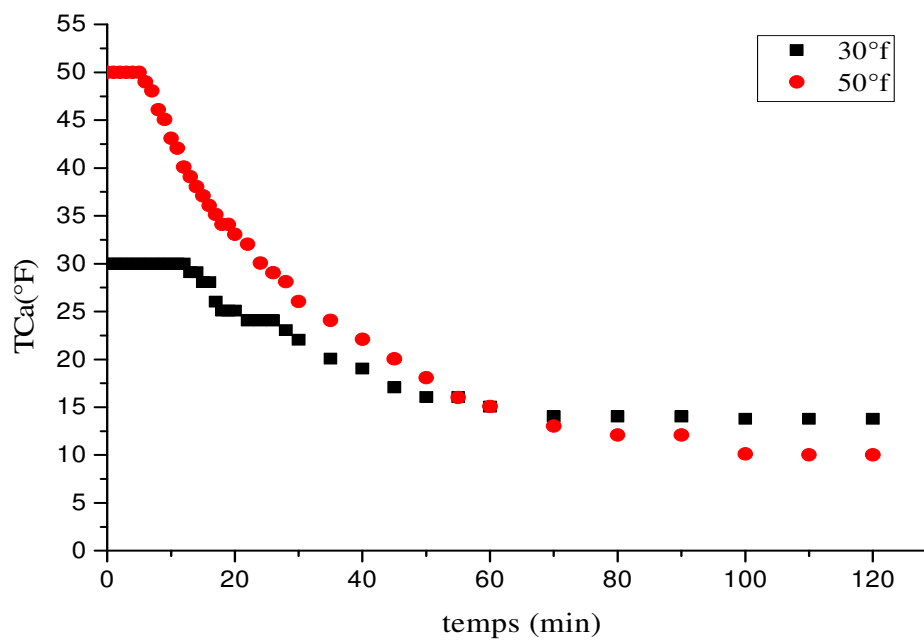


Figure C.4. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C et à différentes duretés

Une récapitulation de certains paramètres tirés des courbes précédentes est représentée dans le tableau suivant.

Tableau C.1. Différents paramètres de la cinétique d'entartrage des eaux CCP à différentes températures et à différentes duretés.

températures	paramètres	Duretés	
		30°f	50°f
30°C	tg(min)	16	10
	pH _{critique}	8,62	8,39
	TC _{af}	15,03	13,03
40°C	tg(min)	12	5
	pH _{critique}	8,56	7,82
	TC _{af}	13,026	10,02

Nous observons :

- Pour le pH

Les courbes de l'évolution du pH ont la même allure pour tous les cas étudiés quel que soit la température ou la dureté. Une ascension rapide jusqu'à atteindre le point maximal puis une chute qui annonce le début de l'entartrage suivit d'une légère remonté jusqu'à la fin de l'expérience.

- Pour le titre calcique TCa

Le titre calcique TCa est constant jusqu'au temps de germination qui est atteint plus rapidement lorsque la température est plus élevée et/ou la dureté est plus forte. Après le temps de germination le TCa diminue rapidement jusqu'à l'équilibre et reste constant jusqu'à la fin de l'expérience.

C.2. Etude de l'inhibition de l'entartrage

Dans cette partie, différents volumes de l'ordre de ml et de µl seront ajoutés aux eaux CCP pour les différentes températures et les différentes duretés étudiées afin de déterminer la concentration optimale des inhibiteurs chimique et vert. A cette concentration, l'efficacité des inhibiteurs est maximale. Le potentiel maximal de leur effet inhibiteur est atteint.

L'ajout de ces concentrations sera par ordre croissant jusqu'à l'obtention de l'effet seuil qui désigne la concentration optimale pour chaque dureté et température.

C.2.1. Optimisation de la concentration de l'inhibiteur MEDPHOS CH25

L'efficacité de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 sera testée suivant les deux paramètres, à savoir la température et la dureté. Pour se faire nous allons suivre l'évolution du pH et du titre calcique aux températures 30 et 40°C aux duretés 30 et 50°f.

a. Evolution du pH en fonction du temps

Les figures C.5, C.7, C.9, C.11 représentent l'évolution du pH en fonction du temps à des températures de 30 et 40°C, des duretés de 30 et 50°f avec différentes concentrations de MEDPHOS CH25.

b. Evolution du titre calcique TCa en fonction du temps

L'évolution du TCa en fonction du temps est représentée dans les figure C.6, C.8, C.10, C.12 aux les températures 30 et 40°C, duretés de 30 et 50°f avec différentes concentrations de MEDPHOS CH25.

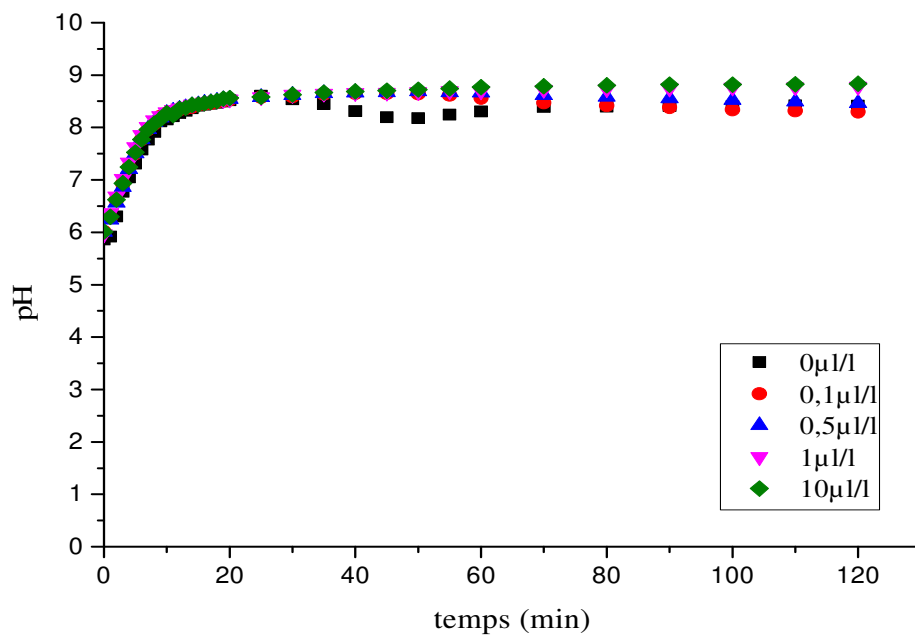


Figure C.5. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

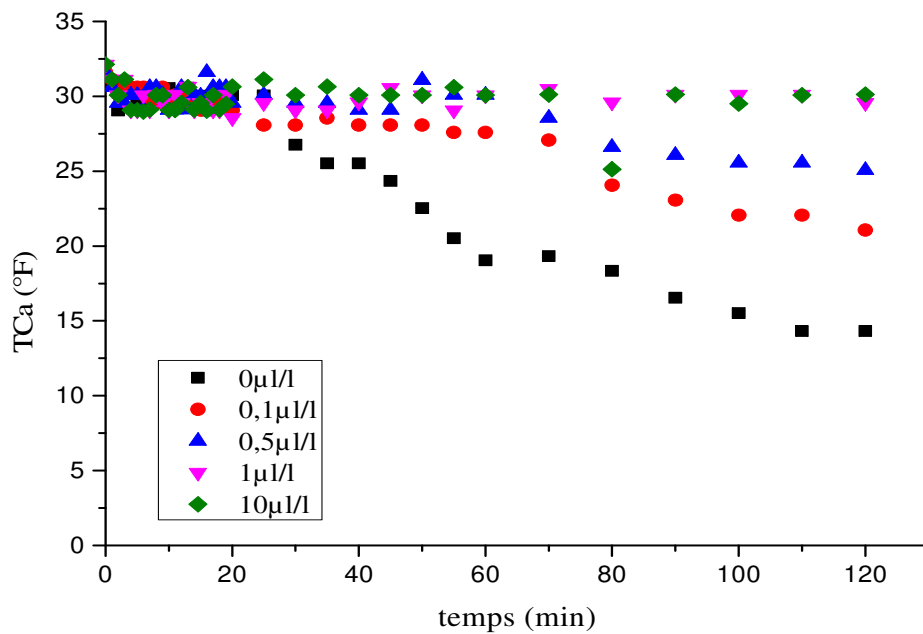


Figure C.6. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

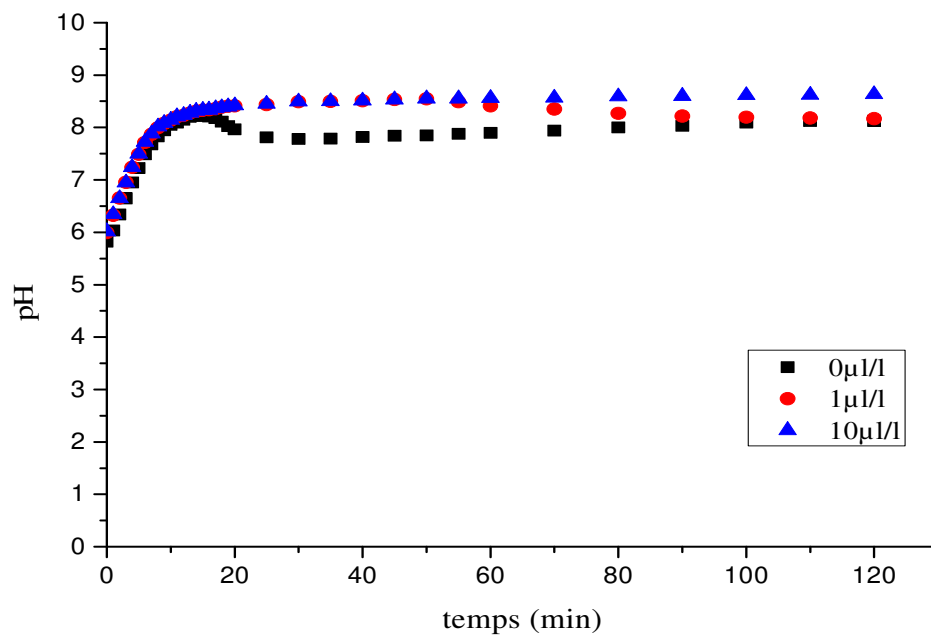


Figure C.7. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

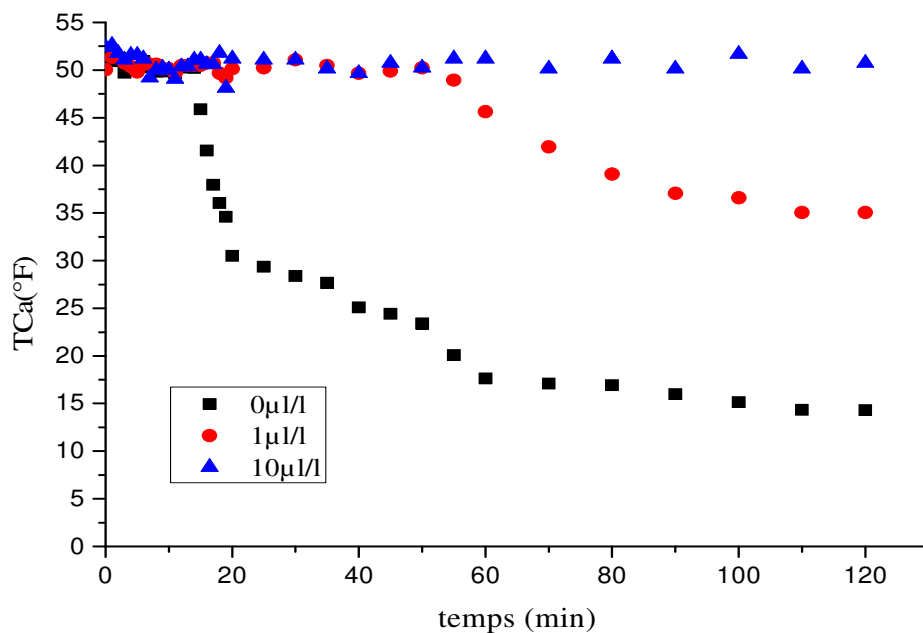


Figure C.8. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

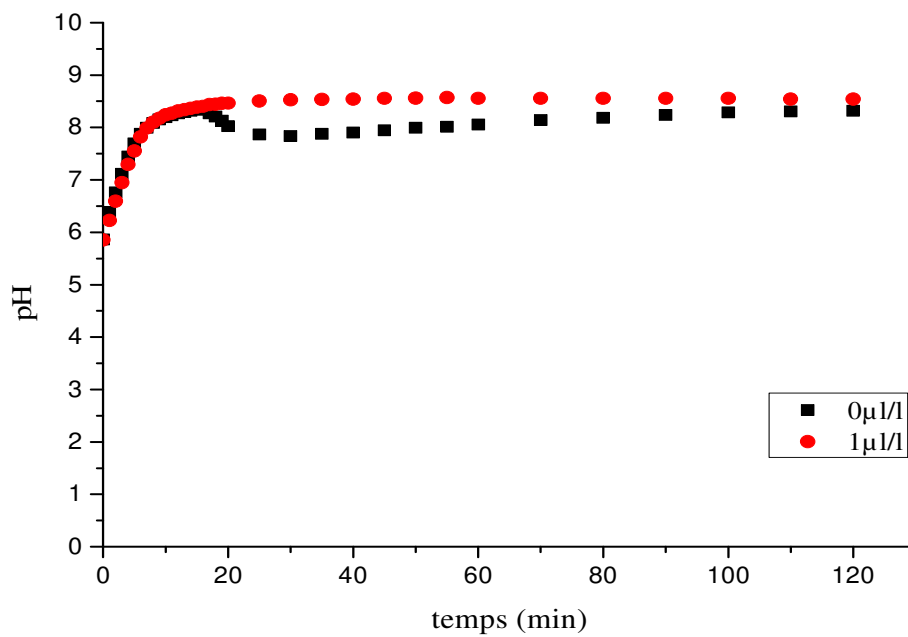


Figure C.9. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

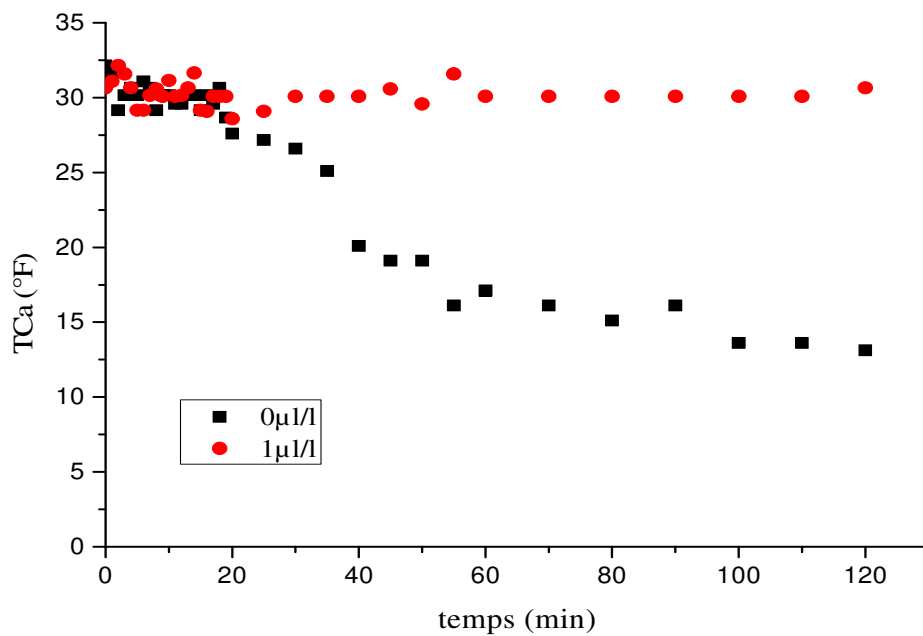


Figure C.10. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

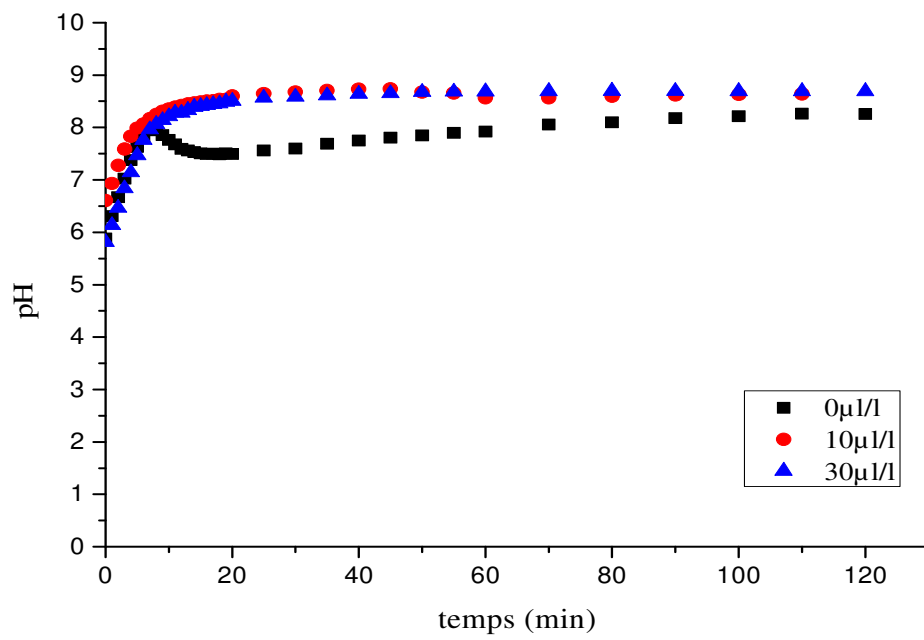


Figure C.11. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

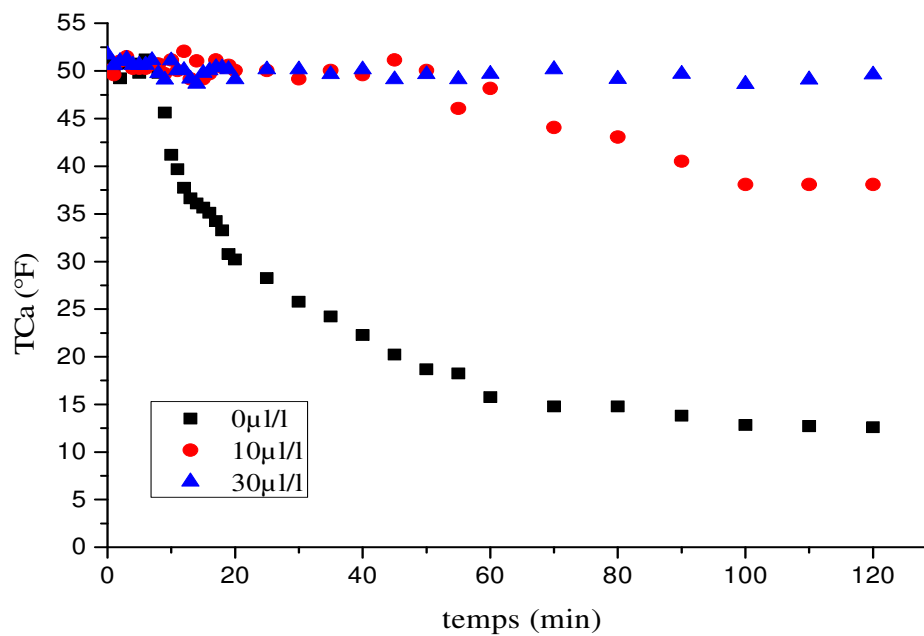


Figure C.12. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Le temps de germination augmente en augmentant la dose de l'inhibiteur. Bien que l'augmentation de la température et/ou de la dureté nécessite aussi d'augmenter la dose de l'inhibiteur. Cet inhibiteur agit par effet de seuil. Les concentrations optimales sont représentées dans le tableau C.2.

Tableau C.2. Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 pour les différentes températures et duretés

Températures (°C)	Duretés(°f)	
	30	50
	Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 (µl/l)	
30	1	10
40	1	30

C.2.2. Optimisation de la concentration de l'inhibiteur vert

Une série de test a été menée afin de déterminer la concentration optimale de l'inhibiteur vert pour toutes les températures et duretés en suivant l'évolution du pH et du titre calcique.

a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH en fonction du temps aux températures 30 et 40°C, aux duretés 30 et 40°f et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert est représentée dans les figures C.13, C.15, C.17, C.19.

b. Evolution du titre calcique TCa en fonction du temps

Les figures C.14, C.16, C.18, C.20 représentent l'évolution du titre calcique TCa en fonction du temps à des températures de 30 et 40°C, des duretés de 30 et 50°f à différentes concentrations de l'inhibiteur vert.

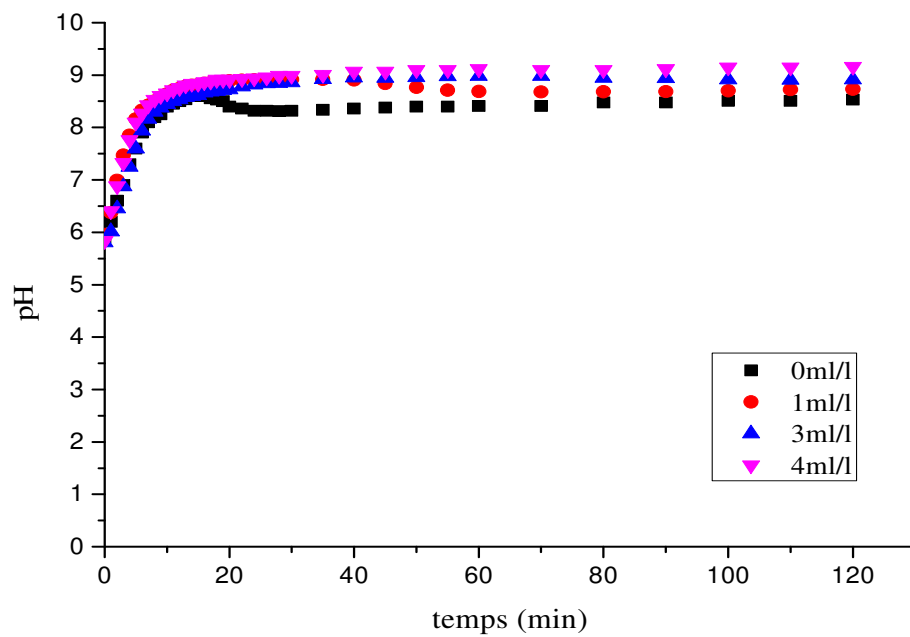


Figure C.13. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

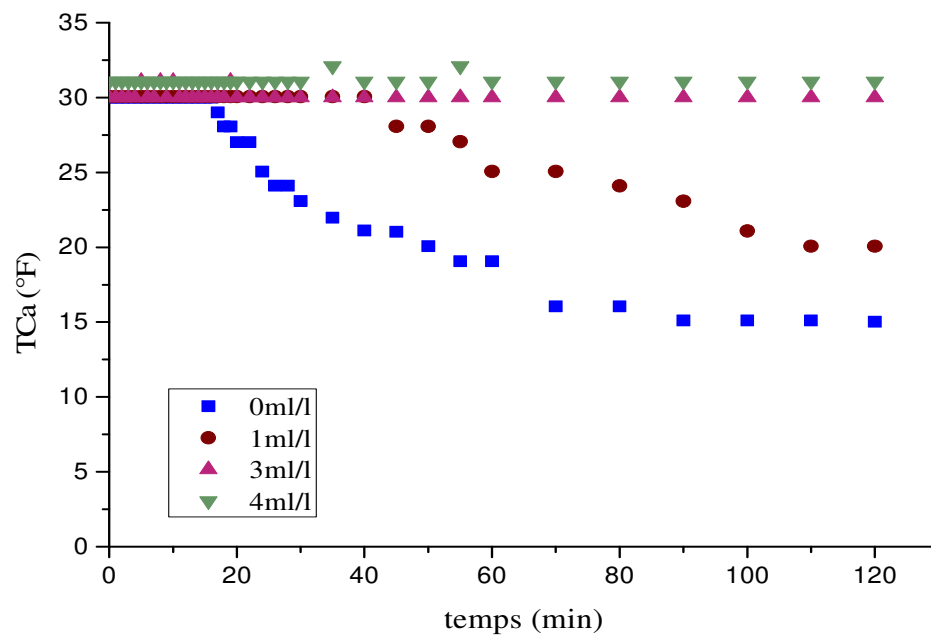


Figure C.14. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

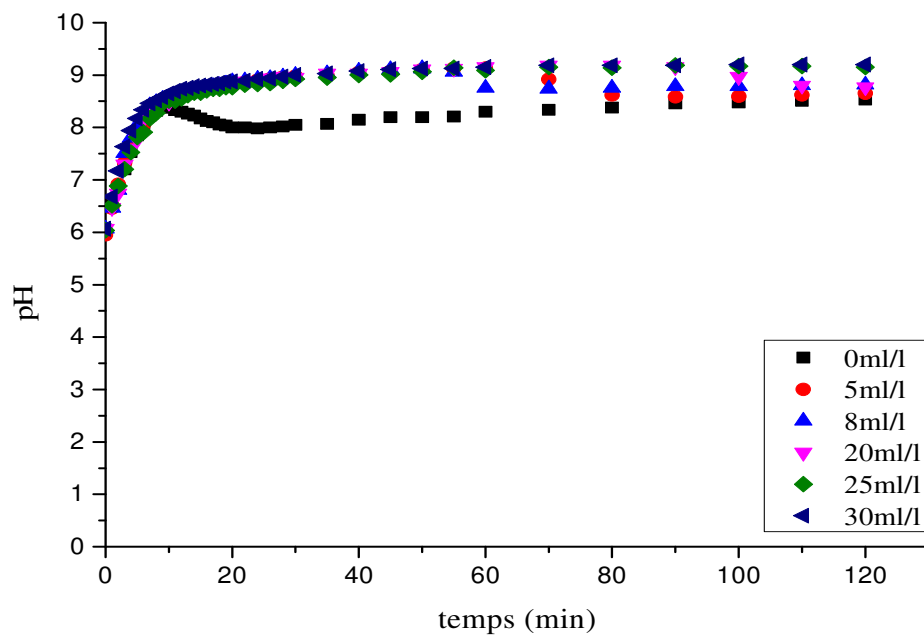


Figure C.15. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

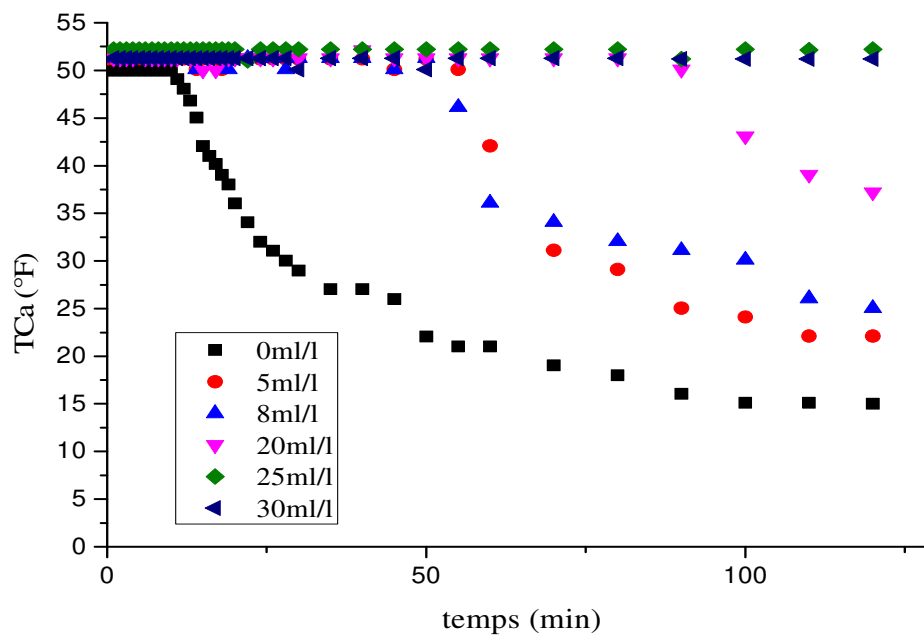


Figure C.16. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

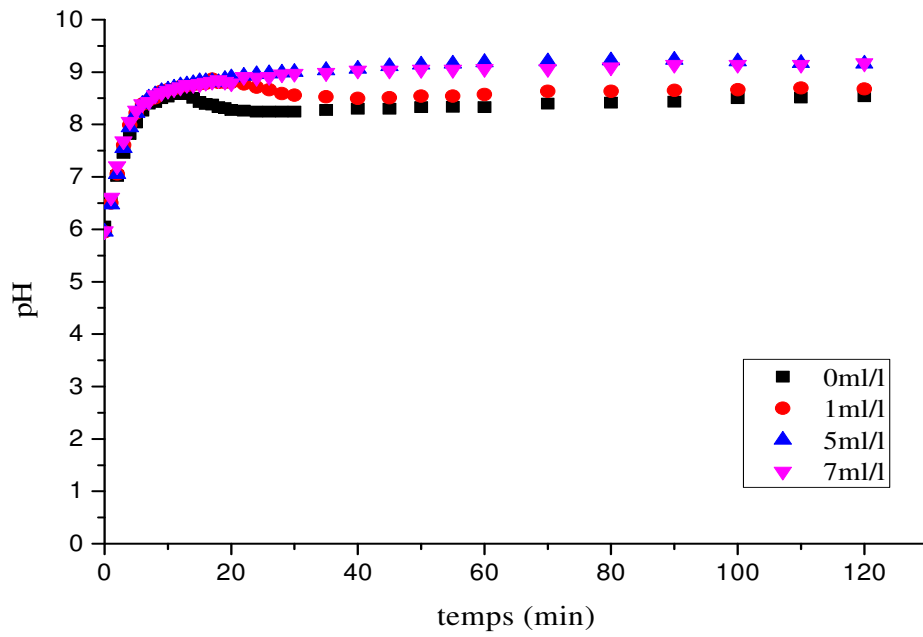


Figure C.17. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

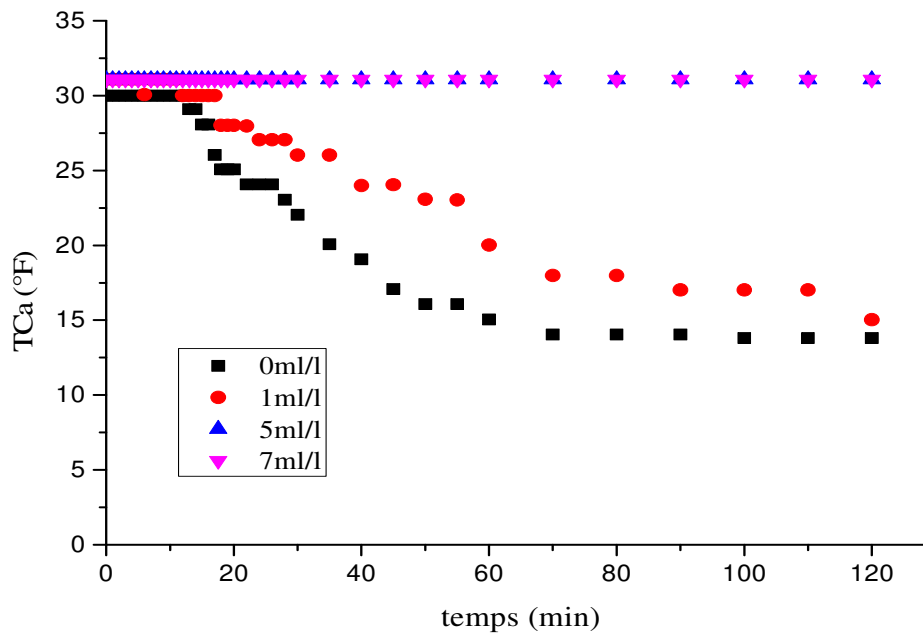


Figure C.18. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

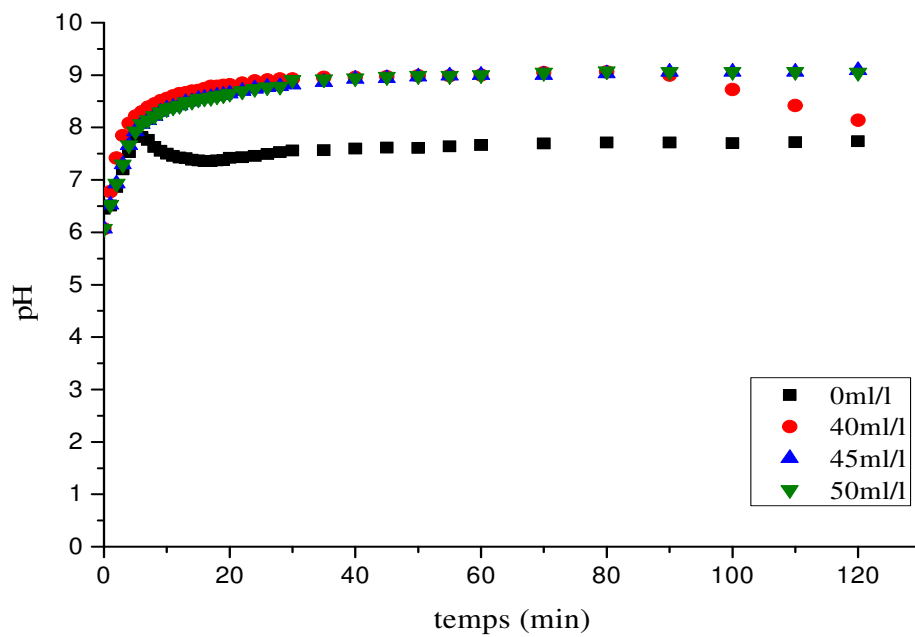


Figure C.19. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

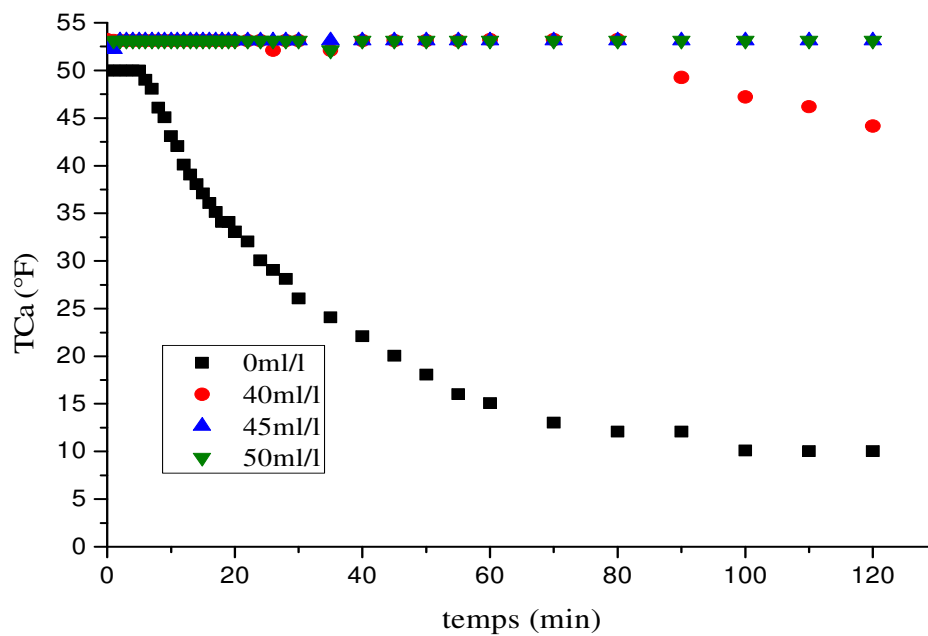


Figure C.20. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 40°C et à différentes concentrations de l'inhibiteur vert

Tout comme l'inhibiteur chimique MEDPHOS CH25 l'inhibiteur vert agit par effet de seuil. Les valeurs optimales sont représentées ci-dessous dans le tableau C.3.

Tableau C.3. Concentrations optimales de l'inhibiteur vert pour les différentes températures et duretés

Températures (°C)	Duretés(°f)	
	30	50
	Concentrations optimales de l'inhibiteur vert (ml/l)	
30	3	25
40	5	45

C.3. Comparaison de l'effet de la concentration optimale des deux inhibiteurs

Après l'optimisation des deux inhibiteurs, nous comparerons ici leur efficacité en suivant l'évolution du pH et du titre calcique TCa en fonction du temps pour les concentrations optimales de chacun des deux inhibiteurs.

a. Evolution du pH en fonction du temps

Les figures C.21 C.23, C.25, C.27 représentent l'évolution du pH en fonction du temps aux températures 30 et 40°C, aux duretés 30 et 50°f et aux concentrations optimales des deux inhibiteurs MEDPHOS CH25 et l'extrait de HERNIARIA HERSUTA. Les deux courbes sont superposées avec aussi la courbe de la solution de référence pour mieux montrer l'efficacité des inhibiteurs.

b. Evolution du titre calcique TCa en fonction du temps

L'évolution du titre calcique aux températures 30 et 40°C, aux duretés 30 et 50°f et aux concentrations optimales des deux inhibiteurs MEDPHOS CH25 et l'extrait de HERNIARIA HERSUTA est représentée dans les figures C.22, C.24, C.26, C.28. Les courbes des concentrations optimales et de la solution de référence sont superposées pour montrer au mieux l'efficacité des inhibiteurs.

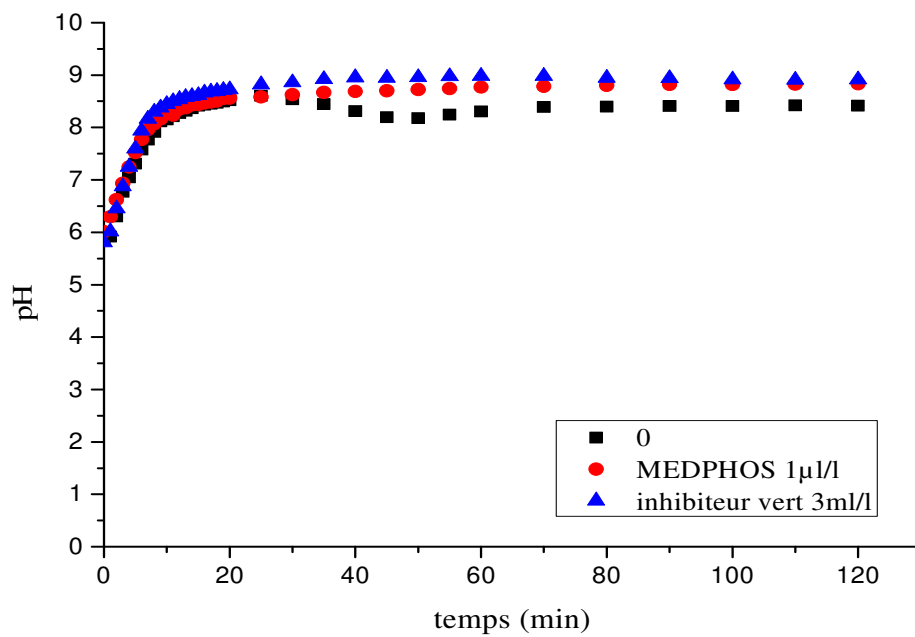


Figure C.21. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

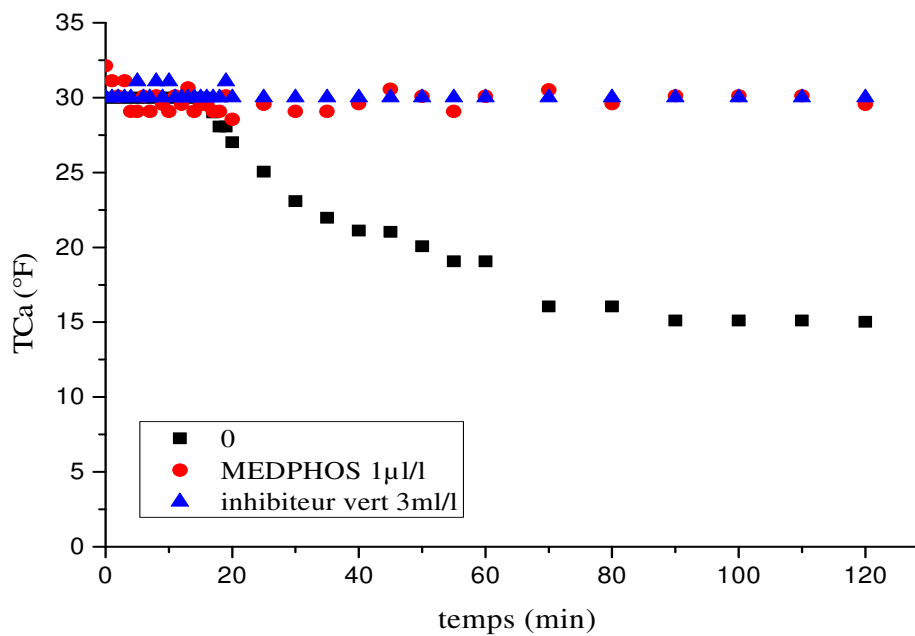


Figure C.22. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

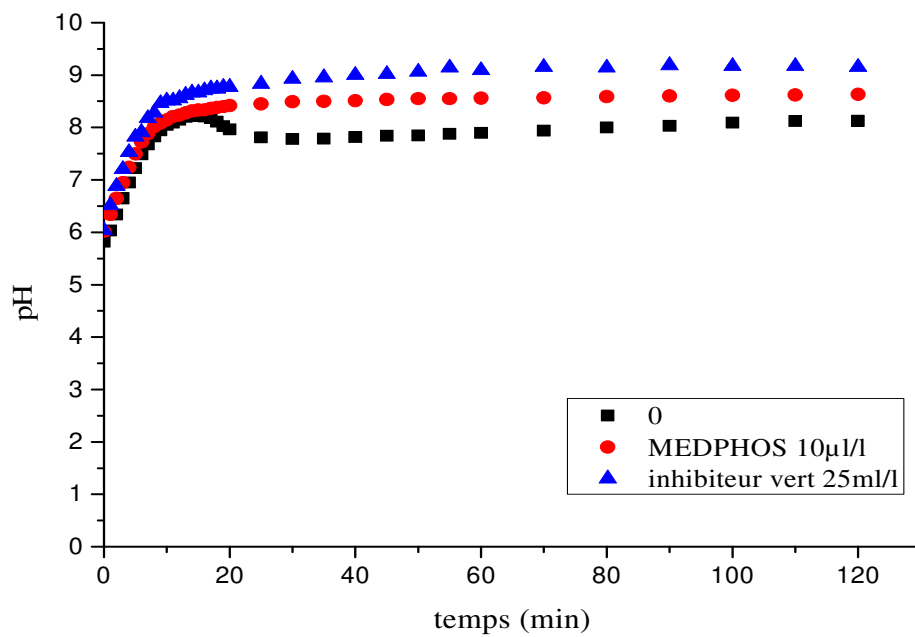


Figure C.23. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

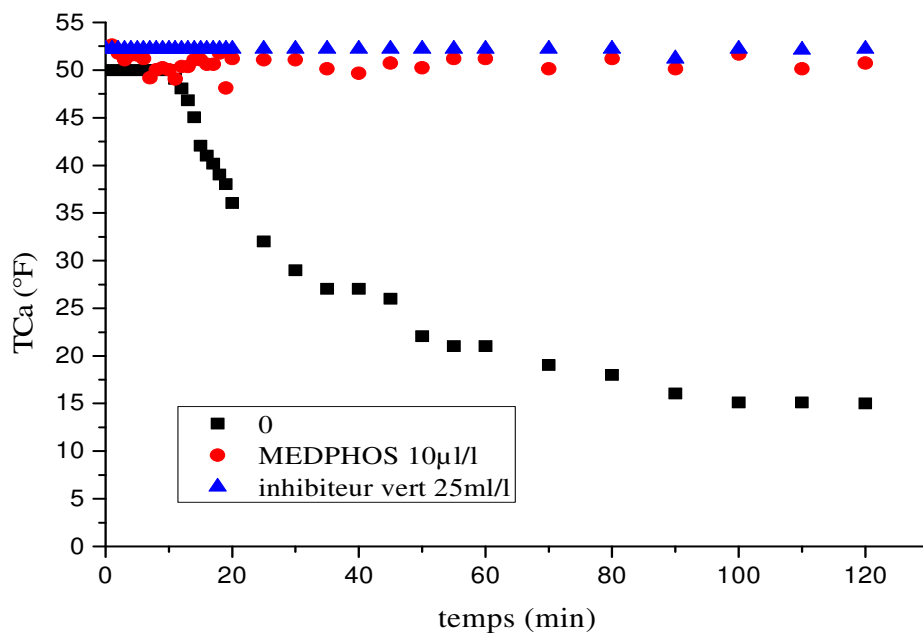


Figure C.24. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F, 30°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

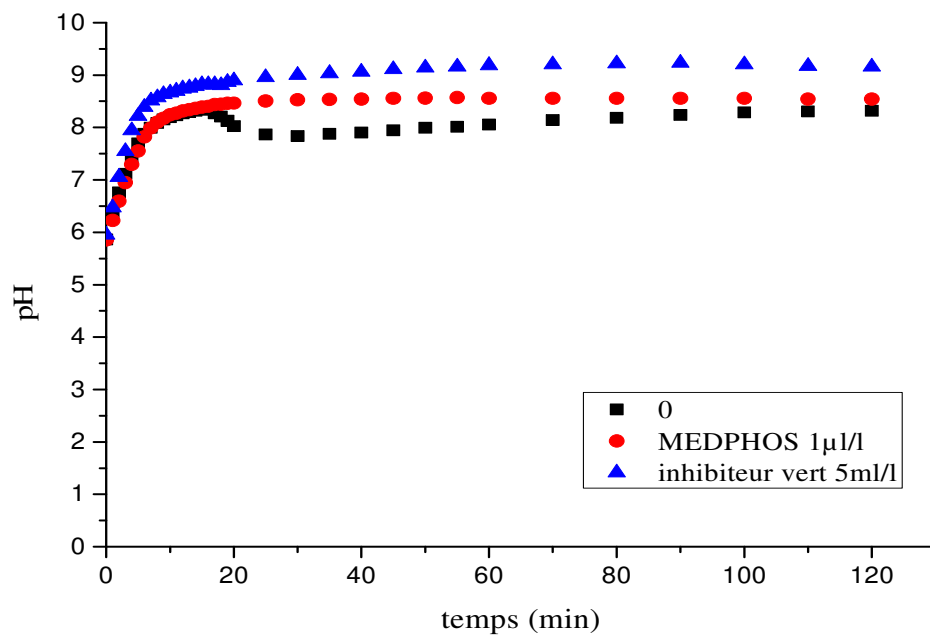


Figure C.25. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

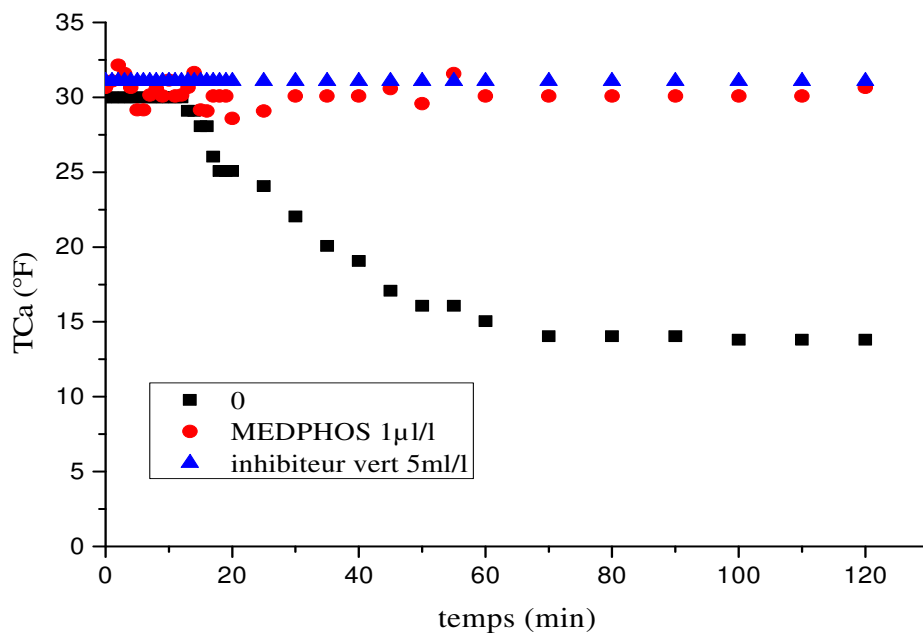


Figure C.26. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

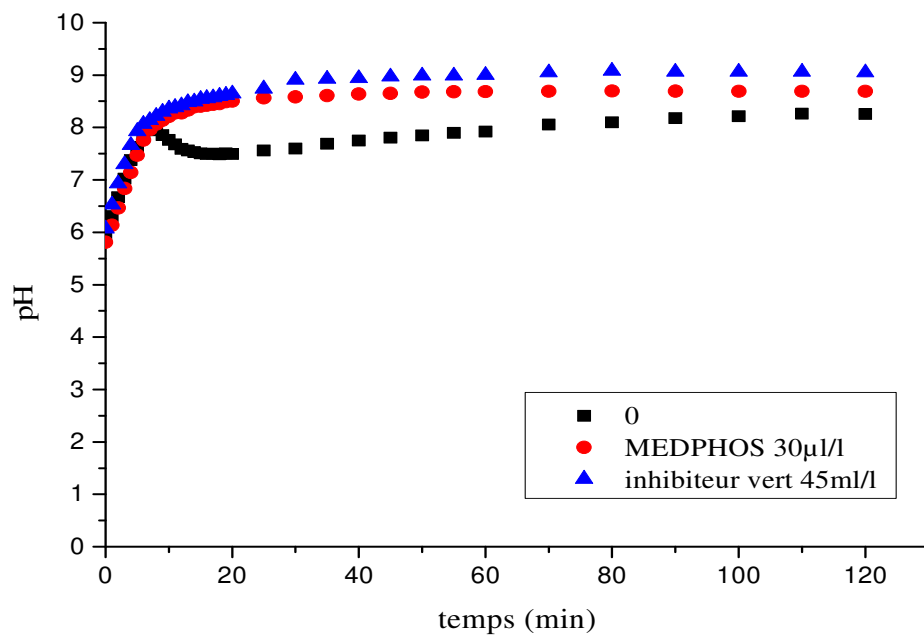


Figure C.27. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

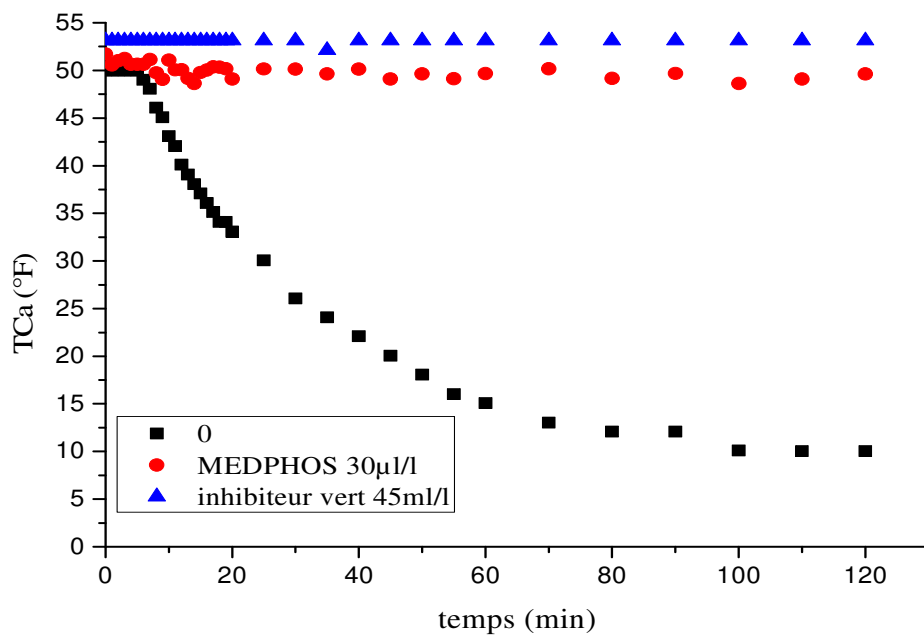


Figure C.28. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C, 40°C pour les concentrations optimales des deux inhibiteurs

Les figures précédentes montrent que les deux inhibiteurs sont efficaces. A leurs concentrations optimales les deux inhibiteurs parviennent parfaitement à freiner le phénomène d'entartrage.

C.4. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 sur une eau CCP à 70°f

Au sud Algérien, les eaux naturelles peuvent atteindre des duretés extrêmes. A cet effet l'efficacité de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 sera testée à une dureté de 70°f aux températures 30 et 40°C.

Une étude de la cinétique d'entartrage est d'abord menée sur une eau CCP à 70°f, à 30 et 40°C. L'étude est basée sur l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps.

C.4.1. Etude de la cinétique d'entartrage d'une eau CCP à 70°f

a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH d'une eau CCP à 70°f aux températures 30 et 40°C en fonction du temps est représenté dans la figure C.29.

b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

L'évolution du titre calcique TCa d'une eau CCP à 70°f aux températures 30 et 40°C en fonction du temps est représenté dans la figure C.30.

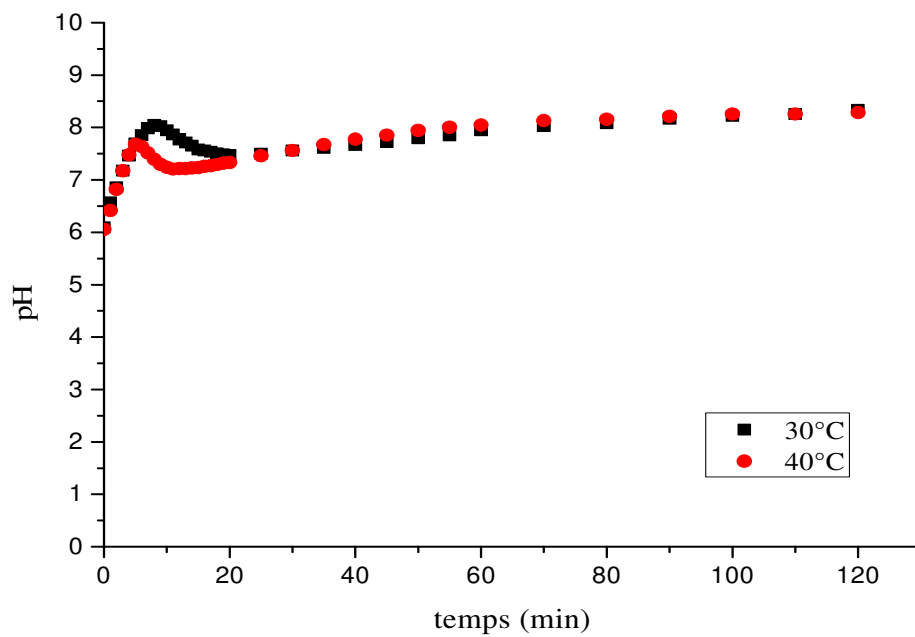


Figure C.29. Evolution du pH d'une eau CCP à 70°F et à différentes températures en fonction du temps

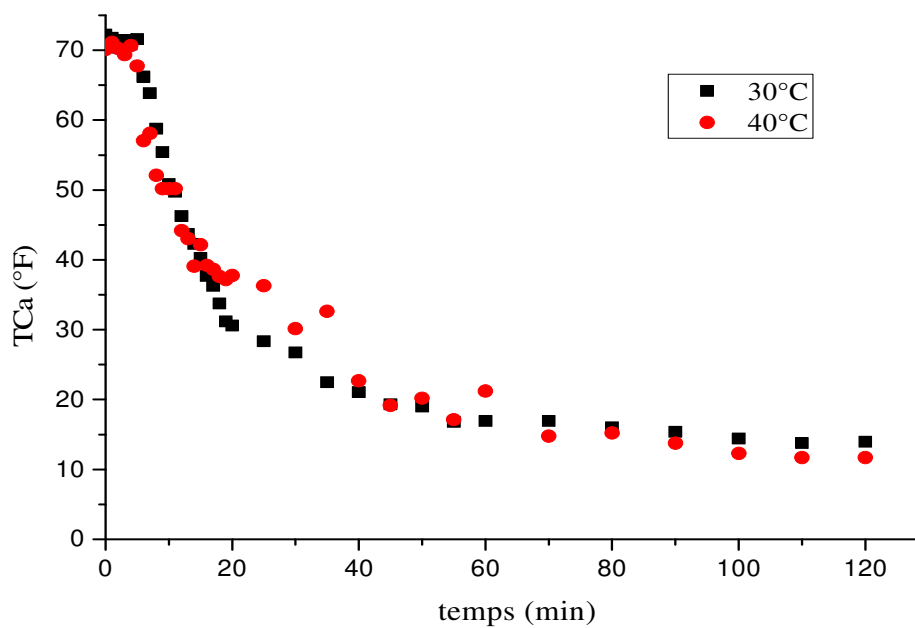


Figure C.30. Evolution du TCa d'une eau CCP à 70°F et à différentes températures en fonction du temps

Pour la dureté 70°f le temps de germination est beaucoup plus court par rapport aux autres duretés étudiées. La valeur du $\text{pH}_{\text{critique}}$ est plus basse. En augmentant la température le temps de germination diminue ainsi que la valeur du $\text{pH}_{\text{critique}}$. La précipitation à 70°f est beaucoup plus rapide d'autant qu'elle l'est plus à 40°C.

Les paramètres de la cinétique d'entartrage à 70°f pour les différentes températures sont représentés ci-dessous dans le tableau C.4.

Tableau C.4. Différents paramètres de la cinétique d'entartrage des eaux CCP à 70°f et différentes températures.

paramètres	Température	
	30°C	40°C
tg(min)	5	4
$\text{pH}_{\text{critique}}$	7,69	7,47
TCa_f	13,50	11,50

C.4.2. Etude de l'efficacité de MEDPHOS CH25 à 70°f

L'inhibiteur MEDPHOS CH25 sera introduit à chaque fois avec différentes concentrations dans une eau CCP à 70°f par ordre ascendant afin de déterminer la dose optimale de cet inhibiteur à 70°f.

Cette étude se fera en suivant l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps pour les températures 30 et 40°C

a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 70°f avec les températures 30 et 40°C pour différentes concentrations de MEDPHOS CH25 est représentée dans les figures C.31 et C.33.

b. Evolution du titre calcique TCa en fonction du temps

L'évolution du titre calcique TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 70°f avec les températures 30 et 40°C pour différentes concentrations de MEDPHOS CH25 est représentée dans les figures C.32 et C.34.

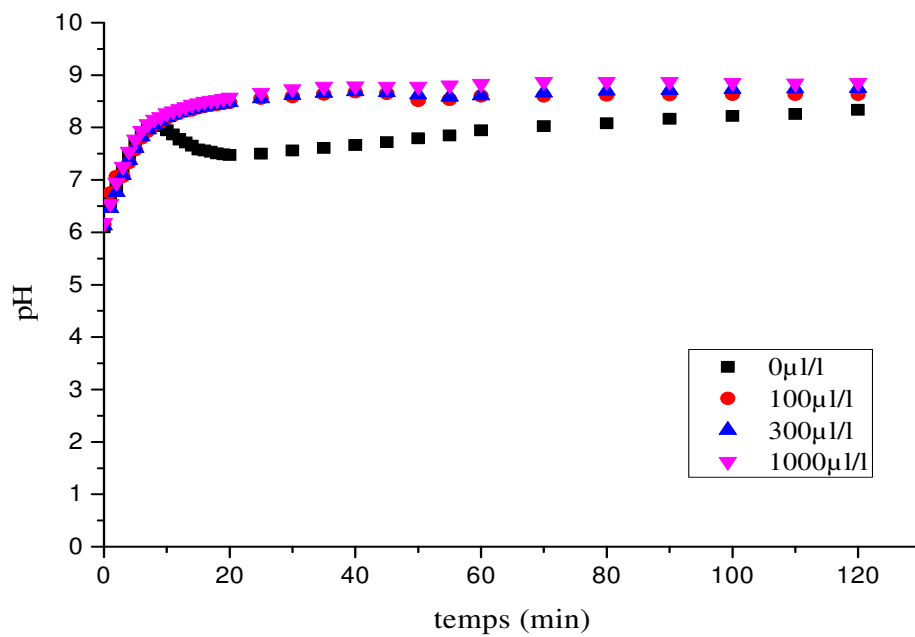


Figure C.31. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 70°F et à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

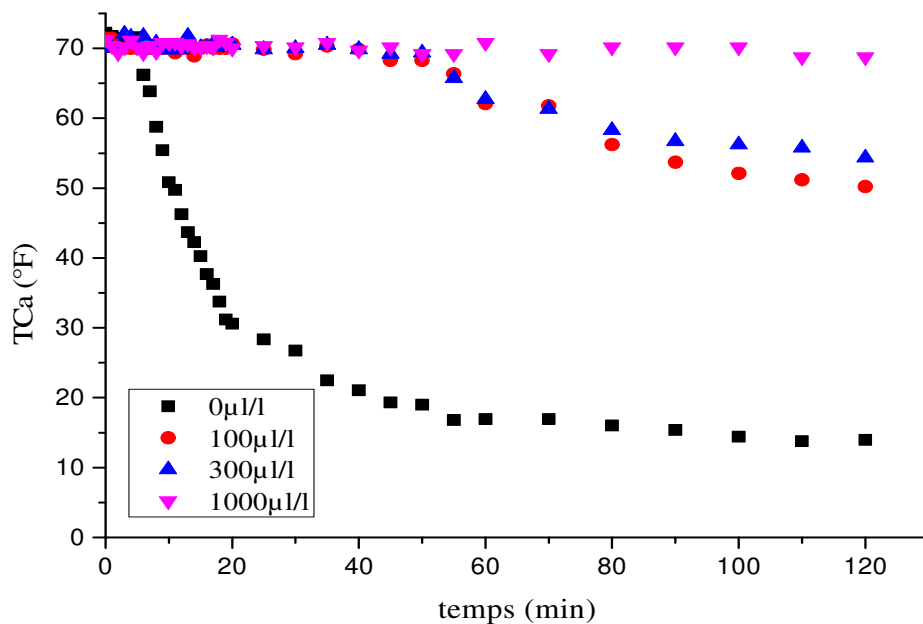


Figure C.32. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 70°F et à 30°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

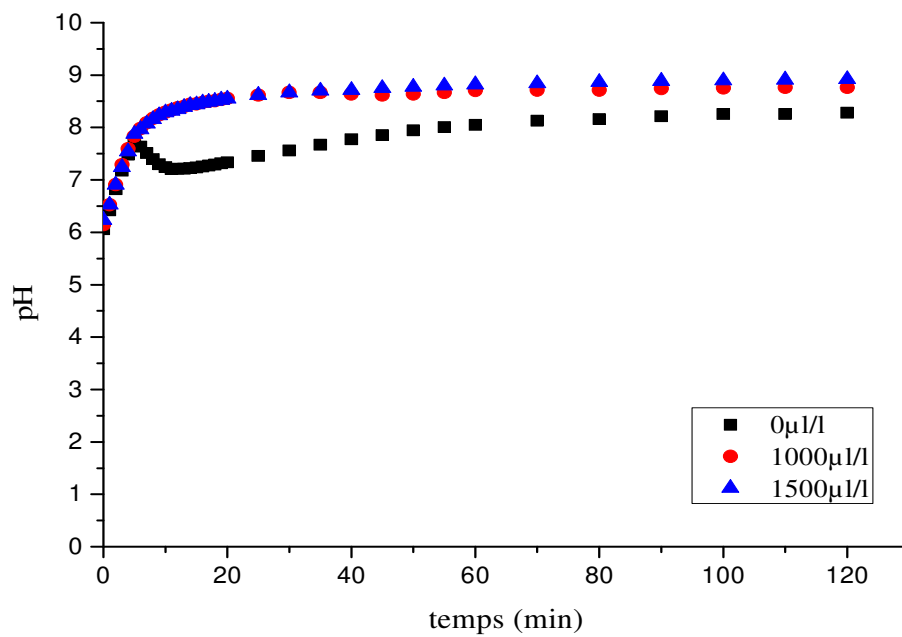


Figure C.33. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 70°F et à 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

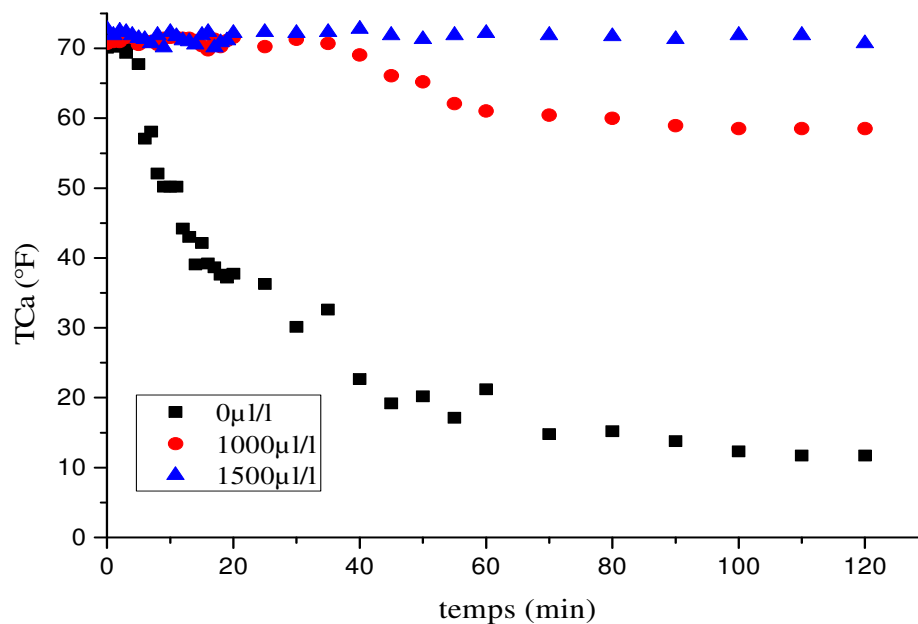


Figure C.34. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 70°F et à 40°C et à différentes concentrations de MEDPHOS CH25

Les concentrations optimales de MEDPHOS CH25 à 70°f pour les différentes températures sont représentées ci-dessous dans le tableau C.5.

Tableau C.5. Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 à 70°f pour les différentes températures

Températures (°C)	Concentrations optimales de MEDPHOS CH25 (µl/l)
30	1000
40	1500

L'inhibition de l'entartrage à une dureté de 70°f nécessite de grandes doses de l'inhibiteur chimique MEDPHOS CH25 par rapport à aux duretés 30 et 50°f. Cette dose augmente en augmentant la température.

L'inhibiteur vert extrait de *HERNIARIA HERSUTA* n'a pas été testé à 70°f. A 30 et 50°f l'inhibition de l'entartrage demandait déjà de grandes doses de cet inhibiteur par rapport à l'inhibiteur chimique MEDPHOS CH25.

Conclusion

Conclusion générale

L'entartrage est un phénomène assez gênant. Son inhibition a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs substances se sont révélées efficaces face à ce phénomène. Ces substances inhibitrices sont d'origine chimiques pour certaines, les concentrations optimales pour ces substances chimiques sont assez faibles pour la plupart du temps et augmentent avec l'augmentation de la dureté et/ou de la température.

En raison de leur effet néfaste sur la santé humaine et sur l'environnement, des recherches sont effectuées sur de nouveaux inhibiteurs qui remplaceront les inhibiteurs chimiques. Les inhibiteurs verts sont de plus en plus présents dans nos vies. Ils parviennent à stopper ou freiner l'entartrage aussi bien que les inhibiteurs chimiques. Cependant les quantités nécessaires pour inhiber la formation du carbonate de calcium sont assez importantes et avec des températures élevées et des duretés fortes ces quantités sont considérables. Ces inhibiteurs sont donc inadaptés pour certains usages comme l'usage industriel.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à deux inhibiteurs ; MEDPHOS CH25 qui est un mélange spécial de polymères organiques synthétiques, de phosphates, d'argents alcalinisant et un inhibiteur vert extrait d'une plante dite "HERNIARIA HIRSUTA".

Les deux inhibiteurs ont été testés aux températures 30 et 40°C et à des duretés 30 et 50°f par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en PVC. Ces inhibiteurs agissent par effet de seuil. Aux concentrations optimales ces deux inhibiteurs se comportent de la même façon face au phénomène de l'entartrage. Les résultats de l'étude cinétique de l'évolution de pH et du titre calcique en fonction du temps pour les deux inhibiteurs sont très proches.

Néanmoins, l'inhibition de l'entartrage nécessite de faibles quantités de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 qui sont de l'ordre de $\mu\text{l/l}$. tandis que pour l'extrait de HERNIARIA HIRSUTA les quantités sont vraiment importantes de l'ordre de ml/l et l'augmentation de la température et/ou de la dureté augmente exponentiellement la quantité.

L'effet de l'inhibiteur MEDPHOS CH25 a été testé sur une eau CCP à une dureté élevée (70°f). À cette dureté le temps de germination est très court, la valeur du pHc est plus basse. Les quantités nécessaires pour l'inhibition à cette dureté sont considérables ; $1000\mu\text{l/l}$ pour 30°C et $1500\mu\text{l/l}$ pour 40°C.

L'extrait de HERNIARIA HIRSUTA n'a pas été testé à 70°f. Suivant les résultats pour les duretés et les températures étudiées nous supposons que la quantité nécessaire pour une telle dureté doit être extrêmement importante.

Les inhibiteurs verts sont une bonne alternative pour l'avenir. L'état actuelle des recherches ne permet pas l'usage de ces inhibiteurs dans certains domaines, comme cité par avant le domaine industriel. Ils ne sont pas nocifs pour la santé, ne polluent pas l'environnement mais en terme de quantité, ces inhibiteurs ne sont pas tout à fait au point. Arriveront-ils un jour à détrôner les inhibiteurs chimiques.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] HAMDY, A., ABU-ZEID, M.F., LACIRIGNOLA, C. Water crisis in the Mediterranean: agricultural water demand management. *Water Intern.* 20 (4) (1995), 176–187.
- [2] LEGRAND L. and P. LEROY. 1990. Prevention of corrosion and scaling in water supply systems. Ellis Horwood series in water and waste technology, N.Y.
- [3] H. ROQUES, « Fondement théoriques du traitement chimique des eaux ». Volume I. Technique et Documentation- Lavoisier, Paris (1990).
- [4] H. ELFIL, « Étude des mécanismes, de la prévention, et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium ». Rapport de synthèse des travaux de recherche, École National d'Ingénieur de Gabes, (2005).
- [5] BOULAHLIB-BENDAOUD, Y., and S. GHIZELLAOUI. "Effect of temperature on the efficiency of inorganic phosphate used as antiscaling inhibitors." *J. Mater. Environ, Sci* 6.2 (2015): 307-314.
- [6] S. KEYSAR, Effect of surface roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel, *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994) 311 – 319.
- [7] Z. AMJAD, Precipitation of calcium carbonate in aqueous solution systems, *Tenside Surfactants Detergents* 36 (1999) 162 – 167.
- [8] 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 pur, *Journal de la Société Tunisienne de Chimie* 4 (9) (2001) 1079–1093
- [9] MANZOLA, A. S. ; BEN AMOR, M. Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation. *Phys. IV France2001,11(Pr10)*, 175–182
- [10] HADFI, A., M. EL HADEK, and A. DRIOUICHE. "Evaluation du pouvoir entartrant : méthode de dégazage contrôlé." *Physical & chemical news* 49 (2009): 88-92.
- [11] PERONNO, DIMITRI, et al. "Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance." *Journal of Water Process Engineering* 7 (2015): 11-20.

- [12] HAREZ A. DJELAILIA H., étude d'une station de traitement et de production d'eau potable à partir d'un forage « Hôpital El-Hadjar », université Annaba, (2019)
- [13] BOUDRA A. HADDAHOUM L., Etude et analyse des eaux utilisées dans une unité de fabrication laitière. Cas de l'usine CANDIA TCHIN-LAIT de bejaia , université de Béjaia (2018)
- [14] TAIB A., 2014, Etude des performances de fonctionnement d'un distillateur d'eau modèle GFL 2004, mémoire master, université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, p12, 13
- [15] DEGREMONT, « Mémento technique de l'eau ». Tom1, 2ème édition. Technique et Documentation, France (1952).
- [16] DEGREMONT, 2005, « Mémento technique de l'eau » Tome I, édition. Tec & Doc Lavoisier, 1718p.
- [17] J-P. DALPONT, S. BAIG, A. GRASMIK, J-L. ROUBATY, M. ROUBATY, M. ROUSTAN, J-M. ROVEL, « Eau propriétés, qualité, valeurs d'usage ». Technique de l'ingénieur, 4ème édition.
- [18] PIMENTEL, David, HOUSER, James, PREISS, Erika, et al. Water resources: agriculture, the environment, and society. Bioscience, 1997, vol. 47, no 2, p. 97-106.
- [19] GLEICK, Peter H. Water use. Annual review of environment and resources, 2003, vol. 28, no 1, p. 275-314.
- [20] MOREL, Julien. Les ressources en eau sur Terre : origine, utilisation et perspectives dans le contexte du changement climatique—un tour d'horizon de la littérature. 2007.
- [21] HAJ NAJIB, Bassel. Gestion optimale de l'utilisation de l'eau douce et salée pour l'irrigation du coton dans le bassin de l'Euphrate en zone semi-aride. 2007. Thèse de doctorat. Lille 1.
- [22] BENKADDOUR, Batoul. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Chélif (Algérie). 2018. Thèse de doctorat. Perpignan
- [23] F. KEMNER, J. MCCALLIEN, G. GELOSI, E. SOULATGES, Ch. VIEULLE, « Manuel de l'eau ». Technique et documentation-Lavoisier, Paris (1984).
- [24] BRUSSEAU, M. L., WALKER, D. B., et FITZSIMMONS, K. Physical-Chemical Characteristics of Water. In : Environmental and Pollution Science. Academic Press, 2019. p. 23-45
- [25] JOEL. G : La qualité de l'eau potable, technique et responsabilités, Paris, Novembre (2003).

- [26] J. RODIER, B. LEGUBE, N. MERLET, L'analyse de l'eau - 10e édition, Technique et ingénierie, Dunod (2016)
- [27] RODIER. J, (l'Analyse d'eau). 5ème édition. (2005).
- [28] RODIER J, 1976 ; « L'analyse de l'eau, eau naturelles, eau résiduaire, eau de mer ». Ed, Dunod, paris, France
- [29] Sean MORAN, An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design, 2018, Pages 15-24
- [30] F. BERNE, J. Cordonnier. Traitement des eaux usées. Editions TECHNIP, Paris, 1991.
- [31] M. TARDET-HENRY, « Chimie des eaux », 1ere édition griffon d'argile INC, Paris. (1984).
- [32] Isabelle COUTURE, ANALYSE D'EAU POUR FIN D'IRRIGATION, MAPAQ Montérégie-Est
- [33] Fondation Nationale de la Santé, « Manuel pratique d'analyse de l'eau », 4ème édition, Brasilia (2013).
- [34] WALTER K. DODDS MATT R. WHILES, Freshwater Ecology (Third Edition), Aquatic Ecology 2020, Pages 21-48
- [35] l'eau dans les établissements de santé, comité technique régional de l'environnement hospitalier, Rhône alpes, 1995
- [36] HANAFI Y., électrochimie de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de baba-ali mémoire magister. Université Boumerdas, (2005)
- [37] AIDOUD R., étude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira, thèse doctorat, Université F. Abbas, Sétif-1, 2017
- [38] BAN NOUD. A.H, (1993). Desalination, 93-545
- [39] HENRY. R (1990), fondements théoriques au traitement chimiques des eaux volume I, p 519
- [40] 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 master, bejaia, 2014

- [41] ANTONY, Alice, LOW, Jor How, GRAY, Stephen, et al. Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: a review. *Journal of membrane science*, 2011, vol. 383, no 1-2, p. 1-16.
- [42] AL OMARI, M. M. H., RASHID, I. S., QINNA, N. A., et al. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*. 2016.
- [43] A. LOUADJ, simulation des phénomènes d'entartrage : étude du système calcocarbonique des eaux saumâtres, mémoire magister, université SAAD DAHLEB Blida, (2009)
- [44] Z. BELARBI, « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2009).
- [45] H. SEMINERAS, étude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures, thèse doctorat, université des frères Mentouri Constantine, 2018
- [46] 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 calcocarbonique, corrosion, dépôts,...) et du traitement (deminéralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie (2017).
- [47] Y. BOULAHLIB-BENDAOUD, contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures, thèse doctorat, université des frères Mentouri Constantine, 2015
- [48] K. LABIOD, étude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition, mémoire magister, université des frères Mentouri Constantine, (2010)
- [49] CHHIM, Norinda. Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique : applications aux circuits de refroidissement industriels. Thèse de doctorat, université Toulouse, 2019
- [50] HADFI, Abdallah. Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. 2012.
- [51] 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 master, Université Bejaia (2019).
- [52] H. TEGHIDET, Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie paris et université de bejaia, (2012)

- [53] KASHCHIEV, D. et VAN ROSMALEN, G. M. Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 20083, vol. 38, no 7-8, p. 555-574.
- [54] Y. CHAO, Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2013
- [55] ZHAO, Junjie, WANG, Minghui, LABABIDI, Haitham MS, et al. A review of heterogeneous nucleation of calcium carbonate and control strategies for scale formation in multi-stage flash (MSF) desalination plants. *Desalination*, 2018, vol. 442, p. 75-88
- [56] M. DROCHON, Cristallisation sous champ magnétique : applications dans la prévention du phénomène d'entartrage, thèse docteur d'état, université de bordeaux, 2018
- [57] GARCIA, Cristina. Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal. 2000. Thèse de doctorat. PhD thesis. University of Paris VI, France.
- [58] BURNOL. A et DURO. L, GRIVE. M, « Chapitre A : éléments théoriques concernant le transfert de zinc, de cadmium et de plomb dans un dépôt pluvio-glaciaire carbonaté » INERIS-DRC, N°06-66246, 2006.
- [59] B. ZIANI L. HADDADI, Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, Université Bejaia, 2014
- [60] MANZOLA, A. S., EL FIL, H., et AMOR, M. Ben. Etude de l'entartrage par les eaux géothermales : influence du bois sur la précipitation de CaCO₃. *JOURNAL-SOCIETE CHIMIQUE DE TUNISIE*, 2003, vol. 5, no 1, p. 145-158.
- [61] TLILI, Mohamed Mouldi. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. 2002. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) ; Université de Sfax-Tunisie.
- [62] M. BEN AMOR, D. ZGOLLI, M. M. TLILI, A. S. Manzela « Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation »; *Desalination* 166, 79-84 (2004).

- [63] AMOR, Y. Ben, BOUSSELMI, L., SUTTER, E., et al. Apport de la microbalance à quartz dans l'étude de l'influence des ions sulfate, chlorure et magnésium sur la cinétique d'entartrage. *Matériaux & Techniques*, 2004, vol. 92, no 5-6, p. 53-61.
- [64] ROQUES. H, *Chemical water treatment: principles and practice*. VCH, Inc. New York (1996).
- [65] BEN SALAH, TLILI M. M., et Ben AMOR M., Influence of foreign salts to the $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and antiscalants on the adherence of calcium carbonate on the stainless steel. *European journal of water quality*, 2010, vol. 41, no 1, p. 51-66.
- [66] MEDFOUNI S., Adoucissement des eaux géothermales de l'oued r'hir. Étude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca(OH)_2), Mémoire magister, Université de Ouargla, (2007)
- [67] BOULAHLIB-BENDAOU, Y. et GHIZELLAOUI, S. Effect of temperature on the efficiency of inorganic phosphate used as antiscaling inhibitors. *J. Mater. Environ, Sci*, 2015, vol. 6, no 2, p. 307-314.
- [68] BEN AMOR, Y., BOUSSELMI, L., SUTTER, E., et al. Apport de la microbalance à quartz dans l'étude de l'influence des ions sulfate, chlorure et magnésium sur la cinétique d'entartrage. *Matériaux & Techniques*, 2004, vol. 92, no 5-6, p. 53-61.
- [69] LEDION, J., P. Leroy, J.P. Labbé. 1985. Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré. *TSM – L'eau* 80(7-8): 323-328.
- [70] HUI, F. et LÉDION, J. Evaluation methods for the scaling power of water. *JOURNAL EUROPEEN D HYDROLOGIE*, 2002, vol. 33, no 1, p. 55-74.
- [71] FEITLER, H. *Cooling water scale control: The scale meter and the critical pH of scaling*. 1972.
- [72] LEDION J., B. François, J. Vienne. 1998. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide. *Journal Européen d'Hydrologie* 28 (1) : 15-35.
- [73] LÉDION J., C. Braham, F. Hui. The scaling behaviour of copper. *J. Water SRT-Aqua*, to be published.
- [74] DUFFAU C., J. P. TURCHET, A. SANDRA. 1995. Etude thermochimique de l'entartrage à l'aide du Scalmatic-batch. *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 186 : 50-55.
- [75] ROSSET R., M. ZIDOUNE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT. 1996. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique. *C. R. Acad. Sci. Paris* 322 (2b) : 335-341.

- [76] GABRIELLI C., M., KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT, R. ROSSET, M. ZIDOUNE. 1996. Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique. *J. Electroanal. Chem.* 412: 189-193.
- [77] TLILI, M., ELFIL, H., AMOR, M., & ROQUES, H. contribution à l'étude de l'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace de quelques inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG, *European Journal of Water Quality*, Volume 6, Numéro 1, 2001 Pages 29-39
- [78] FINK, J. K. Scale inhibitors. *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids*, 2012, p. 253-274
- [79] GHIZELLAOUI, Samira, LÉDION, Jean, GHIZELLAOUI, Souheila, et al. Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, 2004, vol. 166, p. 315-327.
- [80] Y. DUCCINI, A. DUFOUR, W.M. Harm, T.W. Sanders, B. Weinstein, High performance oilfield scale inhibitors, in: *Corrosion97*, New Orleans, LA, NACE International, March 1997.
- [81] KETRANE, R., SAIDANI, B., GIL, O., et al. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration. *Desalination*, 2009, vol. 249, no 3, p. 1397-1404.
- [82] BOULAHLIB-BENDAOUD, Y. et GHIZELLAOUI, S. Effect of temperature on the efficiency of inorganic phosphate used as antiscaling inhibitors. *J. Mater. Environ, Sci*, 2015, vol. 6, no 2, p. 307-314.

Résumé

La formation de tartre majoritairement composé de carbonate de calcium est un phénomène gênant dans les conduites d'écoulement d'eau qu'elles soient métallique ou non métallique et cause de sérieux dommages. L'inhibition de l'entartrage est devenue une obligation dans certains domaines comme l'industrie ou l'irrigation. Dans ce travail l'efficacité d'un inhibiteur chimique MEDPHOS CH25 a été comparée à celle d'un inhibiteur vert à base d'extrait d'une plante nommée HERNIARIA HIRSUTA. L'étude cinétique a été suivie par la méthode LCGE sur un substrat en PVC. Cette étude a été d'abord portée sur des eaux CCP à des duretés de 30 et 50°f et à des températures de 30 et 40°C, ensuite les inhibiteurs ont été ajoutés à ces eaux jusqu'à atteindre la concentration optimale pour chacun d'eux et les résultats de la cinétique de ces concentrations sur l'entartrage sont comparés. Les deux inhibiteurs agissent de la même façon sur l'entartrage mais en terme de quantité l'inhibiteur vert demande de très grandes concentrations par rapport à l'inhibiteur chimique. Et enfin une étude cinétique a été menée sur l'effet de l'inhibiteur chimique sur des eaux CCP à 70°f et aux températures déjà citées.

Mots clés : Entartrage, carbonate de calcium, inhibiteur d'entartrage, MEDPHOS CH25, HERNIARIA HIRSUTA, LCGE, PVC

Abstract

The formation of scale mainly composed of calcium carbonate is an annoying phenomenon in water pipes, whether metallic or non-metallic, and causes serious damages. Inhibition of scaling has become a requirement in some areas such as industry or irrigation. In this work, the efficacy of a chemical inhibitor MEDPHOS CH25 was compared to that of a green inhibitor made from an extract of a plant called HERNIARIA HIRSUTA. The kinetic study was followed by the LCGE method on a PVC substrate. This study was first carried out on CCP waters at 30 and 50°f and at temperatures of 30 and 40°C, then inhibitors were added to these waters until the optimum concentration for each of them was reached and the results of the kinetics of these concentrations on scaling are compared. The two inhibitors act in the same way on scaling but in term of quantity the green inhibitor requires very high concentrations compared to the chemical inhibitor. And finally a kinetic study was carried out on the effect of the chemical inhibitor on CCP waters at 70°f and at the temperatures already mentioned.

Key words : Scaling, calcium carbonate, scale inhibitor, MEDPHOS CH25, HERNIARIA HIRSUTA, LCGE, PVC