

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire LECVE

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

**KHERFALLAH Chahinez & ZIANI Sara**

*Thème*

**Mise en point de la technique PCR pour étudier la cinétique de  
précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition**

Soutenue le 02/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr SELLAMI FERHAT	M.C.B	Université de Bejaia	Président
Mme ALIOUANE NABILA	Professeur	Université de Bejaia	Examinatrice
Mr KETRANE RACHID	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant
Mme KHERFELLAH SORAYA	Gérante de laboratoire SNC PREVOLAB	Université de Bejaia	Invitée

Année Universitaire : 2023/2024

## **Remerciements**

*Avant tout nous remercions Dieu « ALLAH » le tout puissant de nous avoir accordé la force, le courage et la patience pour terminer ce travail,*

*Un grand merci à notre encadreur Monsieur KETRANE Rachid pour sa gentillesse, sa patience, son écoute, le fait qu'il soit toujours ouvert à toutes suggestions lors des discussions et à ses conseils, ce qui nous a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions.*

*Nous remercions chaleureusement Madame KHERFELLAH Soraya qui a accepté de nous accueillir dans laboratoire SNC PREVOLAB et pour sa disponibilité et son professionnalisme qui nous ont permis d'aller de l'avant et d'avancer dans notre travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur SELLAMI Ferhat d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Madame ALIOUANE Nabila d'avoir acceptée d'examiner notre travail.*

*Un très grand merci, à l'ensemble du personnel du Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'université de Bejaia*

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

A mon père

A ma mère

A ma sœur et mes frères

A la mémoire de mon grand père

A toute ma famille et mes amis

K.Chahinez

A mon père

A ma mère

A mon frère et mes sœurs

A toute ma famille et mes amis

Z.Sara

# Liste des abréviations

---

## Liste des abréviations

- CA** : Chronoampérométrie.
- CCP** : Eau calcocarbonique pure.
- CEG**: Chronoélectrogravimétrie.
- CHF** : Capacité pseudo haute fréquence.
- EDTA** : Acide éthylène diaminetétracétique
- EMN** : Eaux minérales naturelles.
- f<sub>0</sub>** : Fréquence de résonance en (Hz).
- H** : Coefficient d'Henry.
- Ke** : Constante d'ionisation de l'eau.
- K<sub>s</sub>** : Constante de solubilité.
- K's** : Produit de solubilité
- K1** : Constante d'équilibre de la 1ère dissociation.
- K2** : Constante d'équilibre de la 2ème dissociation.
- LCGE** : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement.
- M** : Masse molaire (g/mol).
- MDT** : Matières dissoutes totales (mg/L).
- MEB** : microscopie électronique à balayage.
- NET** : Noir d'ériochrome.
- NUT** : Néphélométric Turbidity Unit
- OMS** : Organisation nationale de la santé.
- P<sub>CO2</sub>** : Pression de CO<sub>2</sub> (atm).
- PCR** : Précipitation contrôlée rapide.
- pH** : Potentiel hydrogène.
- pH<sub>i</sub>** : Potentiel hydrogène initial.
- pH<sub>c</sub>** : Potentiel hydrogène critique.
- pH<sub>f</sub>** : Potentiel hydrogène final.
- ppm** : Partie par million.
- PTFE** : Polytétrafluoroéthylène.
- PVC** : Polychlorure de vinyle.
- RHF** : Résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charge en ( $k\Omega.cm^2$ ).

## Liste des abréviations

---

**SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

**T** : Température (°C).

**TA** : Titre alcalimétrique en (°f).

**TAC** : Titre alcalimétrique complet en (°f).

**TCa** : Titre calcique en (°f).

**t<sub>i</sub>** : Temps initial (minute).

**t<sub>g</sub>** : Temps de germination (minute).

**TH** : Titre hydrométrique (°f).

**°f** : Degré français.

**Ω** : Coefficient de sursaturation.

# Liste des figures

---

## Liste des figures

**Figure I.1:** Le cycle de l'eau.

**Figure I.2 :** Imagerie MEB de la calcite.

**Figure I.3 :** Imagerie MEB de l'aragonite.

**Figure I.4 :** Imagerie MEB de vaterite en forme rose de sable.

**Figure I.5 :** Schéma des réactions d'équilibre calco-carbonique.

**Figure I.6 :** Solubilité de carbonate de calcium en fonction de pH.

**Figure I.7:** Répartition du CO<sub>2</sub> dans l'eau.

**Figure I.8 :** Formation du tartre sur les différentes surfaces.

**Figure I.9 :** Formation de tartre.

**Figure I.10 :** Montage du test « Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins».

**Figure I.11 :** Dispositif expérimental de l'essai d'entartrage sur polymère.

**Figure I.12 :** Dispositif expérimental de la méthode de précipitation contrôlée rapide.

**Figure I.13 :** Courbe de résistivité et de pH en fonction du temps, pour une eau synthétique en absence d'inhibiteur, 30 °C, concentration initiale [Ca<sup>2+</sup>] = 100 mg/L

**Figure I.14 :** Principe d'adoucissement.

**Figure II.1 :** Photo du dispositif expérimental de la technique PCR.

**Figure II.2 :** Schéma représentatif de cellule de travail.

**Figure II.3 :** Préparation d'eau CCP.

**Figure II.4 :** Dosage de la dureté totale.

**Figure II.5 :** Dosage de calcium Ca<sup>2+</sup>.

**Figure II.6 :** Présence et l'absence de TA.

**Figure II.7 :** Dosage de TAC et TA.

**Figure II.8 :** Inhibiteur chimique TD-ASCAL.

**Figure III.1:** Evolution du pH d'une eau CCP à 35°f et 35°C.

**Figure III.2 :** Evolution de la résistivité d'une eau CCP à 35°f et 35°C.

**Figure III.3 :** Evolution du pH des eaux CCP à 35°C et différentes duretés.

**Figure III.4 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 35°C et différentes duretés.

**Figure III.5 :** Evolution du pH des eaux CCP à 45°C et différentes duretés.

**Figure III.6 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 45°C et différentes duretés.

## Liste des figures

---

**Figure III.7 :** Evolution du pH des eaux CCP à 55°C et différentes duretés.

**Figure III.8 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 55°C et différentes duretés.

**Figure III.9 :** Evolution du pH des eaux CCP à 35°f et à différentes températures.

**Figure III.10 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 35°f et différentes températures.

**Figure III.11 :** Evolution du pH des eaux CCP à 45°f et à différentes températures.

**Figure III.12 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 45°f et différentes températures.

**Figure III.13 :** Evolution du pH des eaux CCP à 55°f et à différentes températures.

**Figure III.14:** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 55°f et différentes températures.

**Figure III.15 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.16:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.17:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.18:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.19:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.20:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.21 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.22:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.23:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.24:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.25:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.26:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.27:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

## Liste des figures

---

**Figure III.28:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.29:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.30:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.31:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

**Figure III.32:** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux

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

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

**Tableau I.3 :** Classification des éléments rencontrés dans l'eau.

**Tableau I.4 :** Classification des eaux d'après leur conductivité.

**Tableau I.5 :** Qualité des eaux selon leurs degrés de dureté.

**Tableau I.6 :** Normes algériennes du ministère des ressources en eau.

**Tableau I.7 :** Solubilité dans l'eau des différentes variétés de carbonate de calcium.

**Tableau I.8 :** Coefficient d'Henry, pressions partielles et concentration de CO<sub>2</sub> dissous (dans une eau en équilibre avec l'atmosphère) à différentes températures.

**Tableau III.1 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps initial.

**Tableau III.2 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps critique.

**Tableau III.3 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps final.

**Tableau III.4 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de la PCR.

**Tableau III.5 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de pH critique.

**Tableau III.6 :** Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour [35°f, 35°C][45°f, 45°C][55°f, 55°C].

**Tableau III.7 :** Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode de PCR.

**Tableau III.8 :** Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode de pH critique.

# **Sommaire**

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les eau.....	3
I.1.1. Eaux en Algérie.....	3
I.1.2. Cycle de l'eau.....	3
I.1.3. Types d'eaux.....	4
I.1.3.1. Eaux naturelles.....	4
I.1.3.2. Eaux de consommation.....	5
I.1.3.3. Eaux industrielles.....	6
I.1.4. Composition des eaux naturelles.....	7
I.1.4.1. Eléments minéraux.....	7
I.1.4.2. Impuretés.....	7
I.1.4.3. Gaz dissous dans l'eau.....	8
I.1.5. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux.....	9
I.1.5.1. Propriétés physico-chimiques.....	9
I.1.5.2. Paramètres organoleptiques.....	11
I.1.5.3. Paramètres microbiologiques.....	12
I.1.6. Eaux potables.....	12
I.1.6.1. Normes de potabilité.....	12
I.2. Tartre.....	14
I.2.1. Carbonate de calcium.....	14
I.2.2. Systèmes cristallins.....	14
I.2.2.1. Calcite.....	14
I.2.2.2. Aragonite.....	14
I.2.2.3. Vatérite.....	15

## Sommaire

---

I.2.3. Solubilité dans l'eau.....	15
I.2.4. Equilibres chimiques.....	16
I.2.4.1. Les équilibres carboniques.....	17
I.2.4.2. Système calcocarbonique.....	18
1.2.4.2.1. Description de système calcocarbonique.....	18
1.2.4.2.2. Interface gaz / liquide.....	19
1.2.4.2.3. Interface liquide.....	19
1.2.4.2.4. Interface solide/liquide.....	20
1.2.4.2.5. Equilibre calcocarbonique.....	20
1.2.4.2.6. Facteurs influençant l'équilibre calcocarbonique.....	21
1.2.4.2.7. Rupture de l'équilibre calcocarbonique.....	22
I.2.5. Cristallisation du carbonate de calcium.....	23
I.3. Phénomène d'entartrage.....	24
I.3.1 Définition de l'entartrage.....	24
I.3.2. Causes d'entartrage.....	25
I.3.2.1. Facteurs d'ordre thermodynamique.....	25
I.3.2.2. Facteurs d'ordre cinétique.....	25
I.3.3. Conséquences de l'entartrage.....	25
I.3.3.1. Hydraulique.....	26
I.3.3.2. Bactériologique.....	26
I.3.3.3. Technologique.....	26
I.3.3.4. Mécanique.....	27
I.3.3.5. Energétique et thermique.....	27
I.3.3.6. Economique.....	27
I.3.4. Facteurs influençant l'entartrage.....	27
I.3.4.1. Dureté de l'eau.....	27
I.3.4.2. Température de l'eau.....	28

## Sommaire

---

I.3.4.3. Influence de pH.....	28
I.3.4.4. Présence des éléments minéraux dans l'eau.....	28
I.3.4.5. Influence de la nature du matériau.....	29
I.3.5. Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant.....	29
I.3.5.1. Méthodes électrochimiques.....	30
I.3.5.1.1. Voltampérométrie.....	30
I.3.5.1.2. Chronoampérométrie (CA).....	30
I.3.5.1.3. Chronoélectrogravimétrie(CEG).....	31
I.3.5.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	31
I.3.5.2. Méthode thermique.....	32
I.3.5.3. Méthode chimique.....	33
I.3.5.3.1. Méthode du pH critique.....	33
I.3.5.3.2. Méthode de dégazage contrôlé LCGE.....	33
I.3.5.3.3. Méthode à évaporation.....	33
I.3.5.3.4. Méthode de la double décomposition.....	34
I.3.5.3.5. Méthode d'entartrage sur polymère.....	34
I.3.5.3.6. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR).....	35
I.4. Traitements antitartre.....	37
I.4.1. Traitements chimiques.....	37
I.4.1.1. Décarbonatation.....	38
I.4.1.2. Vaccination acide.....	38
I.4.1.3. Sequestration.....	39
I.4.1.4. Adoucissement.....	39
I.4.2. Traitements physiques.....	40
I.4.2.1. Traitement électrolytiques.....	40
I.4.2.2. Traitement électromagnétiques.....	40
I.4.2.3. Traitement ultrasoniques.....	40

I.4.3. Effet tartrifuge.....	41
I.4.4. Classification des différentes familles de tartrifuges.....	41
I.4.4.1. Phosphates inorganiques .....	42
I.4.4.2. Polycarboxylates(PCA).....	42
I.4.4.3. Polyphosphonates ou phosphonates organiques.....	43
I.4.4.4. Inhibiteurs verts .....	43
I.4.5. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs.....	44
<b>Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale</b>	
II.1. Introduction.....	45
II.2. Description du dispositif expérimental.....	45
II.2.1. Cellule de travail.....	45
II.2.2. pH-mètre avec sonde de température.....	46
II.2.3. Conductimètre.....	46
II.2.4. Système de chauffage avec agitation.....	47
II.2.5. Pipette.....	47
II.3. Produits chimiques utilisés.....	47
II.3.1. Préparation de solution calco-carboniquement pure (CCP).....	47
II.3.2. Solution de l'EDTA à 0,02M.....	48
II.3.3. Indicateur coloré (Net).....	48
II.3.4. Solution tampon d'ammoniaque de pH=10.....	48
II.3.5. Solution d'acide chlorhydrique HCl à 1 M.....	48
II.3.6. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 2N.....	48
II.3.7. Solution d'acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,02N.....	48
II.4. Etude cinétique d'entartrage.....	48
II.4.1. Conditions opératoire.....	48
II.4.2. Méthode de dosage.....	49
II.4.2.1. Dosage de la dureté totale TH .....	49

## Sommaire

---

II.4.2.2. Dosage de calcium $\text{Ca}^{2+}$ .....	49
II.4.2.3. Dosage de titre alcalimétrique TA.....	50
II.4.2.4. Dosage de titre alcalimétrique complet TAC.....	51
II.4.3. Déroulement d'un essai.....	51
II.5. Etude inhibition d'entartrage.....	52
II.5.1. Propriétés physiques et chimiques.....	52
II.5.2. Stabilité et réactivité.....	52
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Introduction.....	54
III.2. Etude cinétique de précipitation du carbonate de calcium.....	54
III.2.1. Effet de la dureté de l'eau.....	54
III.2.2. Effet de la température.....	60
III.2.3. Etude comparative avec la méthode Ph critique.....	66
III.2.4. Evaluation des masses déposées du tartre.....	67
III.3. Inhibition du phénomène d'entartrage.....	68
III.3.1. Evolution de pH et de la résistivité d'une eau CCP en fonction de temps en présence d'inhibiteur TD-ASCAL.....	68
III.3.2. Effet de la température sur l'efficacité de TD-ASCAL ajoutés pour une eau CCP.....	68
III.3.3. Etude comparative avec la méthode de pH critique.....	79
<b>Conclusion</b> .....	80
Références bibliographiques .....	82

# **Introduction**

## Introduction

L'eau est de toutes les manières la plus importantes pour l'existence de l'homme elle est indispensable pour la survie et le développement de la société moderne (**A.KETTAB, 1992**).

L'Algérie a investi des milliards de dollars dans la construction de barrages, l'installation de stations de traitement d'eau potable et de dessalement d'eau de mer. L'objectif initial était de couvrir les besoins quantitatifs des populations (**A.KHADRAOUI, 2006**).

L'eau dure crée des dépôts de tartre qui se fixent sur les parois internes des équipements industriels ou domestiques, ce qui entraîne des problèmes techniques sérieux et un impact économique considérable. La formation de tartre entraîne le colmatage des canalisations, ce qui diminue l'efficacité du transfert de chaleur, entraînant parfois l'arrêt d'une installation industrielle dans les situations les plus graves. Les dépôts de tartre ont des conséquences économiques telles que l'augmentation des dépenses d'énergie et de maintenance, ainsi que les arrêts d'usines. Le carbonate de calcium est le principal composant du tartre, qui se présente sous trois formes cristallines : calcite (rhomboédrique), aragonite (orthorhombique) et vaterite (hexagonale) (**R.KETRANE et al, 2009**).

Le phénomène d'entartrage constitue un problème majeur et considéré souvent comme une triste fatalité. Pour l'éviter, il faut essayer de retarder la germination hétérogène au dépend de la germination homogène, d'orienter les dépôts vers des variétés cristallographiques instables, ou de diminuer la vitesse de croissance des cristaux (**G J.LIMPERT & J L.RABER, 1985**).

Ce phénomène est suffisamment lent pour que son étude expérimentale soit menée dans des conditions naturelles de formation. Pour cela, plusieurs techniques d'entartrage accéléré en laboratoire ont été proposées. Ces techniques peuvent être classées en trois grandes familles : les méthodes électrochimiques, thermiques et chimiques, dans cette dernière, nous nous intéressons à la méthode de la précipitation contrôlée rapide (PCR) développée par J.LEDION en 1997 (**R.KETRANE, 2010**).

Plusieurs méthodes de prévention ont été recherchées, parmi ces méthodes on trouve l'ajout d'inhibiteurs. Un inhibiteur de tartre est une substance chimique capable de retarder

## Introduction générale

---

ou de diminuer la formation des cristaux de carbonate de calcium, et est couramment employée dans divers secteurs. La méthode la plus efficace pour gérer la cristallisation est d'ajouter des inhibiteurs chimiques dans les eaux entartrantes (**S.BENSLIMANE, 2017**).

Dans ce travail nous nous intéressons à l'étude cinétique et l'influence de la dureté de l'eau, la température et la nature de substrat qui est le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sur la précipitation de carbonate de calcium par voie chimique en utilisant la méthode de la PCR. L'étude de l'inhibition du phénomène d'entartrage est également menée en testant un inhibiteur chimique à base de phosphonates TD-ASCAL.

Ce travail est divisé en trois chapitres après l'introduction. Le premier chapitre est dédié à des notions fondamentales et essentielles sur l'eau, le tartre, le phénomène d'entartrage et les traitements antitartre. Le second traite la technique expérimentale utilisée et la description du montage réalisé afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode de précipitation contrôlée rapide PCR, ainsi que les conditions opératoires. Le dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions, on termine avec une conclusion.

# **Chapitre I :**

# **Synthèse bibliographique**

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

### I.1. Généralités sur les eaux

#### I.1.1. Eaux en Algérie

Tous les êtres vivants ont besoin de l'eau, une source précieuse. C'est l'une des bénédictions les plus importantes d'Allah pour l'humanité. Elle est à l'origine de la vie sur terre, et sans elle, la vie ne continue pas.

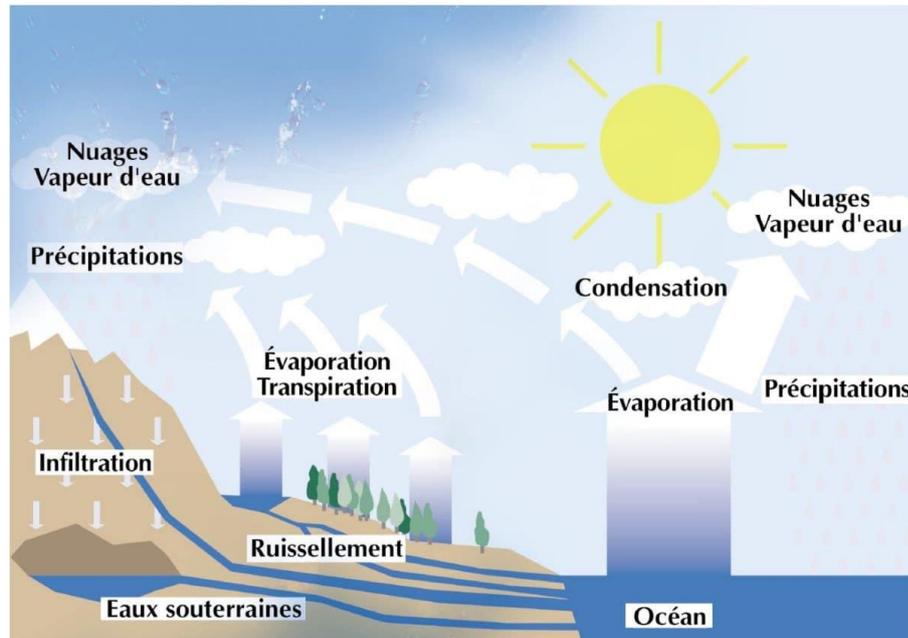
Sur un volume de 100 milliards de mètres cubes précipitant en année moyenne sur l'Algérie, seuls 15% ruissellent ou alimentent les nappes; les 85% restant retournent à l'atmosphère par évaporation. Les potentialités en eau du pays sont évaluées à 19,2 milliards de m<sup>3</sup> dont 12,4 milliards d'eaux superficielles et 1,8 milliards d'eaux souterraines au nord et 5 milliards d'eaux souterraines fossiles au Sahara.

Les écoulements superficiels se répartissent ainsi (A.KHADRAOUI, 2006) :

- 11,1 milliards de m<sup>3</sup> pour les bassins côtiers ;
- 0,7 milliards de m<sup>3</sup> pour les bassins des hautes plaines ;
- 0,6 milliards de m<sup>3</sup> pour les bassins sahariens.

#### I.1.2. Cycle de l'eau

La notion de « cycle de l'eau » présentée dans la figure I.1 évoque la permanence des échanges entre l'eau du sol et l'eau atmosphérique, par le jeu combiné de l'évaporation et de précipitation. Ces échanges s'effectuent à l'échelle de la planète toute entière et imposent un équilibre entre les précipitations et l'évaporation, sans lequel le système ne serait pas stable : les pluies sont moins importantes que l'évaporation à la surface des océans et le déficit est compensé par les apports d'eau des fleuves, mais aussi directement par l'eau des nappes. Logiquement, le contraire se produit à la surface des continents où la pluie est plus abondante que l'évaporation (C.COSANDEY, 2003).



**Figure I.1 :** Le cycle de l'eau (Le C.I. eau)

### I.1.3. Types d'eaux

Nous distinguons plusieurs sources d'eau à l'échelle du globe terrestre, notamment :

#### I.1.3.1. Eaux naturelles

Les eaux souterraines (filtration, eaux souterraines), les eaux de surface stagnantes (lacs, barrages) ou les eaux courantes (rivières, rivières) et l'eau de mer constituent les ressources naturelles en eau disponibles. L'homme dépend principalement des ressources en eau douce (eaux souterraines et eaux de surface) pour répondre à ses besoins, en particulier pour la production d'eau potable. Cependant, l'eau de mer est difficile à obtenir, ce qui entraîne des coûts de production élevés (DEGRÉMONT, 1989).

- **Eaux souterraines**

Les eaux souterraines comprennent les eaux de source, les eaux minérales naturelles et les eaux thermales. Elle est exclusivement souterraine, soit à partir d'une source (source naturelle des eaux souterraines) soit par forage (généralement un puits vertical pour atteindre et pomper la roche aquifère souterraine).

Ce sont des eaux avec plus de minéraux. La nature des roches qui se croisent, la solubilité des sels minéraux, le temps de contact de l'eau avec les minéraux et l'apport d'eau plus ou moins important déterminent la minéralisation. On peut observer des formes souterraines peu profondes et profondes provenant de ces eaux souterraines. Les humains ont besoin de

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

respirer, de boire et de manger, et les réserves d'eau souterraines et superficielles sont surveillés pour leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et bactériologiques (**DEGRÉMONT, 1989**).

- **Eaux de surface**

Toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents (rivières, lacs, étangs, barrages, etc.) sont incluses dans ce type d'eau. La composition chimique des eaux de surface varie en fonction de la nature de la surface qu'elles traversent dans les cours d'eau. En raison des déchets qui y pénètrent et de la grande surface de contact avec le milieu extérieur, la vie microbienne se développe généralement dans ces eaux. Sans traitement, ces eaux sont rarement potables (**DEGRÉMONT, 1989**).

- **Eaux de mer et des océans**

Une source d'eau brute, l'eau de mer, est utilisée uniquement lorsque l'eau douce n'est pas disponible. Ces eaux sont également appelées eaux saumâtres en raison de leur forte salinité (entre 33 000 et 37 000 mg.L<sup>-1</sup>). Cela rend difficile l'utilisation de cette eau, en particulier ses coûts élevés de traitement. (**R.DESJARDINS, 1990**).

### **I.1.3.2.Eaux de consommation**

Les principaux types d'eau domestique sont l'eau fournie par le réseau de distribution et l'eau en bouteille.

- **Eau du robinet**

L'eau du robinet est une eau potable qui est produite à partir de l'eau captée dans une nappe souterraine (puits, forages, sources) ou dans une ressource superficielle (rivières, lacs, barrages, ruisseaux).

Elle est livrée directement au client. L'ajout de chlore rend l'eau potable en fonction de la qualité de l'eau prélevée après divers traitements. L'eau du robinet est très régulée et soumise à de nombreux contrôles sanitaires. Par conséquent, sa consommation est sécurisée (**ARSA, 2015**).

- **Eaux embouteillées**

Il existe une très grande diversité de qualités d'eaux qui sont commercialisées en bouteille. Cependant, sur le plan réglementaire, il n'en existe que deux catégories (**B.CHOCAT et al, 2015**).

➤ Les eaux de source font partie de cette catégorie.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Les eaux minérales naturelles (EMN) : Il s'agit d'eau de source présentant une efficacité thérapeutique reconnue par l'Académie Nationale de Médecine (France).

### I.1.3.3.Eaux industrielles

La qualité et la quantité des eaux utilisées dans l'industrie sont très variables, elles dépendent du type de l'entreprise productrice et de sa taille (R. SALGHI, 2012).

**Tableau I.1** : Principales utilisations industrielles de l'eau et sources d'eau possibles (R. SALGHI, 2012)

L'eau industrielle	Utilisation	Source d'eau acceptable (souvent après un traitement adéquat)
Eau de fabrication noble	- Agroalimentaire - Pharmacie -Papiers blancs - Textiles - Teintureries - Chimie	- Eau potable - Eaux de forage -Eaux de surface peu polluée
Eau déminéralisée	Pharmacie - Chaudières - Préparation des bains divers - Eau ultra pure - Dessalement par osmose inverse	- Eaux de forage - Eaux de surface peu polluées
Eau de refroidissement en circuit ouvert	-Réfrigération atmosphérique	- Eaux de surface pauvre en Cl <sup>-</sup> -Effluent après traitement tertiaire
Eau de lavage de gaz	-Lavage gaz métallurgique et incinération	- Eaux de surface tamisées et prédécantée

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

## I.1.4. Composition des eaux naturelles

### I.1.4.1. Eléments minéraux

Elles contiennent plusieurs éléments chimiques, anions et cations qui sont décrits sur le tableau suivant :

**Tableau I.2** : Les principaux éléments présents dans l'eau (**DEGRÉMONT, 1989**).

Cations	Anions
Calcium $\text{Ca}^{2+}$	Sulfates $\text{SO}_4^-$
Magnésium $\text{Mg}^{2+}$	Nitrates $\text{NO}_3^-$
Sodium $\text{Na}^+$	Nitrites $\text{NO}_2^-$
Potassium $\text{K}^+$	Chlorures $\text{Cl}^-$
Ammonium $\text{NH}_4^+$	Carbonate $\text{CO}_3^-$

Les ions ci-dessus sont bénéfiques ou neutres. Leur concentration varie entre quelques mg/L et quelques centaines de mg/L. Seuls les deux derniers ne devraient pas être présents à forte concentration. C'est surtout le cas du fluorure. Le nitrate est inoffensif pour l'homme adulte, mais peut créer de graves problèmes chez le nourrisson (**DEGRÉMONT, 1989**).

### I.1.4.2. Impuretés

Tout corps qui n'est pas  $\text{H}_2\text{O}$  dans un milieu aquatique est un produit de contamination ou d'impuretés. Un élément de contamination est considéré comme agent de pollution lorsque sa concentration atteint un niveau dangereux pour la vie aquatique ou la santé publique, dans le cas où l'eau est destinée à être bue (**F.KEMNER et al, 1984**). Les éléments présents peuvent se présenter à des dimensions très variables et avoir un caractère minéral ou organique parfois toxique, soit à l'état solide, liquide ou vapeur.

Ces éléments rencontrés dans l'eau sont présentés dans le tableau suivant :

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

**Tableau. I.3 :** Classification des éléments rencontrés dans l'eau (C.YAHIAOUI, 2019).

État ou forme des éléments dans l'eau	Nature des éléments
Matières en suspension	Matières en suspension (Sables, argiles, boues diverses). Roches en débris, matières organiques, minérale et végétales. Débris divers insolubles.
Matières en émulsion	Matière organiques colloïdales. Huiles minérales, goudrons, suies, pétrole, argiles colloïdales.
Matières organiques solubilisées	Tourbes, déchets végétaux, matières azotées. Produit de synthèse organique soluble, etc.
Sels minéraux	Carbonates Bicarbonates Sulfates Chlorures Nitrates, etc. } de Calcium Magnésium Sodium Potassium Ammonium, etc.
Gaz	parmi les principaux : oxygène, azote, gaz carbonique, ammoniac.
Organismes vivants d'origine végétale, animale, bactérienne et virale	Plancton, algues, champignons, vers, larves d'insectes, autres larves, bactéries, amibes, virus, etc.

### I.1.4.3. Gaz dissous dans l'eau

Les principaux gaz rencontrés dans l'eau sont :

- L'azote  $N_2$  ;
- L'oxygène  $O_2$  ;
- Le gaz carbonique  $CO_2$ .

Ils sont présents dans l'eau sous deux formes :

- Libre en tant que gaz dans l'eau ;
- Dissoute.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Dans ce dernier cas, leur solubilité va être en fonction de la température et de la pression du milieu. La solubilité augmente avec la pression et diminue avec la température. (H. BENMOUSSA, 2018).

### I.1.5. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux

#### I.1.5.1. Propriétés physico-chimiques

- **Température**

La connaissance précise de la température de l'eau est cruciale. Cela a un impact significatif sur la solubilité des gaz, la dissociation des sels et la mesure du pH, ainsi que sur la compréhension de l'origine de l'eau et des mélanges potentiels. Cette mesure est également très bénéfique pour les études limnologiques ayant pour objet l'étude biologique, physique des eaux stagnantes.

Une température élevée favorise la croissance des micro-organismes et peut accentuer le goût, l'odeur et la couleur. Cependant, une température inférieure à 10 °C retarde les réactions chimiques dans divers traitements de l'eau (J. RODIER, 1997).

- **Potentiel hydrogène pH**

Le pH, ou potentiel d'hydrogène, mesure la concentration d'ions hydrogène  $H^+$  dans une solution, traduisant ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14,7. Le pH de neutralité est également connu sous le nom de pH neutre. Dans l'eau ce facteur est d'une importance exceptionnelle, en particulier dans les procédés de traitement, il doit être mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie, car ce paramètre caractérise de nombreux équilibres physico-chimiques, y compris l'origine de l'eau. (FNS, 2013).

- **Salinité**

La salinité est définie comme la somme des cations et des anions présents dans le sol, exprimée en mg/L, 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

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

couramment, par la conductivité électrique. La conductivité électrique est exprimée en millisiemens/centimètre (mS/cm) (**R. ISABELLE, 2004**).

- **La conductivité**

La conductivité électrique varie en fonction de la température, elle est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Elle permet d'avoir une idée concise de la salinité de l'eau. Une conductivité élevée traduit soit des pH peu ordinaire, soit une salinité élevée.

**Tableau I.4** : Classification des eaux d'après leur conductivité (**J. RODIER, 1997**).

Classe	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	Qualité des eaux
1	50 à 400	Qualité excellente
2	400 à 750	Bonne qualité
3	750 à 1500	Qualité médiocre mais eau Utilisable
4	>1500	Minéralisation excessive

- **Alcalinité**

L'alcalinité de l'eau est principalement due à la présence d'ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  et d'ions hydrogénocarbonates, également appelés ions bicarbonates, de formule  $\text{HCO}_3^-$ .

Un acide fort est utilisé pour mesurer l'alcalinité d'une eau. Le Titre Alcalimétrique TA et le Titre Alcalimétrique Complet TAC sont généralement exprimés en °f (**P.SAVARY, 2009**).

- Le Titre Alcalimétrique TA est le volume (exprimé en mL) d'acide fort nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénophtaléine.

- Le TA d'une eau mesure, essentiellement, la concentration en ions carbonates. Si celle-ci est très faible, le TA est nul, tel que :

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

- Le Titre Alcalimétrique Complet TAC est le volume (exprimé en mL) d'acide fort nécessaire pour doser 100mL d'eau en présence de méthyle-orange.

- Le TAC d'une eau mesure, essentiellement, la concentration en ions hydrogénocarbonates, tel que :

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

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

- **Titre hydrotimétrique (TH)**

La dureté d'une eau, également connue sous le nom de titre hydrotimétrique, est la somme des concentrations en cation métalliques, à l'exception des ions hydrogène et des métaux alcalins.

La somme des concentrations d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans l'eau est appelée dureté totale.

La teneur en hydrogénocarbonate et en carbonate de calcium et de magnésium détermine la dureté carbonatée. Elle est égale au TAC si le TH est supérieur au TAC et au TH si le TAC est supérieur au TH

La dureté s'exprime en milligrammes par litre de carbonate de calcium ou calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ), mais parfois en degrés hydrotimétriques français (°f). Un degré français équivaut à 10 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ . La dureté de l'eau est aussi appelée TH doit idéalement être comprise entre 10 et 20°f. Le tableau (Tableau I.5) permet d'évaluer l'eau selon son degré de dureté (F.SOUIAD, 2022).

**Tableau I.5 : Qualité des eaux selon leurs degrés de dureté (F.SOUIAD, 2022).**

Dureté (°f)	Dureté (mg/L de $\text{CaCO}_3$ )	Qualité de l'eau
0 – 7	0 – 70	Très douce
7 – 15	71 – 150	Douce
15 – 25	151 – 250	Moyennement douce
25– 35	251 – 350	Dure
> 35	> 350	Très dure

- **Turbidité**

C'est le premier paramètre que le consommateur perçoit. La turbidité est la diminution de la transparence de l'eau en raison de la présence de matières non dissoutes, telles que des débris organiques, des argiles et des organismes microscopiques. La turbidité élevée de l'eau indique que le fer, l'aluminium ou le manganèse sont précipités dans le réseau en raison de l'oxydation, et elle favorise également la fixation et la multiplication des micro-organismes, ce qui suggère que sa qualité bactériologique est suspecte (J. RODIER, 1997).

### I.1.5.2. Paramètres organoleptiques

- **Couleur**

La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration. Les couleurs réelles et apparentes sont approximativement identiques dans l'eau claire et les eaux de faible turbidité (**J. RODIER, 1997**).

- **Goût et odeur**

Le goût peut être défini comme l'ensemble des sensations gustatives, olfactives et chimiques communes perçues dans la bouche lors de la consommation d'une boisson.

Toute odeur indique la présence de pollution ou de matières organiques en décomposition.

L'odeur est défini comme :

- 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 (**J. RODIER, 1997**).

### I.1.5.3. Paramètres microbiologiques

La qualité microbiologique des eaux présente un facteur important qui doit être vérifiée lors de l'étude de la potabilité de l'eau selon les germes suivants (**R.DESJARDINS, 1990**) :

- Les germes totaux ;
- Coliformes totaux ;
- Les coliformes fécaux ou coliformes thermo-tolérants ;
- Les streptocoques fécaux ;
- Clostridium sulfito-réducteurs.

### I.1.6.Eaux potables

Une eau potable est une eau douce chimiquement et biologiquement saine, conforme pour un usage lié à la consommation humaine pour éviter toute maladie. Les normes appliquées à une telle eau ne devraient pas être inférieures à celles proposées dans la dernière édition de "Normes internationales pour l'eau potable" publiée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS). L'eau du robinet est très utilisée par les ménages car son niveau de potabilité est élevé. L'eau potable est une eau non salée, une eau douce suffisamment sûre et saine

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

pour être consommée par les humains ou utilisée avec un faible risque de préjudice immédiat ou à long terme (P.SAVARY, 2009).

### I.1.6.1. Normes de potabilité

Généralement, pour chaque paramètre de potabilité, sa présence et sa quantité dans l'eau sont recherchées. Un chiffre représente la norme d'un paramètre dans l'eau, qui fixe une limite supérieure à ne pas dépasser et une limite inférieure à respecter. Ce paramètre est supérieur à la concentration limite, ce qui signifie qu'il n'y a pas de conformité avec les normes établies.

Dans ses recommandations, l'OMS ne fixe pas des normes strictes, mais plutôt des valeurs guides qui peuvent être utilisées avec une certaine souplesse dans le souci constant de la protection de la santé de la population tout en permettant de porter un jugement comparatif sur la qualité de l'eau (A.KETTAB, 1992).

**Tableau I.6 :** Normes algériennes du ministère des ressources en eau (Décret exécutif n° 11-125, 2011).

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

## I.2. Tartre

### I.2.1. Carbonate de calcium

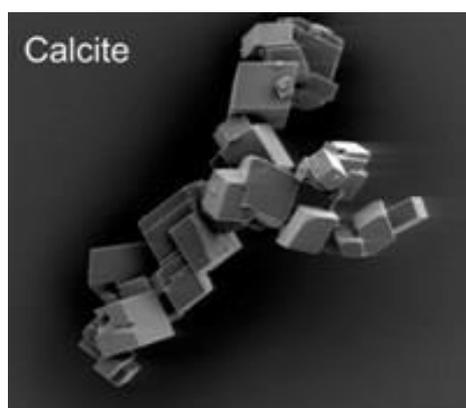
Le tartre est constitué essentiellement de carbonate de calcium par des eaux naturelles à l'intérieur des canalisations d'eau, des appareils ménagers et parfois sur les dents (**R. KETRANE, 2010**).

### I.2.2. Systèmes cristallins

En raison de l'omniprésence du carbonate de calcium dans la nature, le mécanisme de formation des formes anhydres (calcite, aragonite et vaterite) est très intéressant pour le développement des théories de la nucléation et de la croissance cristalline, plus de compréhension du cycle du carbone (**R.MENZRI, 2019**).

#### I.2.2.1. Calcite

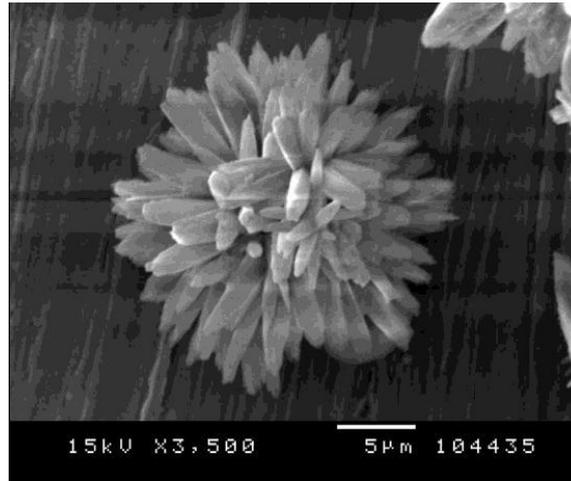
Ce polymorphe du carbonate de calcium est principalement présent sous la forme de système cristallin trigonal (figure I.2). De toutes les variétés du carbonate de calcium, c'est la forme la plus stable thermodynamiquement (**M.DROCHON, 2018**).



**Figure I.2** : Imagerie MEB de la calcite (**M.DROCHON, 2018**).

#### I.2.2.2. Aragonite

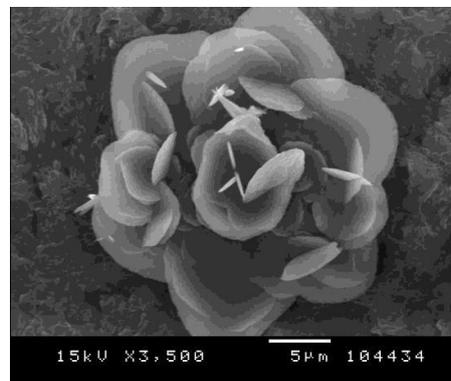
Elle se présente généralement sous forme d'aiguilles et cristallise dans le système orthorhombique pseudo-hexagonal. Elle est métastable à la température ambiante et, après précipitation, peut se transformer en calcite à des températures supérieures à 60 °C. Pour rappel, cette forme du carbonate de calcium constitue le principal composant de la perle, du corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants (**S.BENSLIMANE, 2017**).



**Figure I.3** : Imagerie MEB de l'aragonite (S.BENSLIMANE, 2017).

### I.2.2.3. Vatérite

La vatérite est le polymorphe de carbonate de calcium le plus rare à l'état naturel car le plus instable des trois. Néanmoins, il présente un intérêt particulier pour comprendre les mécanismes de germination de carbonate de calcium (possibilité de se transformer en aragonite et en calcite). Cette variété cristallographique du système hexagonale se présente généralement en lentilles et parfois en rose de sable (Figure I.4) (M.GRITLI, 2019).



**Figure I.4** : Imagerie MEB de vatérite en forme rose de sable (H.TIGHIDET, 2012).

### I.2.3. Solubilité dans l'eau

La forme cristalline stable à la température ordinaire est la calcite.

- La calcite est la moins soluble ( $pK's = 8,35$ ), elle précipite à froid
- L'aragonite est plus soluble que la calcite ( $pK's = 8,22$ ), elle précipite à chaud ( $T > 60^{\circ}C$ ).

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

- La forme vaterite est la plus instable des trois formes cristallographiques de  $\text{CaCO}_3$ , son identification est difficile. La solubilité du carbonate de calcium augmente avec la température comme le montre le tableau suivant :

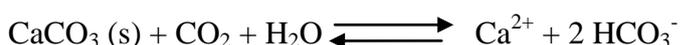
**Tableau I.7:** Solubilité dans l'eau des différentes variétés de carbonate de calcium (H. ROQUES, 1990).

Forme cristalline	Solubilité (mg/L)	
	à 25°C	à 50°C
Calcite	14,43	15,04
Aragonite	15,28	16,17

**Tableau I.8 :** Coefficient d'Henry, pressions partielles et concentration de  $\text{CO}_2$  dissous (dans une eau en équilibre avec l'atmosphère) à différentes températures (H. ROQUES, 1990).

Température (°C)	5	15	25	60
Coefficient de Henry ( $\times 10^3$ ) (bar/mg.L)	0,3640	0,7077	0,6835	1,4114
Concentration en $\text{CO}_2$ (mg/L)	0,82	0,59	0,44	0,21

Ce phénomène est lié d'après la réaction :



Au déplacement de l'équilibre calcocarbonique. On remarque que la solubilité du  $\text{CO}_2$  diminue d'un facteur 4 quand on passe de 5 à 60°C. Ce résultat explique qu'une eau au contact de l'atmosphère soit plus entartrante à chaud qu'à froid.

(H. ROQUES, 1990).

### I.2.4. Equilibres chimiques

Les eaux naturelles contiennent en solution de nombreuses espèces chimiques à des concentrations très différentes selon leurs origines. On peut les classer en deux groupes (K.LABIOD, 2010).

#### - Eléments "fondamentaux" :

Les éléments fondamentaux sont :  $\text{CO}_2$  libre,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  qui participent aux équilibres carboniques et calcocarboniques.

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

## - Eléments "caractéristiques" :

Les éléments caractéristiques sont :  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$  pour les cations et  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  et  $Cl^-$  pour les anions. Aucun de ces ions n'intervient dans les équilibres précédents si ce n'est par leur action sur la force ionique de la solution.

### I.2.4.1. Equilibres carboniques

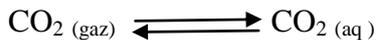
Dans une eau le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) peut exister sous trois formes dissoutes en solution aqueuse :

-dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et eau ( $H_2O$ ) formant en solution l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ).

-ions hydrogénocarbonate ou bicarbonate ( $HCO_3^-$ ).

-ions carbonate ( $CO_3^{2-}$ ).

Selon les équilibres suivants :



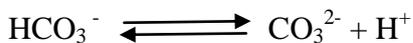
Dont la constante à la température ordinaire est

$$K = (H_2CO_3) / (CO_2) = 10^{-1.5}$$

Cette valeur indique qu'il n'existe que 3% du dioxyde de carbone sous forme de  $H_2CO_3$ , ce dernier a en solution, le comportement d'un diacide faible. En effet, on a deux équilibres acide-base :

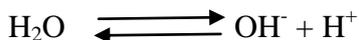


$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

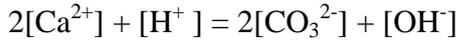
On a aussi l'ionisation de l'eau :



Dont le produit ionique de l'eau est :

$$K_i = [H^+][OH^-]$$

La relation de neutralité électrique est :



Toutes les constantes d'équilibres précédentes dépendent de la température et de la force ionique de l'eau c'est à dire de la concentration de tous les ions fondamentaux et caractéristiques existants dans l'eau (Y.BOULAHLIB, 2015).

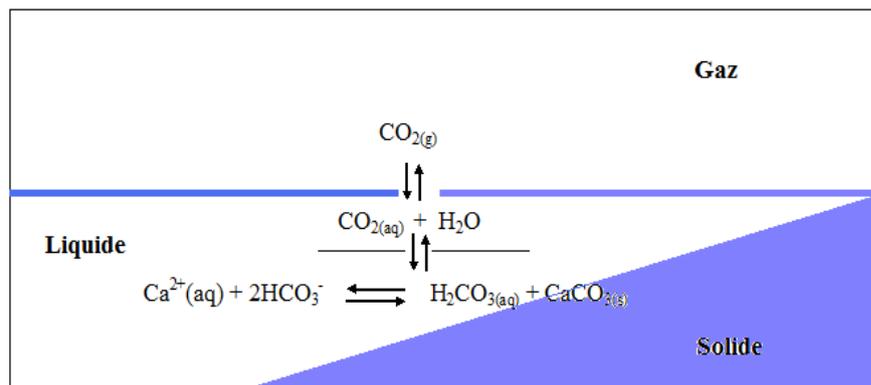
## I.2.4.2. Système calcocarbonique

### 1.2.4.2.1. Description du système calcocarbonique

Les roches calcaires sont constituées principalement de carbonate de calcium, sel peu soluble dans l'eau. Les eaux naturelles qui traversent ces roches et qui sont en contact avec le dioxyde de carbone de l'air (gaz), ont un équilibre tri-phasique (gaz-liquide-solide) qui se manifeste au sein d'un système appelé équilibre calco-carbonique représenté dans la figure I.5 (Y.BOULAHLIB, 2015).

Un système calco-carbonique est formé par l'ensemble des composés de trois phases (R.KETRANE, 2010) :

- phase gaz : le gaz carbonique  $\text{CO}_2$ .
- phase liquide : les espèces d'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ).
- phase solide : les minéraux carbonatés des roches calcaires ( $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).



**Figure I.5** : Schéma des réactions d'équilibre calcocarbonique (R.KETRANE, 2010).

## 1.2.4.2.2. Interface gaz / liquide

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de CO<sub>2</sub> qui sera décrit par la loi d'Henry suivant cette relation d'équilibre.

$$P_{\text{CO}_2} = H \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3)$$

Avec :

H : constante d'Henry,

P<sub>CO<sub>2</sub></sub> : pression de CO<sub>2</sub>,

(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) : activité de CO<sub>2</sub> libre.

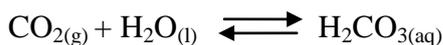
Pour les eaux naturelles, les quatre pressions partielles de CO<sub>2</sub> varient de 3.10<sup>-4</sup> atm (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosphérique), valeur avec laquelle se trouve en équilibre toutes les eaux de surface, à des valeurs plus élevées correspondent à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> d'eau profonde et à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine (P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=10<sup>-1</sup> atm) (M.TLILI, 2002).

## 1.2.4.2.3. Interface liquide

Les réajustements ioniques en phase liquide sont effectués à la deuxième étape. Les ions de la cinétique chimique peuvent être utilisés pour exprimer sa vitesse d'évolution en phase homogène. C'est la méthode la plus rapide, elle ne peut pas être considérée comme une étape cinétiquement limitante car son temps de réponse est inférieur à la seconde.

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

- la dissolution et l'hydratation du CO<sub>2</sub>



- La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu



L'application de la loi d'action de masse à ces deux réactions d'ionisation permet alors d'introduire les relations suivantes (N.CHERCHARI & W.CHIKBOUNI, 2005) :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Avec K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont respectivement les constantes de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> dissociation de l'acide carboxylique.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Ces ionisations libèrent des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et des ions  $\text{OH}^-$  dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau. Les variables introduites sont  $(\text{H}_3\text{O}^+)$  et  $(\text{OH}^-)$ .

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-)$$

$K_e$  : la constante d'ionisation de l'eau.

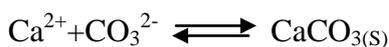
### 1.2.4.2.4. Interface solide/liquide

Les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble qui peut se former en combinant entre eux les anions et les cations présents. A priori, le carbonate de calcium est le moins soluble parmi les sels carbonatés, il déterminera les conditions de précipitation. Par conséquent, son produit de solubilité ( $K_s$ ) sera tenu en compte (**H.ELFIL, 2006**).

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

### 1.2.4.2.5. Equilibre calcocarbonique

Pour une eau en équilibre avec du carbonate de calcium solide, on a l'équilibre



Cette équilibre, dit calcocarbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  la relation suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K'_s$$

$K'_s$  dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique. Dans les conditions usuelles et à température ordinaire on adopte souvent la valeur  $K'_s = 10^{-8,3}$ .

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium on définit un coefficient  $\Omega$  de sursaturation à titre indicatif par:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \Omega K'_s$$

- $\Omega < 1$  l'eau est dite "agressive", elle peut dissoudre du carbonate de calcium ;
- $\Omega > 1$  l'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate de calcium. On dit qu'elle est "calcifiante" ;
- $\Omega > 40$  il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

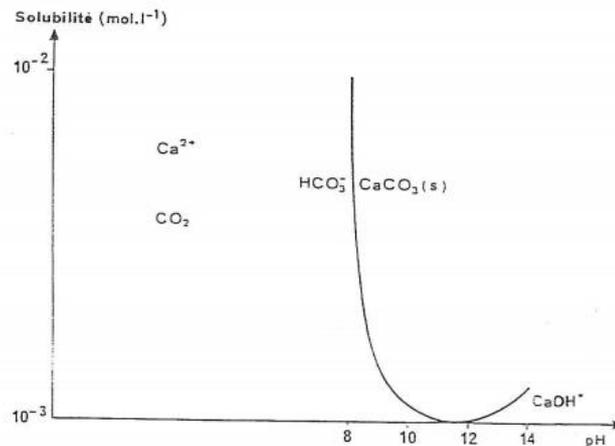
Lorsque le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  adhère fortement aux parois, les eaux sont dites "incrustantes". Pour  $\Omega > 40$ , la précipitation peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, l'augmentation du pH par exemple.

La solubilité de  $\text{CaCO}_3$  dépend du pH. Elle est représentée sur la figure I.6.

On peut augmenter la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  par addition de gaz carbonique selon l'équilibre :



C'est ainsi que l'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève, du fait de dégagement du  $\text{CO}_2$  (moins soluble à chaud) (**H. ROQUES, 1990**).



**Figure I.6 :** Solubilité de carbonate de calcium en fonction de pH (**M.ZIDOUNE, 1996**).

### 1.2.4.2.6. Facteurs influençant l'équilibre calcocarbonique

La cristallisation du carbonate de calcium peut être influencée par de nombreux facteurs. Effectivement, les différentes espèces du système calco-carbonique ne sont pas toutes solubles (comme mentionné précédemment) et cet équilibre est influencé par certains paramètres physiques ou chimiques.

La précipitation du carbonate de calcium est favorisée (**M.DROCHON, 2018**) :

- Par l'augmentation de la concentration en calcium liée à un phénomène d'évaporation : (distillateurs, tours de refroidissement, chaudières ...) ou de séparation membranaire (osmose inverse, nano filtration, électrodialyse ...)

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Par l'augmentation de la température qui joue à la fois sur la diminution du produit de solubilité, et sur la transformation des bicarbonates en carbonates : c'est le cas chaque fois que l'eau est chauffée (dans les échangeurs de chaleur par exemple) ;
- Par l'élévation du pH qui entraîne une augmentation de la concentration en carbonates : c'est le cas d'injections de produits basiques dans une eau calcique ;
- Par dégazage du gaz carbonique lié à une élévation de température ou à une modification de la pression partielle de ce gaz par pulvérisation-aération : cas des tours de refroidissement par exemple.

### 1.2.4.2.7. Rupture de l'équilibre calcocarbonique

L'entartrage dépend essentiellement du  $\text{CO}_2$ . En effet si la concentration du  $\text{CO}_2$  libre est supérieure à celle du  $\text{CO}_2$  équilibrant alors la réaction se déplace dans le sens de la disparition du  $\text{CaCO}_3$  qui est attaqué par le  $\text{CO}_2$  agressive. Si au contraire, la concentration de  $\text{CO}_2$  libre est inférieure à celle du  $\text{CO}_2$  équilibrant pour cause d'échauffement ou de dégazage alors l'eau est dite entartrante car le sens de l'équation se déplace dans le sens de la formation du  $\text{CaCO}_3$  (L.BENSADI, 2020).

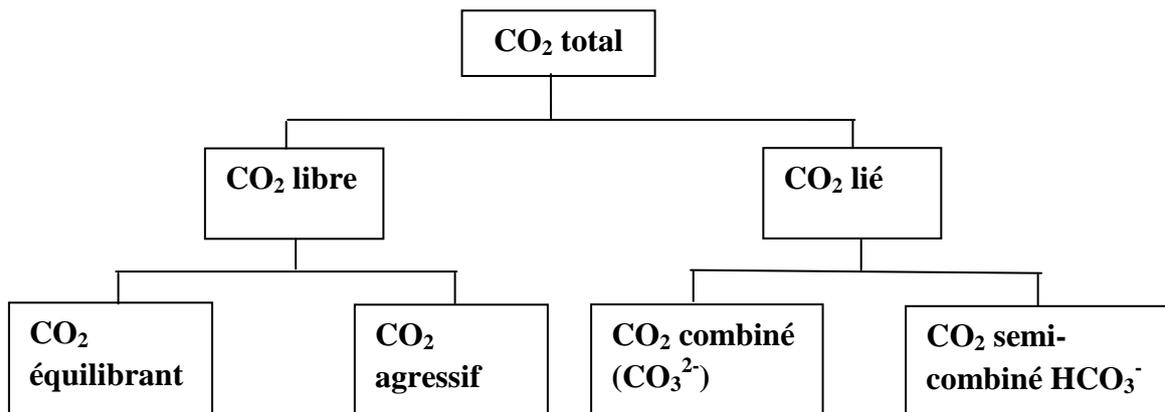


Figure 1.7: Répartition du  $\text{CO}_2$  dans l'eau (L.BENSADI, 2020).

$\text{CO}_2$  total: ce sont les espèces carbonatées ( $\text{CO}_2$  moléculaire,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

$\text{CO}_2$  libre : c'est la somme de  $\text{CO}_2$  moléculaire et de  $\text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{CO}_2$  lié : c'est la somme de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

$\text{CO}_2$  équilibrant : c'est la fraction de  $\text{CO}_2$  dessous nécessaire pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium.

$\text{CO}_2$  agressif ( $\text{CO}_2$ - $\text{CO}_2$  équilibrant) : c'est la fraction de  $\text{CO}_2$  dissoute présente dans l'eau en excès par rapport au  $\text{CO}_2$  équilibrant qui rend l'eau agressive.

### I.2.5. Cristallisation du carbonate de calcium

Le processus de cristallisation du carbonate de calcium se déroule en deux étapes :

- **Germination (nucléation) :**

C'est le premier stade de la cristallisation qui définit les caractéristiques du produit final (distribution en tailles des cristaux, morphologie, pureté, etc..). Le phénomène de germination du carbonate de calcium est encore loin d'être maîtrisé, et particulièrement la formation des précurseurs. Il consiste à la formation des cristaux au sein d'une solution sursaturée. Les petits cristaux naissant sont appelés germes ou nuclei.

Deux type de nucléation existe, primaire et secondaire la germination primaire se divise aussi en deux classes : homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution et hétérogène lorsque le processus s'amorce au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension (**Zhu Yi, 2004**).

- **Croissance**

Les germes initialement adsorbés peuvent servir de terrains de croissance pour le  $\text{CaCO}_3$ , que ce soit sur les parois métalliques ou sur les parois isolantes contenant un polymère.

Cependant, une fois que la surface totale a été recouverte, il n'est pas nécessaire de faire une distinction entre la paroi métallique et la paroi isolante. Donc, il y a une couche de carbonate de calcium présente. Il peut servir de lieu de croissance ou continuer à capturer les germes de  $\text{CaCO}_3$  par effet électrostatique. La croissance de la couche se poursuit grâce à ce processus (**A.KARAR, 2016**).

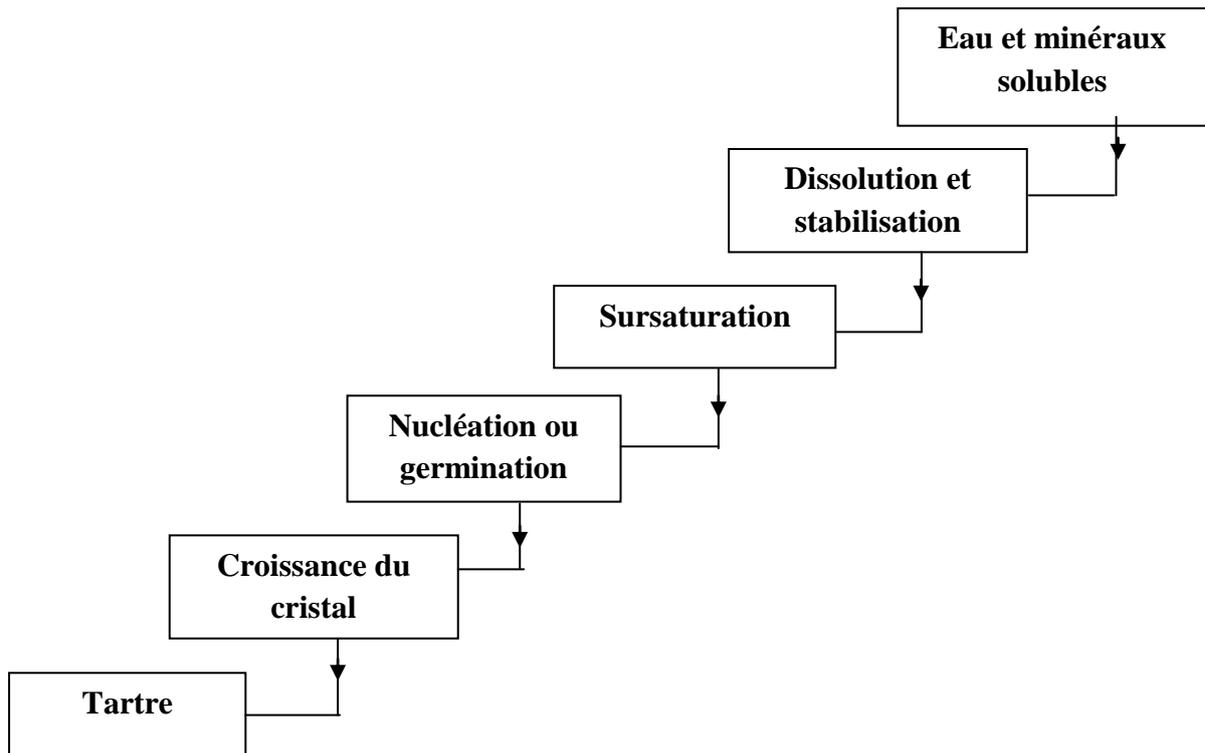


Figure I.8 : Système global de la formation de tartre.

## I.3. Phénomène d'entartrage

### I.3.1 Définition de l'entartrage

Le phénomène d'entartrage est un problème des sels minéraux contenus dans l'eau qui ont tendance à former un dépôt de tartre sur les surfaces d'échanges et les parois des conduites. Les dépôts sont constitués principalement par du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) et du sulfate de calcium. Pour qu'il y ait dépôts de tartre sur les parois, deux conditions principales doivent être réunies (A. MANI et al, 2015) :

- une condition thermodynamique : il faut que la limite de solubilité soit dépassée, c'est-à-dire qu'il y ait sursaturation.
- une condition cinétique : il faut que la vitesse de déposition soit suffisamment rapide.



**Figure I.9** : Formation du tartre sur différentes surfaces (A.MANI et al, 2015).

### **I.3.2. Causes d'entartrage**

#### **I.3.2.1. Facteurs d'ordre thermodynamique**

La formation d'un précipité peut se produire dans diverses conditions :

- L'échange de dioxyde de carbone entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle on la manipule,
- Changement de conditions physiques (température, pression, pH,..) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinant,
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux « incompatibles », c'est -à-dire deux eaux contenant des ions capable de former un précipité après mélange,
- Modification par évaporation et augmentation des concentrations (dessalement),
- Alcalinisation au voisinage de la surface métallique par la protection cathodique.

Dans tous les cas, soit directement si la pression de  $\text{CO}_2$  réelle au-dessus du liquide est différente de la pression de  $\text{CO}_2$  d'équilibre soit indirectement par suite d'une variation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  consécutive à un changement de température ou de composition de la phase liquide, ces modifications induiront un transfert de  $\text{CO}_2$  à l'interface gaz/liquide qui de proche en proche remettra toute la chaîne des équilibres en question et pourra déboucher sur une précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Bien que ce soit rare, il peut arriver que les précipités n'adhèrent pas à la paroi (Y.HANAFI, 2005).

#### **I.3.2.2. Facteurs d'ordre cinétique**

Afin d'assurer l'adhérence du précipité de carbonate de calcium aux parois, il est nécessaire que les facteurs cinétiques interagissent. Sachant que les deux processus

cinétiques sont la germination et la croissance, les facteurs qui influencent sur ces derniers sont (S.ADOUANE, 2020) :

1. La nature de matériau : elle représente l'endroit où se produit le dépôt de carbonate de calcium certains matériaux favorisent la germination, tandis que d'autres semblent au contraire la ralentir.
2. L'état de surface : les surfaces moins polies offrent des conditions favorables à la germination et à la croissance. Ainsi le dépôt se forme plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subi un traitement de surface.
3. La mouillabilité de la surface : 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 :

Acier inoxydable poli < plexiglas rayé < verre < plexiglas < polychlorure de vinyle (PVC). Cet ordre est le même que celui de l'augmentation de l'angle  $\theta$  de contact d'une goutte d'eau sur le matériau considéré (R.ROSSET, 1992).

### I.3.3. Conséquences de l'entartrage

Les tartres quelque soient leur origine, ont des conséquences néfastes sur les conduites et le fonctionnement des installations.

#### I.3.3.1. Hydraulique

En réduisant les sections de passage et en dégradant les états de surface, ces tartres, quelques fois très adhérent, augmentant à débit constant les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liés à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontable et nettoyable, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent la porosité des structures géologiques ou des membranes (H. ROQUES, 1990).

#### I.3.3.2. Bactériologique

La formation de tartre en grande quantité dans les réservoirs, sur les robinets et dans les systèmes de refroidissement est un agent favorisant le développement de bactéries pathogène comme *legionella*. Ceci conduit à des opérations régulières de détartrage nécessaire avant toute désinfection (DIARY et al, 2016).

### **I.3.3.3. Technologique**

Il est possible de mentionner l'augmentation de la charge des structures supportant les tours de refroidissement, les réservoirs, ainsi que l'augmentation de la charge des équipements internes qui rendent leur manipulation plus compliquée. L'entartrage peut entraîner des répercussions technologiques (**DEGREMONT, 1989**) :

- Blocage des organes de manœuvre des robinetteries ;
- Impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège - clapet des robinetteries ;
- Blocage des soupapes de sécurité ;
- Diminution du volume utile des réservoirs ;
- Dégradations des états de surface des appareils sanitaires ;
- Entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives.

### **I.3.3.4. Mécanique**

En raison des quantités déposées dans certaines structures, leur résistance mécanique est sérieusement mise en question. En effet, suite à la surchauffe, des déformations et des hernies se produisent, ce qui entraîne des éclatements des tubes de l'échangeur (**Y.HANAFI, 2005**).

### **I.3.3.5. Energétique et thermique**

La réduction de la section de passage des canalisations entraîne une détérioration de l'état de surface, entraînant ainsi une augmentation des pertes de charge et des dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides. De plus, la conductivité thermique diminue, ce qui constitue le principal problème rencontré dans les équipements industriels. La présence de tartre sur la surface où l'échange thermique se produit entraîne une augmentation rapide de la résistance de transfert, car le coefficient de conductibilité thermique de ces minéraux est faible (**H. ROQUES, 1990**).

### **I.3.3.6. Economique**

Les tartres risquent l'endommagement des équipements car ils augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liés à la circulation de l'eau ce qui entraîne une consommation d'énergie plus élevée et une durée de vie plus courte des membranes, car elles ont besoin d'être nettoyées plus souvent. Le procédé de traitement membranaire de l'eau devient donc beaucoup plus coûteux, ce qui provoque des pertes financières considérables (**A.BOUKHELKHAL, 2013**).

### **I.3.4. Facteurs influençant l'entartrage**

#### **I.3.4.1. Dureté de l'eau**

La quantité de carbonate de calcium qui se dépose varie en fonction de la sursaturation en calcium et en carbonate, ainsi que de la concentration en ions calcium et hydrogénocarbonates dans l'eau. Le taux de recouvrement du tartre est extrêmement élevé et le temps d'entartrage est immédiat pour une eau très calcifiante. Dans le cas contraire, la déposition se fait de manière beaucoup plus lente et la surface recouverte diminue. La forme du tartre déposé est également influencée par la quantité d'ions carbonates et de calcium présents. Lorsqu'il y a une forte présence de ces ions, la forme calcite est privilégiée, tandis que lorsque ces ions sont faibles, la vaterite est dominante **(R.Desjardins, 1990)**.

#### **I.3.4.2. Température de l'eau**

L'élévation de la température favorise grandement la réaction chimique qui entraîne la formation de carbonate de calcium, ce qui accélère la formation de tartre en libérant du gaz carbonique. Le taux d'entartrage sur les canalisations d'eau froide est très faible. D'un autre côté, les réseaux d'eau chaude sanitaire offrent un environnement propice à l'accumulation d'énergie **(W.CHAIB, 2016)**.

#### **I.3.4.3. Influence du pH**

L'augmentation du pH de la solution entraîne une augmentation de la vitesse de germination et de croissance cristalline. Il est possible de supposer que la majorité des ions hydroxydes formés qui interagissent avec les ions  $\text{HCO}_3^-$  augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Une solution alcaline peut entraîner la création de carbonate de calcium, tandis que l'acidification peut provoquer la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  solide. Selon l'analyse morphologique, on observe une précipitation de plus de 90% du  $\text{CaCO}_3$  sous la variété vaterite dans la solution à pH=6. Au fur et à mesure que le pH augmente, la concentration de calcite augmente et devient prédominante à pH=7,27 **(Z.BELARBI, 2014)**.

### **I.3.4.4. Présence des éléments minéraux dans l'eau**

La qualité physico-chimique de l'eau a une influence considérable sur la durée de vie des ouvrages et les équipements hydrauliques le phénomène est causé par la présence d'ions ou de composés en quantité infinie dans l'eau, ce qui peut provoquer le phénomène d'entartrage. La composition chimique des tartres diffère selon les roches qui ont été précédemment traversées par l'eau. En règle générale, les dépôts de tartre les plus couramment observés dans les installations comprennent les sels de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), les sels de magnésium ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ) et les silices et silicates ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ).

Ces dépôts de tartre renferment fréquemment d'autres substances comme les oxydes de fer, les substances en suspension, les substances organiques et les éléments métalliques à l'état de trace. D'un autre côté, la présence d'ions cuivre ou d'ions zinc dans l'eau empêche la formation de tartre qui reste en suspension dans l'eau. Il faut très peu de quantités, environ quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre (**M.GRITLI, 2019**).

### **I.3.4.5. Influence de la nature du matériau**

La nature de matériau constituant une conduite influe sur la précipitation de carbonate de calcium, le taux de germination est plus court pour les conduites en inox que pour des conduites en polyamide, ce qui augmente la vitesse de précipitation.

La susceptibilité de la formation de tartre est plus importante dans les matériels métalliques que ceux en plastique, et donc la nature de la conduite influe sur la cinétique de précipitation mais non pas sur le type de nucléation (**A.LOUADJ, 2009**).

### **I.3.5. Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant**

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Durant ces 20 dernières années diverses méthodes d'étude de l'entartrage se sont développées afin de permettre d'apprécier, à l'échelle de laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres de précipitation des dépôts de carbonate de calcium. Elles consistent à amener l'eau à l'état de sur-saturation entre 20 et 30 Ks susceptible de donner un dépôt, de façon à rendre rapide l'enchaînement des mécanismes qui conduisent à ce dépôt. Dans la plupart des cas, cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution (**J.LEDION & F.HUI, 2002**).

### I.3.5.1. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques : elles ont été proposées pour la première fois par LEDION et al en 1985, elles consistent à la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium à une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous. Afin d'évaluer la cinétique d'entartrage (**R. KETRANE, 2010**).

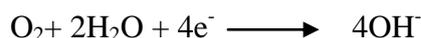
#### I.3.5.1.1. Voltampérométrie

Il s'agit d'une méthode où l'électrode de travail enregistre un potentiel qui varie linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale afin de la convertir en courant. Dans le cas d'une réaction rapide, le courant est complètement restreint par le transport de matière et se trouve sur un plateau appelé palier de diffusion. (**M.FLORIANE, 2006**).

#### I.3.5.1.2. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) est une méthode non stationnaire, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à enregistrer la variation de courant obtenue au cours du temps. La chronoampérométrie a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe à travers l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique. Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment cathodique à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier, deux réactions électrochimiques sont possibles (**Z.BELARBI, 2014**) :

- La réduction de l'oxygène dissous :



- La réduction de l'eau :



La production des ions hydroxyde provoque une élévation locale du pH à la surface de l'électrode ce qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction chimique :



Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et ce dépôt isole progressivement le métal de l'eau (**M.ZIDOUNE, 1996**).

### **I.3.5.1.3. Chronoélectrogravimétrie (CEG)**

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

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

Cette technique permet d'atteindre une sensibilité de  $10^{-5}$  gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte (H.TEGHIDET, 2012).

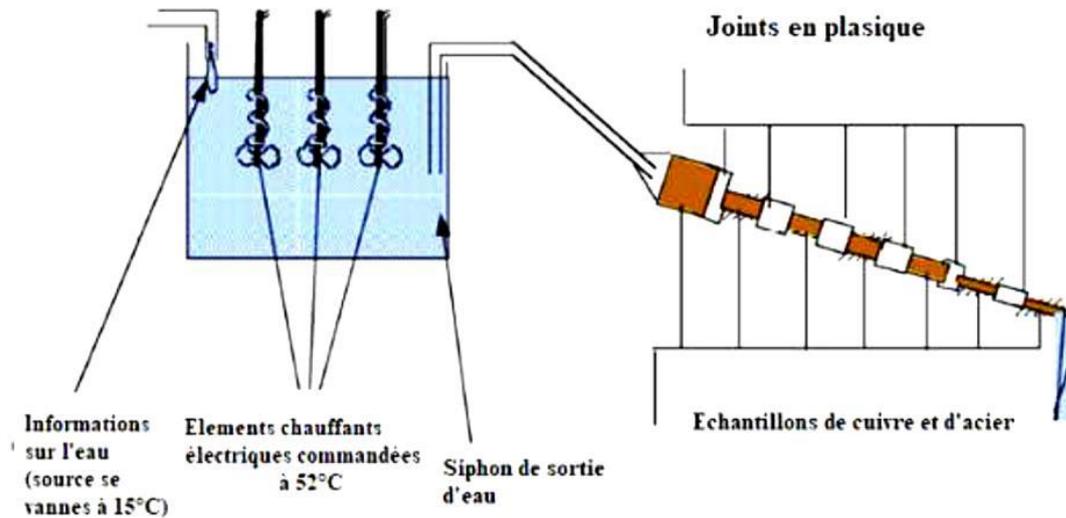
### **I.3.5.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

L'impédance électrochimique consiste à mesurer une impédance caractéristique du rapport de tension alternative sur une intensité alternative dans le temps. Cette impédance est testée à plusieurs fréquences et la réponse est caractéristique d'une résistance à la surface de l'électrode. 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 (N.CHHIM, 2019).

### **I.3.5.2. Méthode thermique**

Dans les processus réels d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, les dépôts de tartre sont formés principalement par des effets thermiques. En effet, le chauffage de l'eau conduit à la diminution de solubilité du dioxyde de carbone et à l'augmentation du pH et finalement, à la précipitation du carbonate de calcium. La méthode thermique provoque la formation du carbonate de calcium sur des surfaces de différentes natures (par exemple, parois de tuyaux de divers matériaux).

Hui *et al* ont développé un système d'essai appelé « évaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins », qui est représenté figure I.10.



**Figure I.10 :** Montage du test « Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins » (C.YANJIA, 2016).

Les tubes usinés dans les matériaux étudiés sont montés en série avec des joints en matière plastique. La température de l'eau est contrôlée par un bain thermostaté, et le débit d'entrée et de sortie sont maintenus constants. L'entartrage se produit sur les parois des tuyaux par effet thermique (chauffage de l'eau). Cette expérience permet de simuler le processus réel d'entartrage dans les circuits d'eau chaude. Elle peut être appliquée à l'étude du pouvoir entartrant de l'eau, mais également pour l'étude des matériaux vis-à-vis de leurs propriétés entartrantes. Les désavantages de ce test sont liés à la durée longue de l'expérience (8h/jour, pendant plusieurs semaines) et le grand volume de l'eau utilisé (35L/h) (C.YANJIA, 2016).

### I.3.5.3. Méthode chimique

Les méthodes d'étude du pouvoir entartrant non électrochimiques ont été utilisées dans de nombreux travaux dans le but d'étudier l'impact de certains paramètres cinétique de précipitation du carbonate de calcium et la nature de la phase précipitée. Ces paramètres peuvent être :

- physiques: la température et la pression ;
- chimiques: sels étrangers au système calcocarbonique.

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

Les techniques non électrochimiques consistent à provoquer de la précipitation du carbonate de calcium par le dégazage du CO<sub>2</sub> dissous dans la solution.

L'avantage des techniques de précipitation par dégazage est qu'elles nous permettent à la fois de suivre séparément les étapes de germination et de croissance du carbonate de calcium et d'étudier l'influence de différents types d'ions sur la précipitation d'un point de vue thermodynamique et cinétique. De plus, la précipitation au moyen de ces techniques est très proche du phénomène d'entartrage naturel ou la cristallisation est obtenue suite au dégazage à l'air atmosphérique (**R.AIDOU**, 2017).

### I.3.5.3.1. Méthode du pH critique

Cette méthode consiste à augmenter lentement le pH, en milieu équilibré vis-à-vis d'un gaz de PCO<sub>2</sub> contrôlée, par des additions d'une solution de NaOH, jusqu'à une chute du pH qui accompagne le début de la précipitation du CaCO<sub>3</sub>. Vu sa simplicité et sa précision, cette méthode est souvent appliquée afin d'évaluer le pouvoir entartrant des eaux (**H.ELFIL**, 2005).

### I.3.5.3.2. Méthode de dégazage contrôlé LCGE

Cette méthode a été développée par Roques au Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement « LCGE ». Son principe est de provoquer la précipitation de carbonate de calcium. La procédure est décomposée en deux étapes : dans un premier temps, une quantité connue de CaCO<sub>3</sub> est dissoute par barbotage du CO<sub>2</sub> pur. La solution ainsi obtenue est agressive si on se réfère à l'équilibre calco-carbonique par rapport à la calcite. Dans un deuxième temps, le bullage de CO<sub>2</sub> est remplacé par un mélange gazeux à faible pression en CO<sub>2</sub>. Le dégazage du CO<sub>2</sub> permet de déplacer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du CaCO<sub>3</sub>, selon la réaction suivante (**M.TLILI et al**) :



### I.3.5.3.3. Méthode à évaporation

Cette méthode est basée sur l'évaluation du nombre de cristaux, présents dans des échantillons d'eau sursaturée. Après concentration dans un évaporateur rotatif à une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un récipient en verre fermé et placé dans un four à une température de 20°C pendant une période de 24 heures, puis filtrée. Deux types d'analyses différentes sont successivement réalisés (**L.BENSADI**, 2020) :

- Une analyse chimique pour déterminer la masse précipitée de CaCO<sub>3</sub>;

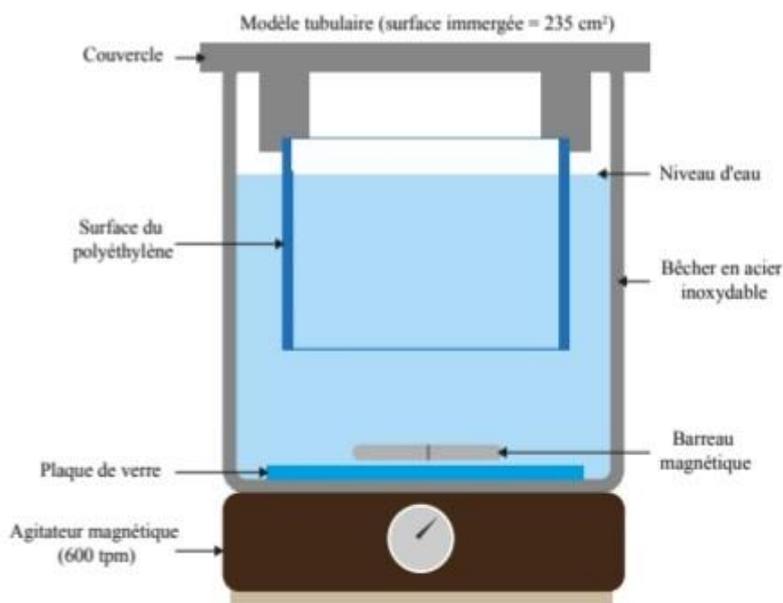
- Une analyse morphologique pour définir les caractéristiques moyennes des cristaux (diamètre, forme et longueur).

### **I.3.5.3.4. Méthode de la double décomposition**

Cette méthode repose sur l'évolution spontanée d'une solution sursaturée par double décomposition. Pour cela une solution de  $\text{CaCl}_2$  est mélangée à une solution de  $\text{NaCO}_3$  (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$ ), on obtient une solution composée d'ions de calcium, bicarbonate mais aussi sodium et chlore en teneurs très élevée. Elle peut renseigner sur le mécanisme de croissance du carbonate de calcium ainsi que sur l'influence des additifs sur ce dernier (**M.TLILI, 2002**).

### **I.3.5.3.5. Méthode d'entartrage sur polymère**

En utilisant la même procédure de dégazage du  $\text{CO}_2$ , Ledion et al, ont également proposé une méthode gravimétrique qui est basée sur la capture électrostatique du noyau de  $\text{CaCO}_3$  sur une paroi isolante de polyéthylène. Le dispositif expérimental est décrit dans la figure L'échantillon est un tube de polyéthylène. Il est immergé dans un bécher en acier inoxydable contenant de l'eau d'essai, qui est dégazé. Par agitation magnétique. Les échantillons d'essai et de référence sont nettoyés avant l'utilisation suivie par une pesée sur une balance précise. Un dixième de milligramme. Après le test, les échantillons sont retirés du bécher, séchés et ensuite stabilisés pendant une longue période dans la chambre d'équilibrage puis sont pesés. Le gain de poids du au dépôt est déterminée tenant compte de la variation de poids de l'échantillon de référence (**A.KARAR, 2016**).



**Figure I.11 :** Dispositif expérimental de l'essai d'entartrage sur polymère (A.KARAR, 2016).

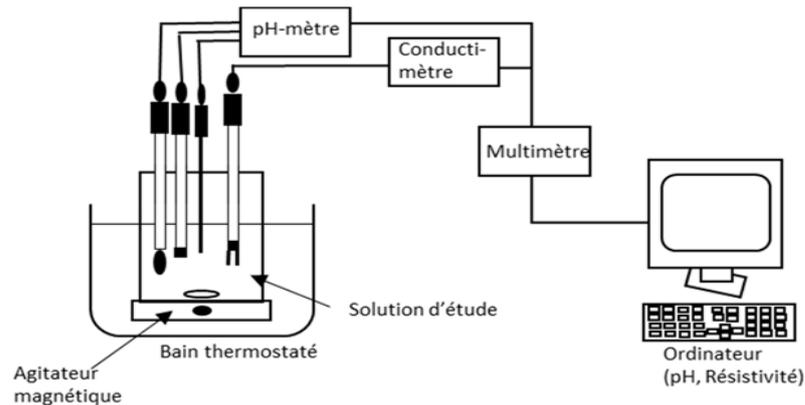
### I.3.5.3.6. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)

La méthode développée, appelée «Précipitation Contrôlée Rapide» (PCR) consiste à comparer le comportement de deux eaux, l'une brute, l'autre traitée par un procédé physique ou chimique, en les portant simultanément, par une agitation régulée, à un degré de sursaturation de l'ordre de 30 K's. Ainsi dégazées, elles restent dans le domaine de la précipitation hétérogène. On peut alors suivre le processus de germination-croissance qui conduit à leur précipitation, à l'aide de mesures classiques de pH-mètre et de conductimètre. Les courbes PCR correspondantes permettent de calculer un facteur d'efficacité en %. Cette méthode est extrêmement sensible. L'avantage de la méthode PCR est de ne mettre en jeu que des matériels classiques (pH-mètre, conductimètre, agitateurs, stroboscope) et d'être utilisable sur site. Elle pourrait être également automatisable de manière telle qu'on puisse l'utiliser pour des contrôles permanents (J.LEDION et al, 1997) D'après LEDION, (1997) afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau, le principe du test est d'amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30. Pour se faire, en favorisant par agitation le dégazage du CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau, il y a augmentation du pH (consommation d'ions H<sup>+</sup>) du fait de l'augmentation d'ions OH<sup>-</sup> formés par

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

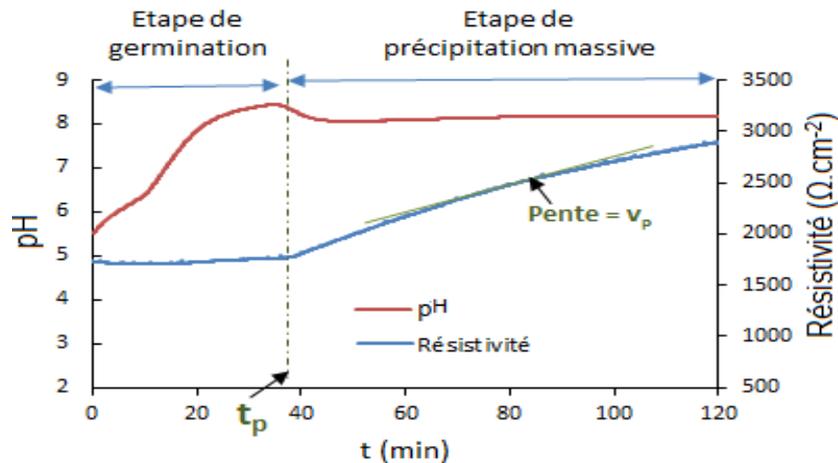
conséquence. Il y a production d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  qui réagissent avec le  $\text{Ca}^{2+}$  pour former du  $\text{CaCO}_3$ .

L'essai conçu sera en toute rigueur de terme, un essai de précipitation, mais dans lequel les conditions cinétiques de germination-croissance du carbonate de calcium seront semblables à celles que l'on rencontre lors d'un entartrage sur surfaces métalliques ou sur surfaces en matières plastiques (R. SEMINE, 2018).



**Figure I.12 :** Dispositif expérimental de la méthode de précipitation contrôlée rapide (M.GRITLI, 2019).

Les allures types des courbes de pH et de la résistivité en fonction du temps de mesure sont présentées sur la figure I.13. L'exploitation graphique de ces courbes peut évaluer les paramètres d'entartrage tels que le temps de germination et de précipitation, la vitesse de précipitation et le pH de précipitation des eaux (M.GRITLI, 2019).



**Figure I.13 :** Courbe de résistivité et de pH en fonction du temps, pour une eau synthétique en absence d'inhibiteur, 30 °C, concentration initiale  $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$  (M.GRITLI, 2019).

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

L'efficacité d'un traitement antitartre se traduit par un retard, voire l'inhibition, de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Après une période de croissance due au dégazage du  $\text{CO}_2$  naturellement dissous dans la solution, le pH diminue lorsque la précipitation massive s'amorce. La baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de manière précise la phase de croissance. C'est pourquoi la mesure de la résistivité est également utilisée. La rupture brutale de pente de la courbe de résistivité marque le début de l'étape de précipitation massive du carbonate de calcium (temps caractéristique  $t_g$ ). La vitesse de précipitation massive est déterminée par la pente de la partie linéaire de la courbe résistivité en fonction du temps. Comme l'efficacité d'un traitement doit intégrer l'ensemble du phénomène de germination-croissance, on détermine alors pour un temps identique le rapport entre l'aire comprise entre les deux courbes de résistivité (non traitée et traitée par un inhibiteur) et l'aire correspondant à la variation de la résistivité de l'eau non traitée. L'efficacité est alors définie comme suit (M.GRITLI, 2019) :

$$E(\%) = \frac{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt - \int_0^t (\rho_t - \rho_0) dt}{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt} \times 100$$

Dans cette dernière équation  $\rho_0$  est la résistivité initiale,  $\rho_{NT}$  correspond à la résistivité de l'eau non traitée alors que  $\rho_t$  correspond à la résistivité de l'eau traitée avec un inhibiteur.

### I.4. Traitements antitartre

Face au problème de formation du dépôt de tartre, plusieurs types de procédés antitartre ont été mis en place tels que les procédés physiques, l'adoucissement électrochimique et l'inhibition chimique au moyen des tartrifuges. Certains tartrifuges ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de  $\text{CaCO}_3$  et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils adhèrent entre eux et à la surface des solides. Les procédés de traitement contre l'entartrage peuvent être choisis selon la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée (A .GHORBEL et al, 2001).

#### I.4.1. Traitements chimiques

Les traitements chimiques admettent l'apparition des cristaux comme fatale, ils s'attaquent directement au temps et au type de germination. A cet effet, on utilise des produits qui retardent l'apparition des germes (temps de germination plus long que le temps de séjour de l'eau dans le circuit), et favorisent la formation des cristaux peu adhérents (germination

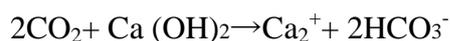
homogène) et/ou qui diminuent la vitesse de croissance des cristaux. Pour éviter la germination, il faut éviter que le produit  $[Ca_2^+][CO_3^{2-}]$  dépasse le produit de solubilité  $K_s$  (Y.HANNAT & H.BENBELLIL, 2021).

Les procédés chimiques sont très couramment utilisés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêchée de quatre manières : décarbonatation, vaccination acide, séquestration et adoucissement (A.HADFI, 2012).

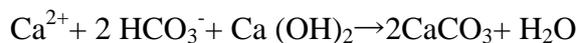
### I.4.1.1. Décarbonatation

Ce traitement a pour but de diminuer le TAC de l'eau et s'accompagne le plus souvent d'une diminution de la dureté par précipitation de  $CaCO_3$  et d'hydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ) (Anses, 2019). La chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions  $OH^-$  en raison de considérations économiques et de commodité. Son addition provoque les réactions suivantes (H.ROQUES, 1964) :

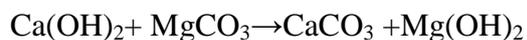
- Neutralisation de  $CO_2$  agressif (vis avis du calcaire) selon la réaction :



- Précipitation du carbonate de calcium selon:



Le carbonate de magnésium étant relativement soluble, un excès de chaux conduira à la réaction (H.ROQUES, 1964).



### I.4.1.2. Vaccination acide

Elle consiste à ajouter un acide fort (acide sulfurique le plus souvent) à l'eau que l'on veut traiter. L'ajoute d'acide sulfurique déplace l'équilibre  $HCO_3^-/CO_2$  vers la formation de dioxyde de carbone selon (S.ALOUACHE & S.YAHIAOUI, 2019) :



Le dioxyde de carbone généré s'échappe naturellement dans l'air, ce qui entrave la production de carbonate de calcium. Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium (2g/L) à la température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours de 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) de 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 des tuyaux ce qui impose l'arrêt de l'opération d'irrigation (**A. HADFI, 2012**).

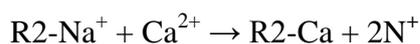
### **I.4.1.3. Sequestration**

Cette technique est rarement utilisée à cause des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des problèmes liés à l'environnement.

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) (**J.LÉDION et al, 2002**).

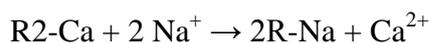
### **I.4.1.4. Adoucissement**

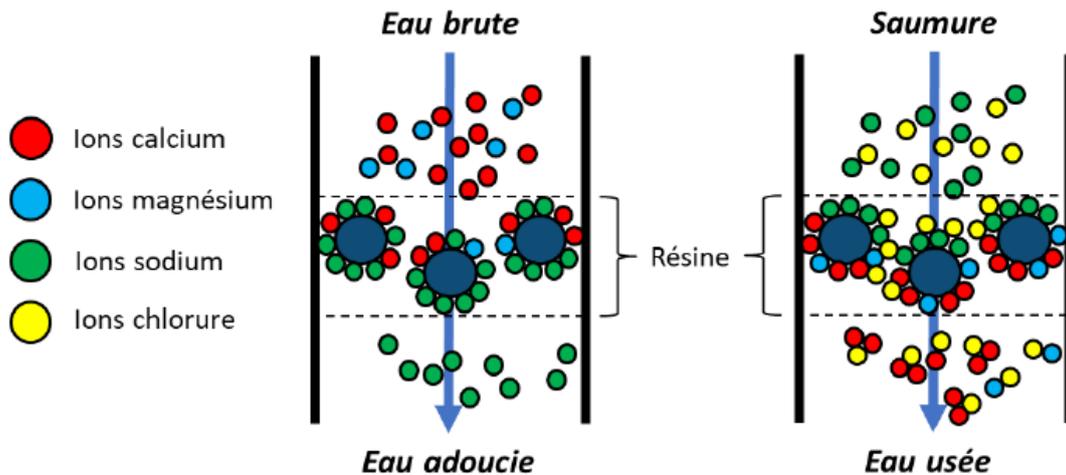
C'est un procédé de traitement destiné à diminuer la dureté de l'eau par échange d'ions. Les adoucisseurs sont constitués d'un lit de résine cationique chargée en ions sodium ( $\text{Na}^+$ ). Au cours de sa traversée, l'eau dure échange ses ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) par des ions sodiums ( $\text{Na}^+$ ).



Cet échange se réalise jusqu'à ce que la résine soit saturée en ions calcium et magnésium (Substitués aux ions sodium).

La résine saturée (Figure I.14) est régénérée avec une saumure de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ). Les ions calcium et magnésium sont éliminés de la résine sous forme de chlorure de calcium et de magnésium et les ions sodium peuvent à nouveau se fixer (**O.CHETTOUT & H.CHERDOUANE, 2022**).





**Figure I.14:** Principe d'adoucissement de l'eau (O.CHETTOUT & H.CHERDOUANE, 2022).

### I.4.2. Traitements physiques

La cristallisation de  $\text{CaCO}_3$  peut être également influencée par des procédés physiques de traitement antitartre qui sont différents par rapport aux traitements chimiques du fait qu'ils n'ont pas un effet due la composition chimique des eaux à traité. Il n'existe pas mal de procédé qui consiste à soumettre ces eaux à différentes actions (Anses, 2019).

#### I.4.2.1. Traitement électrolytiques

L'objectif de cette méthode est de générer un champ électrique entre deux électrodes plongeant dans l'eau. Il a été observé que le procédé électrolytique produit des noyaux de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau, ce qui favorise un entartrage homogène (A.KHALIL et al, 1999).

#### I.4.2.2. Traitement électromagnétiques

La méthode consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence dans une antenne bobine spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter. Des ondes électromagnétiques de fréquences moyennes (KHz) génèrent un champ magnétique et cela conduit à la génération de germes de carbonate de calcium de grande taille rendant l'eau moins incrustante (R. ROSSET, 1992).

#### I.4.2.3. Traitement ultrasoniques

Les ultrasons font partie des ondes mécaniques sonores qui provoquent des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu, produisant une variation des propriétés physiques locales. Elles se propagent dans plusieurs milieux élastiques (gaz, liquide ou

solide). Leur gamme de fréquence se situe entre 16 kHz et 1 GHz. De nombreuses études dans la littérature ont montré, expérimentalement et analytiquement, l'impact des ultrasons sur la formation du dépôt, minéral et organique, sur les surfaces des matériaux.

A l'échelle microscopique, l'effondrement des bulles de cavitation près d'une frontière rigide entraîne des micro-jets de liquide à grande vitesse, qui pénètrent dans les bulles et frappent la frontière voisine, générant des coups de bélier comme des pressions d'impact. Le champ d'écoulement à grande vitesse, les grandes variations de pression et les ondes de choc produisent des contraintes locales élevées sur la surface du matériau adjacent, qui sont responsables du nettoyage de la surface (**K.NIHAD, 2022**).

### **I.4.3. Traitement antitartre par inhibition**

Si l'on admet l'apparition de dépôt de tartre comme fatale, on peut essayer de :

- retarder le phénomène de germination ;
- favoriser la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène.

On obtient alors des boues peu adhérentes, entraînées dans l'écoulement. La présence de substances adsorbables ou de colloïdes chargés facilite la non-adhérence ;

- diminuer la vitesse de croissance des cristaux donc la vitesse d'entartrage.

Les produits permettant d'obtenir ces effets sont dits tartrifuges. Leur mode de fonctionnement n'est pas encore expliqué de manière totalement satisfaisante, mais on pense qu'ils augmentent le temps de germination, qu'ils diminuent la vitesse initiale de croissance cristalline et qu'ils modifient le faciès des cristaux (**K. LABIOD, 2010**).

### **I.4.4. Classification des différentes familles de tartrifuges**

Les différentes molécules qui peuvent empêcher la formation de tartre peuvent être regroupées en familles qui possèdent un ensemble ou une architecture commune, ce qui explique les propriétés tartrifuges. On peut trouver des inhibiteurs organiques ou minéraux qui entraînent une polarisation de l'électrode. Il existe différentes méthodes pour classer les inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteurs organiques, inhibiteurs inorganiques), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate (**R.AIDOU, 2017**).

## I.4.4.1. Phosphates inorganiques

Les phosphates inorganiques sont classés en :

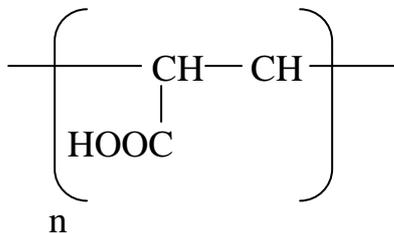
- Phosphates simples :  $\text{PO}_4^{3-}$
- Polyphosphates : groupements linéaires de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$
- Ultraphosphates : groupements ramifiés de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$
- Métaphosphates : motifs cycliques de groupements  $\text{PO}_4^{3-}$

Ce sont les premiers produits antitartres qui ont été testés : il a été démontré que des concentrations de 1 à 10 ppm d'héxamétaphosphate de sodium inhibaient la formation de tartre. L'inconvénient des polyphosphates inorganiques dans le traitement des eaux est leur hydrolyse rapide en orthophosphates qui ont un effet antitartre moins important (A.KHALIL, 1994).

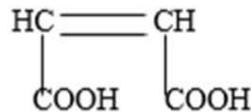
## I.4.4.2. Polycarboxylates (PCA)

Les polycarboxylates sont des polymères organiques linéaires possédant un grand nombre de groupement carboxyliques, obtenu par polymérisation de l'acide acrylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ )

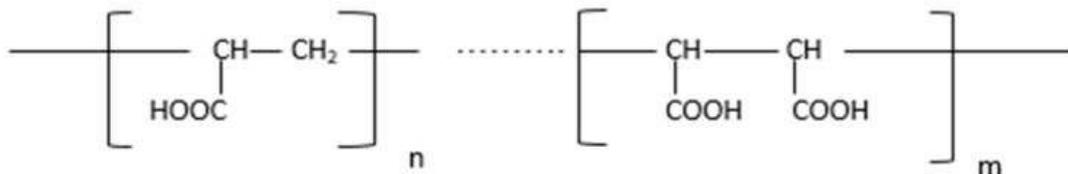
Donnant un homopolymère dont la structure est :



Puis la copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acide maléique de structure :



On aboutit au polymère suivant :

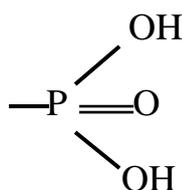


Ils sont efficace pour une valeur de  $(n+m) \geq 20$  ce qui correspond à une masse moléculaire de 2kg/mol, tout comme ils sont insensible à la température. Il a été montré par modélisation moléculaire que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de carbonate de calcium grâce à leurs groupement fonctionnel chargé négativement bloquant ainsi la croissance de ces derniers. (F.HUI et al, 1995).

### I.4.4.3.Polyphosphonates ou phosphonates organiques

Ces composés sont plus stables que les phosphates condensés vis-à-vis de l'hydrolyse. Il été montré qu'ils sont stables à des températures allant de 25 jusqu'à 200°C, Ils présentent une plus grande efficacité en tant qu'inhibiteur d'entartrage, ils agissent par effet de seuil, contrairement aux agents complexant, ce qui est économiquement intéressant.

Ces composés sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphoniques (R.KETRANE, 2010) :



Les phosphonates les plus usuels sont l'HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique), l'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique), l'EDTMP (acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique), l'HDTMP (acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique) et le DTMP (acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique) (R.KETRANE, 2010).

### I.4.4.4. Inhibiteurs verts

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tel que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement.

Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils

causant également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelles, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs (C.YAHIAOUI, 2019).

### **I.4.5. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs**

Un certain nombre de facteurs peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôt, tels que les structures chimiques et environnementales (K. LABRAOUI- DJALLAL, 2017) :

- Les changements dans les conditions expérimentales (le pH, la température, les conditions hydrodynamiques) la présence d'autres produits chimiques et la composition des solutions ou d'autres facteurs comme la sursaturation.
- la présence de cations bivalents, tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ou même  $\text{Zn}^{2+}$  peuvent entraîner une incompatibilité entre le système et certains produits anti dépôts ce qui entraîne une diminution de leur concentration dans la solution et donc de leur efficacité. Une augmentation de la concentration en calcium semble améliorer considérablement les performances de certains inhibiteurs d'entartrage tels les phosphonates alors que la présence d'ions magnésium leur cause des dommages considérables.
- L'importance de la position des groupements fonctionnels des inhibiteurs dans leur mécanisme d'action qui influe sur leur efficacité, ils peuvent être plus efficaces s'ils se trouvent à l'extrémité de la chaîne plutôt que dans le milieu.

# **Chapitre II :**

## **Mise en œuvre expérimentale**

### Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

#### II.1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous nous intéressons à l'étude de la précipitation accélérée du carbonate de calcium par voie chimique en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) qui est basée sur l'utilisation des conditions proches de celles rencontrées dans la nature développées par Jean LEDION, 1997.

La méthode de précipitation du carbonate de calcium est étudiée en mettant en évidence l'effet des paramètres, à savoir, la dureté, la température, la vitesse d'agitation ainsi que la nature du substrat.

La deuxième partie de cette étude va porter sur l'effet d'un inhibiteur de tartre à base de phosphonate à savoir le TD-ASCAL. L'Object étant d'optimiser la teneur en inhibiteur en fonction de la dureté de l'eau et de sa température.

#### II.2. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule de travail en téflon, avec un couvercle troué qui permet de fixer la position du pH-mètre, du conductimètre et du thermomètre, émergé dans un bain-marie contenant un système de chauffage et d'agitation comme est présenté dans la figure suivante :



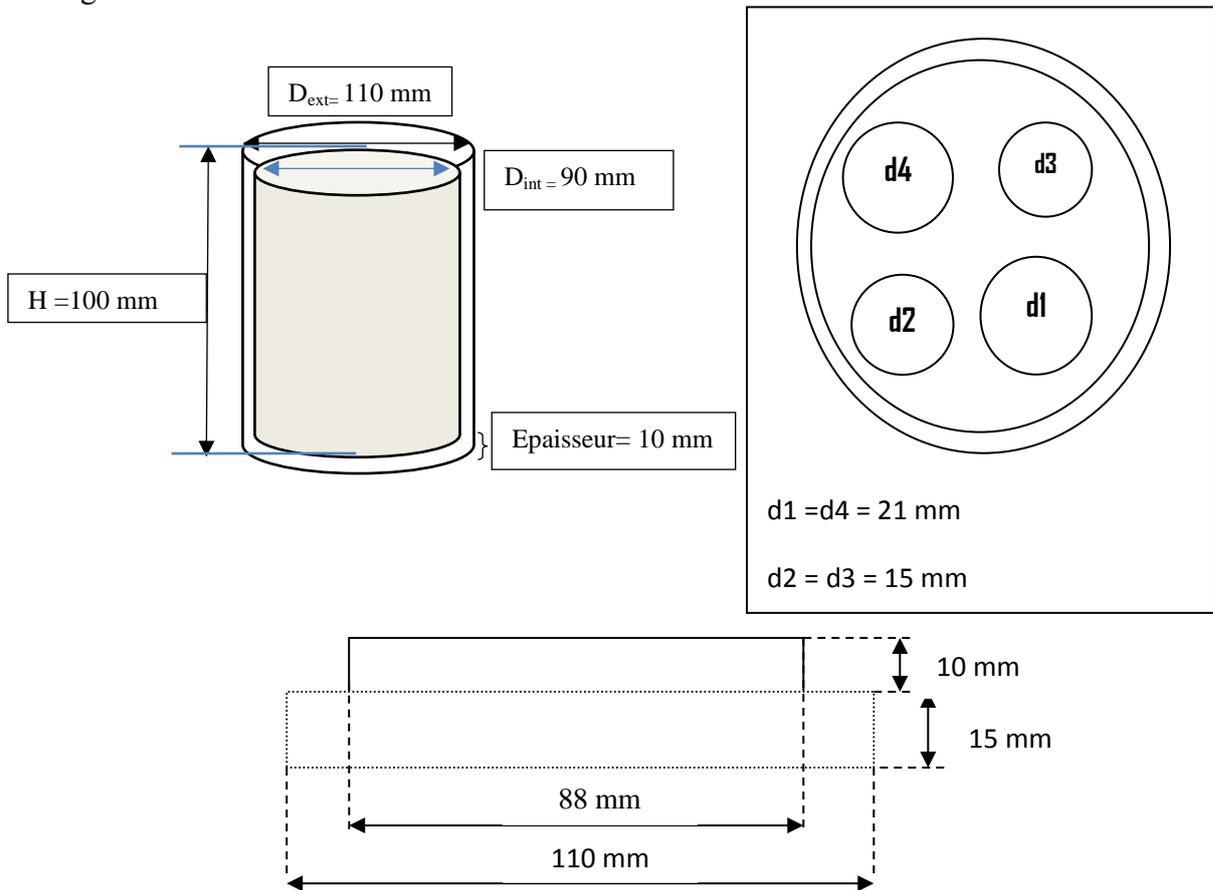
**Figure II.1** : Photo du dispositif expérimental de la technique PCR.

##### II.2.1. Cellule de travail

Le montage de PCR a été adapté aux besoins de l'étude. Ici, un bécher en téflon a été utilisé comme récipient de manière à limiter fortement l'adhésion de germes de carbonate

## Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

de calcium sur les parois. Un couvercle troué a été usiné, qui permet de fixer les positions des électrodes de mesure (électrodes de pH, de conductivité et de température) immergées dans la solution à étudier. Cela permet d'effectuer les mesures de pH/résistivité/température sans besoin d'avoir à arrêter l'agitation pour effectuer des mesures manuelles, et ainsi que d'automatiser les mesures. Avec un système de chauffage et d'agitation.



### II.2.2. pH-mètre avec sonde de température

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

### II.2.3. Conductimètre

Le conductimètre est de marque HANNA de type HI 9033 et les mesures sont effectuées avec unité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

### II.2.4. Système de chauffage avec agitation

Un récipient en verre résistant à la température jusqu'à 400°C remplis avec de l'eau (Bain marie) ce qui va permettre de l'utiliser directement sur la plaque chauffante de marque SELECTA.

### II.2.5. Pipette

Une pipette de volume de 10 mL est utilisée pour prélever des échantillons de la cellule afin de suivre la cinétique d'entartrage.

Une micropipette de 1 mL permet le prélèvement des quantités nécessaire d'inhibiteur.

## II.3. Produits chimiques utilisés

### II.3.1. Préparation de solution calco-carboniquement pure (CCP)

La solution expérimentale est de l'eau calco-carboniquement pure contenant uniquement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  pour éviter tout effet secondaire causé par des ions étrangers.

La solution est préparée en faisant passer en solution, par barbotage du  $\text{CO}_2$  pur, une quantité connu de  $\text{CaCO}_3$  ultra pure dans de l'eau désionisée avec une légère agitation selon la réaction suivante :



Pour 1<sup>er</sup> de solution on utilise 10 mg de  $\text{CaCO}_3$  dans un litre d'eau distillée.

Le temps de barbotage de la solution est de 6 à 10h selon la dureté de l'eau à préparer et jusqu'à ce qu'il n'y est plus de carbonate de calcium en suspension et que la solution devienne limpide. On obtient alors une solution de pH entre 5,6 et 5,8.



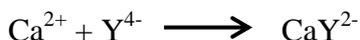
Figure II.3 : Préparation d'eau CCP.

## Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

---

### II.3.2. Solution de l'EDTA à 0,02M

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



Pour préparer 1 L de la solution, il faut dissoudre 7,45 g d'EDTA en poudre de masse molaire  $M=372,5$  g/mol dilué avec l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.

### II.3.3. Indicateur coloré (Net)

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

### II.3.4. Solution tampon d'ammoniacale de pH=10

Dans une fiole de 50 mL, sont mélangés 3,375 g de  $NH_4Cl$ ; 0,063g de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; 0,025g de  $K_2CrO_4$ ; 0,0465g d'EDTA et 45 mL  $NH_3$  complété avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

### II.3.5. Solution d'acide chlorhydrique HCl à 1 M

Dans une fiole de 1L on verse 85,83 mL de acide chlorhydrique (HCl) de pureté de 36% puis on ajuste avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

### II.3.6. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 2N

Pour préparer une solution du NaOH à 2N nous devons dissoudre 8 grammes de NaOH dans 100 mL d'eau distillée.

### II.3.7. Solution d'acide sulfurique $H_2SO_4$ à 0,02N

La solution de  $H_2SO_4$  à 0,02N est préparée, en mélangeant 0,55 mL d'acide sulfurique de pureté 96 % avec l'eau distillée dans une fiole de 1 litre.

## II.4. Etude cinétique d'entartrage

### II.4.1. Conditions opératoires

Dureté : 35,45, et 55 °f.

Température : 35, 45, 55 °C.

La durée de l'expérience est fixée à 120 minutes.

Le volume de la solution utilisé est fixé à 400 mL.

### II.4.2. Méthode de dosage

#### II.4.2.1. Dosage de la dureté totale TH (NA752-1989 (ISO.6059-1984))

##### Mode opératoire

- 50 mL échantillon
- 2 mL de la solution tampon pH=10
- Quelques grains de noir T (NET)
- Titrage avec la solution EDTA 0,02 mol/L
- La coloration rose devienne bleue
- Noté le volume de chute de burette d'EDTA

##### Mode de calcul

$$TH = \frac{[EDTA] \cdot V_{EDTA}}{V_{echan}} * 1000 \left( \frac{mmol}{L} \right)$$

1mmol= 10°f



**Figure II.4 :** Dosage de la dureté totale.

#### II.4.2.2. Dosage de calcium Ca<sup>2+</sup> (NA1655-1994(ISO6058-1984))

##### Mode opératoire

- 50 mL d'échantillon
- 2 mL de NaOH à 2N
- Quelques grains de meruxide
- Titrage avec l'EDTA (0,02 mol/L)
- La coloration rose devienne violette
- Noté le volume de chute de burette d'EDTA

### Mode de calcul

$$Ca = \frac{[EDTA] \cdot V_{EDTA}}{V_{echan}} * 1000 \left( \frac{mmol}{L} \right)$$



Figure II.5 : Dosage de calcium  $Ca^{2+}$ .

### II.4.2.3. Dosage de titre alcalimétrique TA (NFT90-036(NA757))

#### Mode opératoire

- 50 mL d'échantillon
- Quelques gouttes de phénolphtaléine
- Titrage avec la solution  $H_2SO_4$  à 0,02N
- La coloration rose devient transparente
- Noté le volume de burette de  $H_2SO_4$

#### Mode de calcul

$$TA = \frac{[H_2SO_4] \cdot V_{H_2SO_4}}{V_{echan}} * 1000 \left( \frac{meq}{L} \right)$$

Pour avoir TA en mmol/L :  $N=C*n \Rightarrow C = N/n = 0,02/2=0,01 \text{ mol/L}$

Avec : N : Normalité

C : Concentration

n : nombre de valence



**Figure II.6 :** Présence et l'absence de TA.

### II.4.2.4. Dosage de titre alcalimétrique complet TAC (NFT90-036(NA757))

#### Mode opératoire

- 50 mL d'échantillon
- Quelques gouttes de méthyle orange
- Titrage avec la solution  $H_2SO_4$  à 0,02N
- La coloration orange devienne rouge orangée
- Noté le volume de burette de  $H_2SO_4$

#### Mode de calcul

$$TAC = \frac{[H_2SO_4] \cdot V_{H_2SO_4}}{V_{echan}} * 1000 \left( \frac{meq}{L} \right)$$

Pour avoir TA en mmol/L :  $N=C*n \Rightarrow C = N/n = 0,02/2=0,01 \text{ mol/L}$

Avec : N : Normalité

C : Concentration

n : nombre de valence



**Figure II.7 :** Dosage de TAC et TA.

## Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

---

### II.4.3. Déroulement d'un essai

L'eau CCP est fraîchement préparée. On vérifie la dureté désirée (35,45 et 55 °f) et le pH de la solution avant son utilisation pour assurer un meilleur déroulement de l'expérience. Après l'étalonnage du pH-mètre avec les deux tampons 4,00 et 7,00 et la mise en marche de tous les appareils et la stabilisation de la température du bain-marie, on verse 400 mL de la solution dans la cellule de travail ; quand la température de l'échantillon se stabilise à la température désirée (35,45 et 55°C), on déclenche l'agitation à 800 tour/min et le chronomètre au même temps, ce qui nous permet un bon suivi du pH et de la conductivité chaque 5 minutes.

On fait prélever 20 mL de la solution pour faire les dosages au début, au point critique et à la fin pour chaque expérience. Pour chaque échantillon prélevé, on prend une moitié pour le dosage du titre calcique TCa, l'autre moitié on fait le dosage du titre alcalimétrique TA et du titre alcalimétrique complet TAC.

À la fin de chaque expérience, on récupère le contenu de la cellule en la rinçant avec HCl à 1 M, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée.

### II.5. Etude inhibition d'entartrage

L'inhibiteur utilisé est le TD-ASCAL qui est un inhibiteur chimique à base de phosphonates dilué dans l'eau de la famille des produits dispersant (séquestrant) pour membrane.



**Figure II.8 :** Inhibiteur chimique TD-ASCAL.

#### II.5.1. Propriétés physiques et chimiques

- Etat physique : liquide
- Couleur : jaune

- Odeur : inodore
- Poids spécifique : 1,17 kg/L à 20°C
- pH (produit pur) : 2,4
- pH (sol 5% en eau distillée) : 2,8 environ
- Solubilité en eau (% en poids) : complète
- Point d'inflammation (°C) : >100.

### **II.5.2. Stabilité et réactivité**

- Stabilité : stable en conditions normales
- Incompatibilité (substances à éviter) : agents oxydants
- Produits dangereux de combustion ou décomposition : Phosphines, oxyde de carbone, nitrogène et phosphore
- Polymérisation dangereuse : aucune (la polymérisation est impossible)
- Conditions à éviter : contacts avec acides

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

### Chapitre III : Résultats et discussion

#### III.1. Introduction

Les principaux résultats expérimentaux et leurs discussions seront exposés dans ce chapitre. La méthode du PCR a permis d'obtenir tous les résultats en dégageant le CO<sub>2</sub> dissout dans la solution CCP jusqu'à ce que le pH diminue, ce qui indique le début de la précipitation. Ensuite, on a estimé la valeur du pH critique et le temps de germination correspondant.

Dans la première partie, on examine la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en soulignant l'impact de la dureté et de la température de l'eau CCP.

L'inhibition du tartre est abordée dans la deuxième partie en ajoutant un inhibiteur chimique à base de phosphonate. L'étude vise à évaluer le volume d'inhibiteur requis en fonction de la dureté de l'eau CCP (35, 45 et 55°f) et de sa température (35, 45 et 55°C).

#### III.2. Etude cinétique de précipitation du carbonate de calcium

##### III.2.1. Effet de la dureté de l'eau

Afin d'approfondir notre compréhension de l'impact de la dureté sur le processus d'entartrage, nous avons étudié la fluctuation du pH et de résistivité au fil du temps en utilisant des solutions CCP avec des niveaux de dureté de (35, 45 et 55°f). Les paramètres cinétiques de chaque solution sont déduits à partir du tracé des courbes (pH, temps), à savoir le temps de germination, noté  $t_g$ , et le pH critique noté  $pH_c$ .

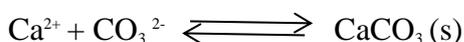
- **Evolution du pH et de résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f et à 35 °C**

##### a. Evolution de pH en fonction de temps

Les résultats obtenus lors du test nous permettent de tracer la courbe  $pH = f(\text{temps})$  représentée sur la Figure (III.1).

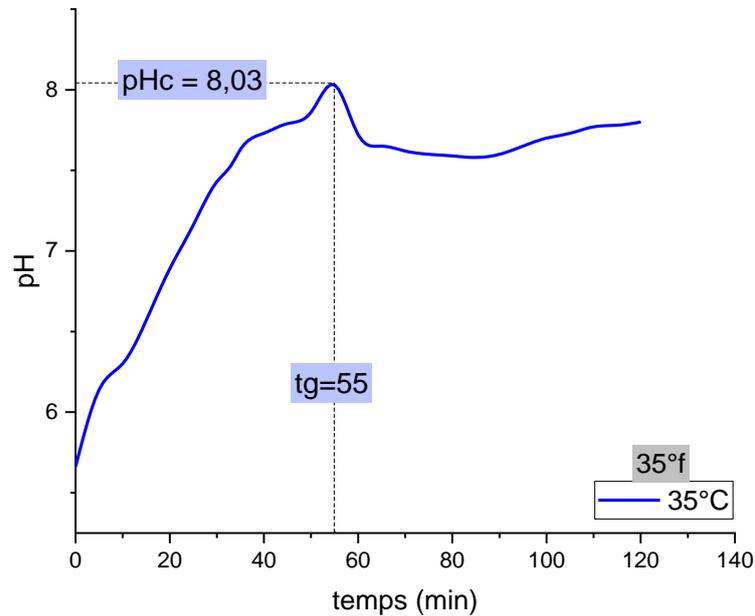
On observe trois phases distinctes, la première présente une augmentation du pH jusqu'au  $pH_c = 8,03$  à  $t_g = 55\text{min}$  : le dégazage de CO<sub>2</sub> qui prédomine sur la précipitation de CaCO<sub>3</sub>, puisqu'on n'a pas atteint un degré de sursaturation suffisamment élevé, engendre une consommation d'ions H<sup>+</sup>.

Dans la seconde, le pH tend à diminuer du fait de la précipitation du carbonate de calcium qui prend le pas sur le dégazage selon la réaction :



## Chapitre III : Résultats et discussion

Dans la dernière phase, le dégazage de  $\text{CO}_2$  et la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  tendent à s'équilibrer, donc on observe une légère remontée presque stabilisation.

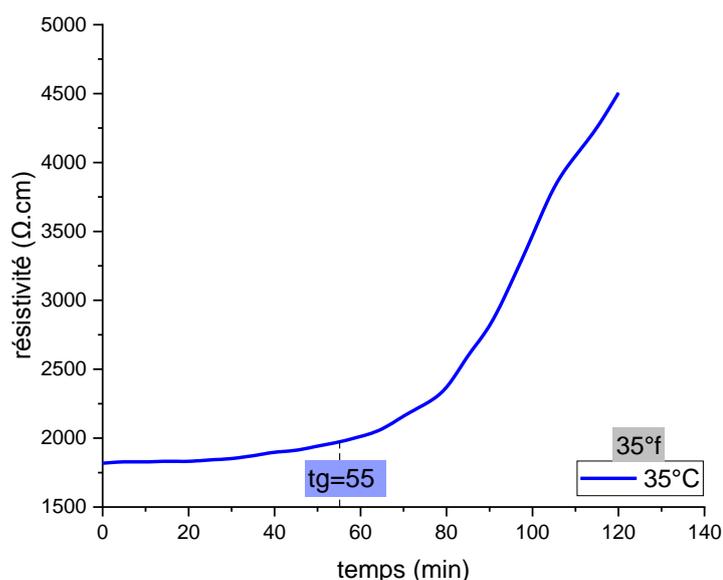


**Figure III.1:** Evolution du pH d'une eau CCP à 35°F et à 35°C.

### b. Evolution de la résistivité en fonction de temps

La résistivité, exprimée en  $\Omega \cdot \text{cm}$ , est de  $R/K$ , où  $R$  est la résistance et  $K$  la constante de la cellule, et elle est l'opposé de la conductivité, ça courbe est représentée dans la figure (III.2).

La conductivité correspond à la concentration d'ions dans l'eau. Ainsi, lorsque des précipitations se produisent, ce qui entraîne une consommation d'ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ...), on constate une baisse de la conductivité, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité à  $t_g = 55$  min.



**Figure III.2 :** Evolution de la résistivité d'une eau CCP à 35°f et à 35°C.

- **Evolution du pH et de la résistivité au cours du temps pour une eau CCP à 35°C et à différentes duretés**

### a. Evolution du pH en fonction du temps

La représentation graphique (III.3) illustre comment le pH évolue au fil du temps à différentes duretés et à 35°C.

La valeur maximale du pH critique est inversement proportionnelle à la dureté et elle est atteinte rapidement pour des duretés élevées, mais avec de petites différences. En effet, les valeurs de pH critique à 35°C pour 35, 45 et 55°f sont respectivement de 8,03 ; 7,77 et 7,34.

Il s'agit donc d'une sursaturation plus rapide pour les eaux de dureté plus élevée (55 min pour 35°f, 37 min pour 45°f et 26 min pour 55°f).

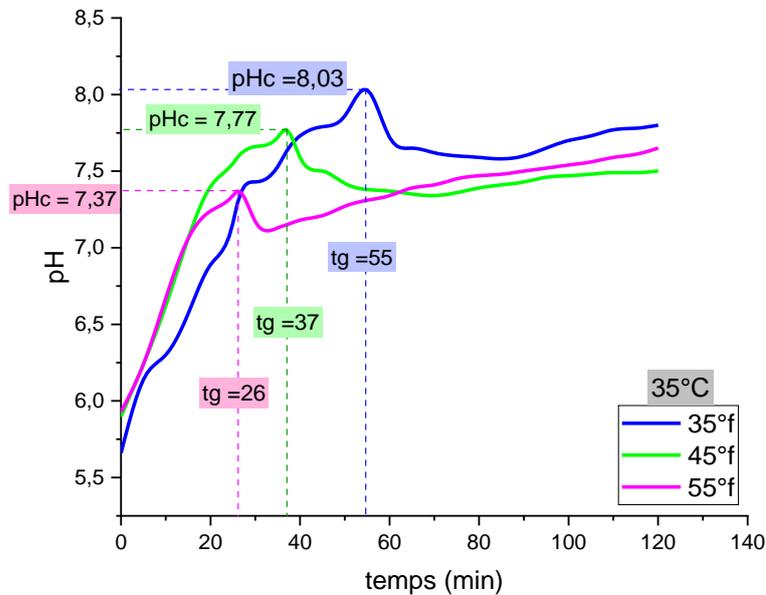
### B. Evolution de la résistivité en fonction du temps

La représentation graphique (III.4) illustre comment la résistivité évolue au fil du temps pour des eaux CCP à différentes duretés et à une température de 35 °C. L'évolution de la résistivité suit la même tendance pour les trois cas, avec un temps de germination inversement proportionnel à la dureté, passant de 55 minutes à 37 minutes puis à 26 minutes pour des duretés respectivement de 35, 45, et 55 °f.

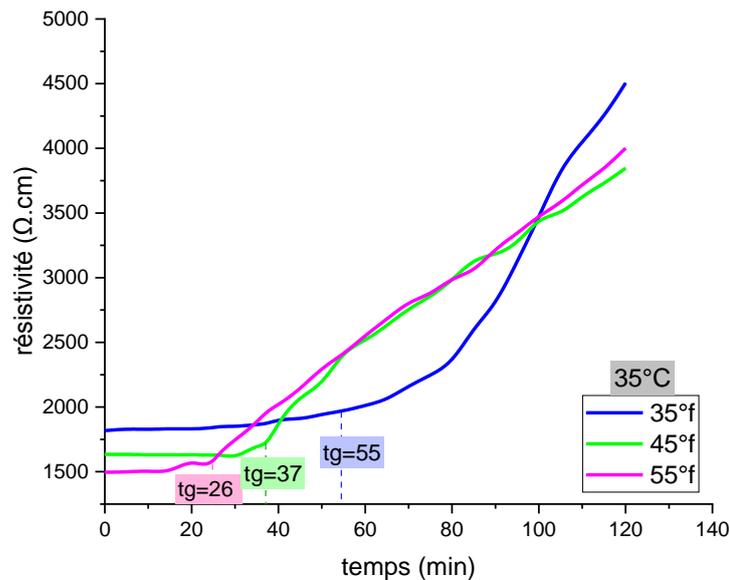
## Chapitre III : Résultats et discussion

La germination se caractérise par une croissance cristalline qui se traduit par une augmentation rapide de la résistivité au début de la précipitation rapide du  $\text{CaCO}_3$ , cette évolution qui ralentit à mesure que les conditions d'équilibre se rapprochent.

- Effet de la dureté à  $T=35^\circ\text{C}$

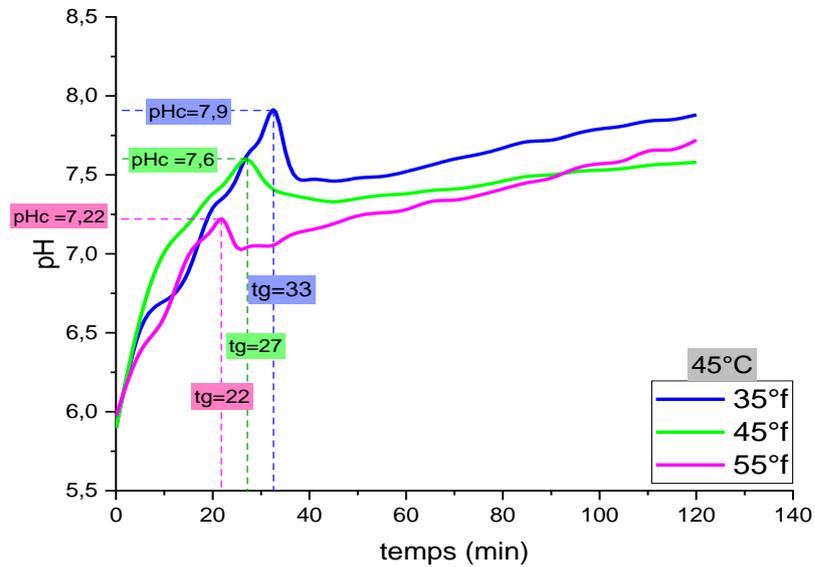


**Figure III.3 :** Evolution du pH des eaux CCP à  $35^\circ\text{C}$  et à différentes duretés.

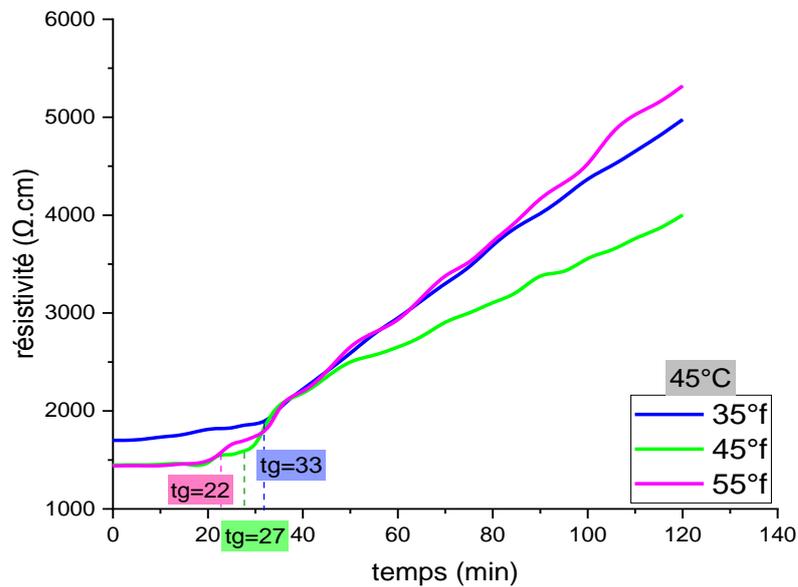


**Figure III.4 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à  $35^\circ\text{C}$  et à différentes duretés.

- Effet de la dureté à  $T=45^{\circ}\text{C}$

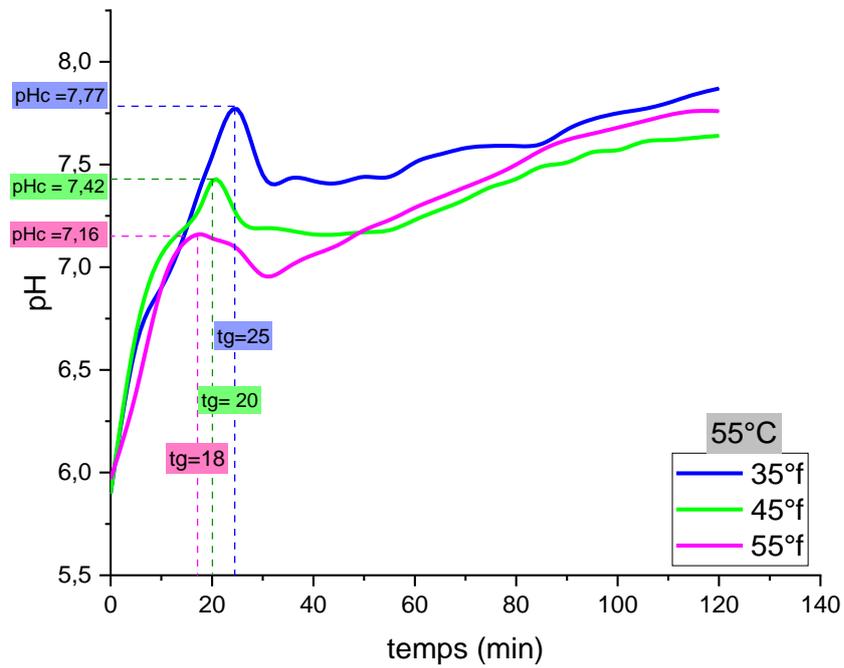


**Figure III.5 :** Evolution du pH des eaux CCP à  $45^{\circ}\text{C}$  et à différentes duretés.

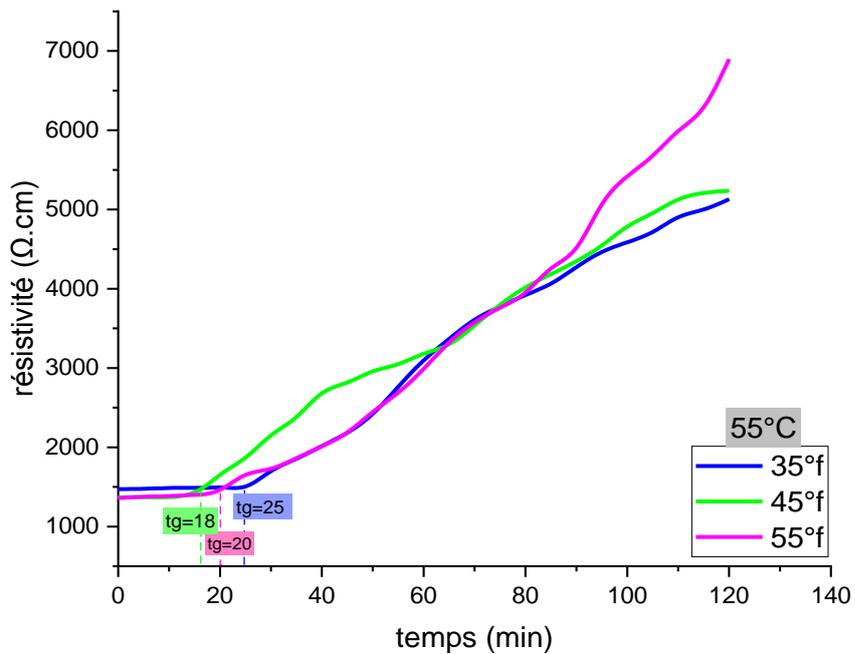


**Figure III.6 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à  $45^{\circ}\text{C}$  et à différentes duretés.

- Effet de la dureté à  $T=55^{\circ}\text{C}$



**Figure III.7 :** Evolution du pH des eaux CCP à  $55^{\circ}\text{C}$  et à différentes duretés.



**Figure III.8 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à  $55^{\circ}\text{C}$  et à différentes duretés.

### III.2.2. Effet de la température

Afin d'évaluer l'impact de la température sur le processus d'entartrage, nous avons étudié l'évolution du pH et de résistivité à trois températures différentes, à savoir 35, 45 et 55°C, pour une eau CCP à 35, 45 et 55°f de dureté.

- **Evolution du pH et de la résistivité en fonction du temps des eaux CCP à 35°f et à différentes températures**

- a. Evolution du pH en fonction du temps**

La figure III.9 montre l'évolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f et à différentes températures.

Cette figure indique que la température a un impact sur la cinétique d'entartrage, car les temps de formation du dépôt sont inversement proportionnels à la température de la solution CCP.

Comme la vitesse d'entartrage est favorisée à des températures élevées, pour une dureté de 35°f, le temps de germination passe respectivement de 55, 33, 25 minutes pour les températures 35,45 et 55°C.

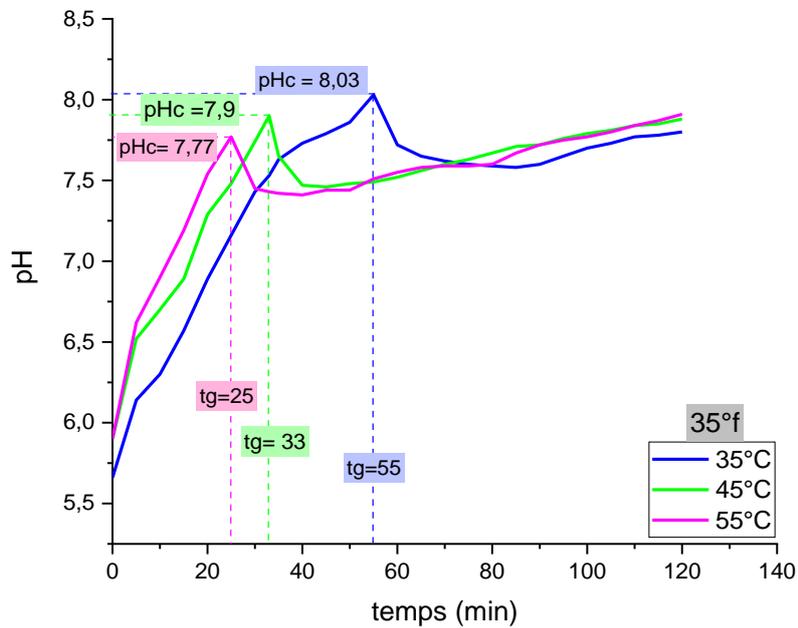
En effet, comme nous l'avons vu précédemment, cette augmentation de température entraîne une augmentation du pH qui est le principal facteur de la formation de tartre. Le fait d'augmenter la température accélère également le transport de toutes les substances chimiques qui participent à la formation du carbonate de calcium, ce qui augmente également la vitesse de la réaction de précipitation.

- b. Evolution de la résistivité en fonction de temps**

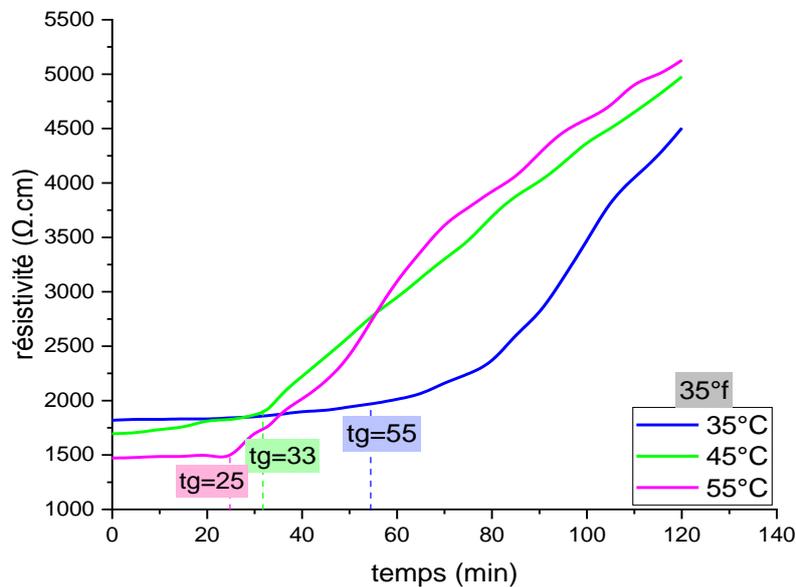
L'évolution de la résistivité pour une eau CCP à 35°f et à différentes températures est représentée dans la figure III.10.

Selon les trois courbes obtenues, il est observé que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la résistivité après une stabilisation, ce qui indique également le début de la formation du tartre. Cela conduit à des temps de germination plus courts, respectivement 55, 33 et 25 minutes pour les températures de 35, 45 et 55°C.

- Effet de la température à 35°f

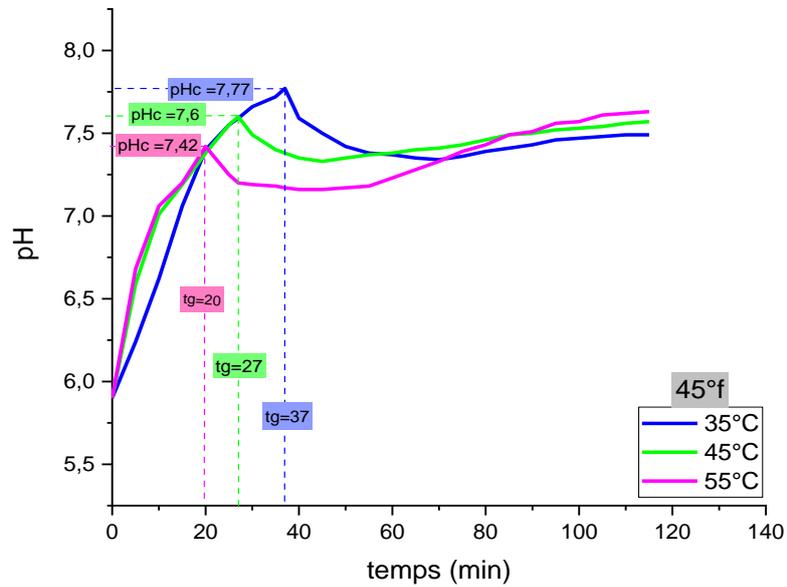


**Figure III.9 :** Evolution du pH des eaux CCP à 35°f et à différentes températures.

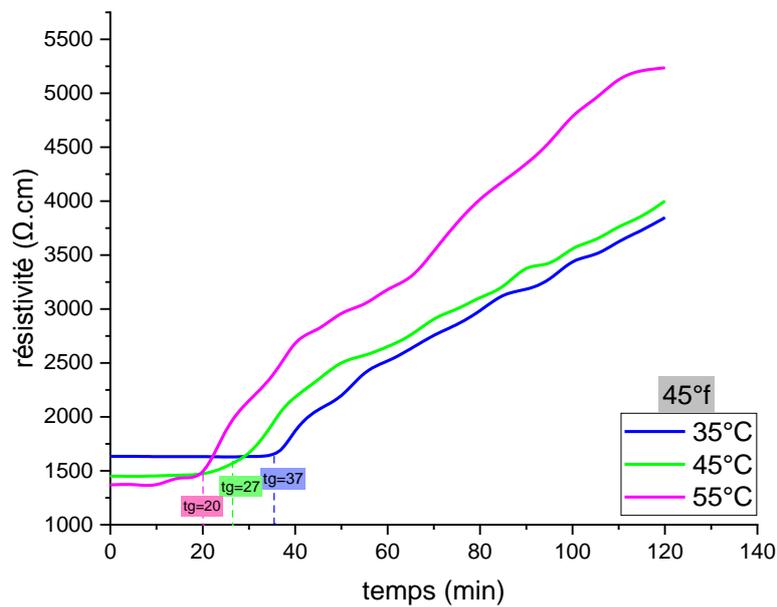


**Figure III.10 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 35°f et à différentes températures.

- Effet de la température à 45°f



**Figure III.11 :** Evolution du pH des eaux CCP à 45°f et à différentes températures.



**Figure III.12 :** Evolution de la résistivité des eaux CCP à 45°f et à différentes températures.

- Effet de la température à 55 °f

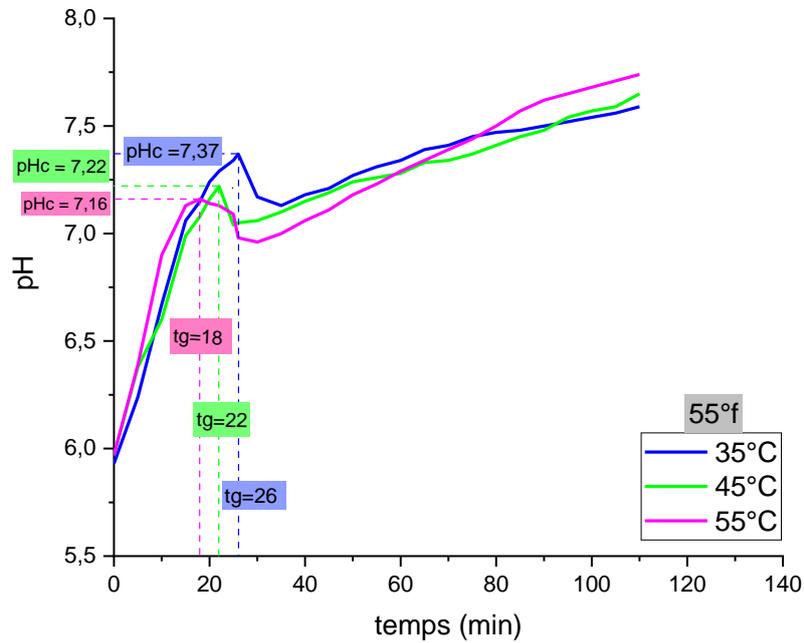


Figure III.13 : Evolution du pH des eaux CCP à 55°f et à différentes températures.

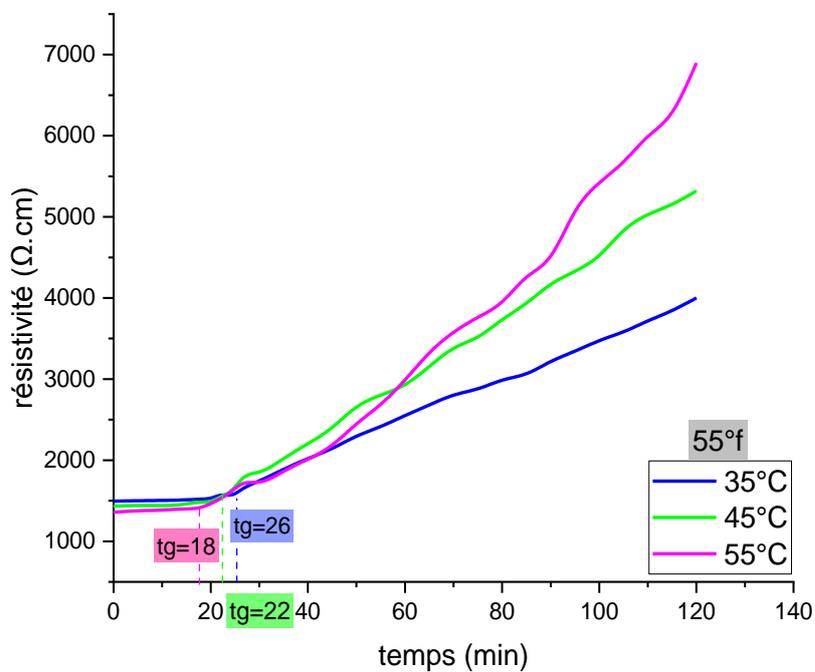


Figure III.14 : Evolution de la résistivité des eaux CCP à 55°f et à différentes températures.

## Chapitre III : Résultats et discussion

Les tableaux suivants représentent les différents paramètres tirés des courbes précédentes.

**Tableau III.1.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps initial (t=0min)

Dureté (°f)	Paramètres	Température (°C)		
		35	45	55
35	pH <sub>i</sub>	5,66	5,9	5,9
	Résistivité (Ω.cm)	1818	1695	1473
	TAC (°f)	35	36	36
	TA (°f)	0	0	0
45	pH <sub>i</sub>	5,9	5,9	5,9
	Résistivité (Ω.cm)	1634	1451	1370
	TAC (°f)	47	47	47
	TA (°f)	0	0	0
55	pH <sub>i</sub>	5,93	5,97	5,97
	Résistivité (Ω.cm)	1495	1433	1361
	TAC (°f)	55	55	55
	TA (°f)	0	0	0

**Tableau III.2.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps de germination

Dureté (°f)	Paramètres	Température (°C)		
		35	45	55
35	t <sub>g</sub> (min)	55	33	25
	pH <sub>c</sub>	8,03	7,9	7,77
	Résistivité (Ω.cm)	1972	1931	1504
	TCa (°f)	28	30	31
	TAC (°f)	30	31	32
	TA (°f)	0	0	0
45	t <sub>g</sub> (min)	37	27	20
	pH <sub>c</sub>	7,77	7,6	7,42
	Résistivité (Ω.cm)	1699	1582	1493
	TCa (°f)	36	37	38
	TAC (°f)	37	37,5	39
	TA (°f)	0	0	0
55	t <sub>g</sub> (min)	26	22	18
	pH <sub>c</sub>	7,37	7,22	7,16
	Résistivité (Ω.cm)	1625	1546	1420
	TCa (°f)	37	40	42
	TAC (°f)	37,5	39,5	41
	TA (°f)	0	0	0

## Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau III.3.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au temps final ( $t_f=120\text{min}$ ).

Dureté (°f)	Paramètres	Température (°C)		
		35	45	55
35	pH <sub>f</sub>	7,8	7,88	7,91
	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	4504,5	4975,1	5128,2
	TCa (°f)	16	13	12
	TAC (°f)	15,5	13,5	12,5
	TA (°f)	0	0	0
45	pH <sub>f</sub>	7,50	7,52	7,62
	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	3846,2	4000,6	5235,6
	TCa (°f)	17	15	12
	TAC (°f)	18	16	13
	TA (°f)	0	0	0
55	pH <sub>f</sub>	7,65	7,72	7,76
	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	4000	5319,1	6896,6
	TCa (°f)	17	13	9
	TAC (°f)	17	13,5	10
	TA (°f)	0	0	0

Nous observons :

### a. Pour le pH

Le pH évolue en fonction du temps pour tous les cas, peu importe la dureté et la température de l'eau. Au début, le pH augmente, jusqu'à atteindre des valeurs critiques inversement proportionnelles à la température et à la dureté, comme le montre les tableaux précédents. Ensuite, il commence à chuter, ce qui indique le début de la précipitation du carbonate de calcium, puis il remonte lentement jusqu'à la fin de l'expérience.

### b. Pour la résistivité

En remarquant que la résistivité atteint une valeur critique et le temps de germination au même temps avec le pH pour les différentes duretés et températures. On observe une légère diminution de la résistivité au point initial et critique à cause de l'augmentation de la température et de la dureté, par contre au point final, la charge ionique de  $\text{Ca}^{2+}$  diminue, ce qui entraîne la chute de la conductivité qui explique l'augmentation de la résistivité.

### c. Pour le titre calcique

Le titre calcique est stable au point de départ, après on observe une légère baisse au point critique. À la fin, il y a une chute significative du titre calcique.

## Chapitre III : Résultats et discussion

### d. Pour le titre alcalimétrique TA et titre alcalimétrique complet TAC

Le titre alcalimétrique reste nul au cours de toutes les manipulations puisque on n'a pas atteint un  $\text{pH} > 8,3$  (P.SAVARY, 2009).

Pour le titre alcalimétrique complet, on observe que son évolution se fait en parallèle avec le titre calcique : en effet, la diminution de TCa engendre une diminution de TAC.



$$\text{TAC} = \text{TA} + [\text{HCO}_3^-]$$

Autant que  $\text{TA}=0$  donc  $\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-]$ .

### III.2.3. Etude comparative avec la méthode de pH critique

L'étude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition par la technique du pH critique est déjà présentée par SACI Halima et OUKHEMAMOU Salma encadré par Monsieur KETRANE au niveau de laboratoire LECVE de l'université de Bejaïa.

Les tableaux suivant représentent les comparaisons entre la méthode de PCR et la méthode de pH critique :

**Tableau III.4 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de la PCR.

		Température (°C)		
Dureté (°f)	Paramètres	35	45	55
35	$\text{pH}_c$	8,03	7,9	7,77
	$t_g$ (min)	55	33	25
45	$\text{pH}_c$	7,77	7,6	7,42
	$t_g$ (min)	37	27	20
55	$\text{pH}_c$	7,37	7,22	7,16
	$t_g$ (min)	26	22	18

## Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau III.5 :** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de pH critique.

		Température (°C)		
Dureté (°f)	Paramètres	30	40	50
<b>30</b>	<b>pH<sub>c</sub></b>	9,03	8,83	8,50
	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	16	13	12
<b>40</b>	<b>pH<sub>c</sub></b>	8,83	8,61	8,43
	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	14	9	7
<b>50</b>	<b>pH<sub>c</sub></b>	8,81	8,11	7,91
	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	12	8	6

D'après les tableaux précédents on observe que le pH<sub>c</sub> est atteint plus rapidement par la méthode de pH critique et le temps de germination t<sub>g</sub> est plus petit par rapport à la méthode de PCR cela est expliqué par l'ajout de NaOH qui a jouer le rôle de catalyseur pour la précipitation de tartre.

### III.2.4.Evaluation des masses déposées du tartre

Nous avons effectué la filtration dans le but de déterminer la masse totale déposée et d'estimer le pourcentage de dépôt en homogène (précipitation dans la solution) et en hétérogène (précipitation sur les parois). Grâce à cette opération, nous avons pu mesurer la quantité de tartre présente dans la solution et ensuite déduire la quantité déposée sur la paroi de la cellule. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.6.** Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour [35°f, 35°C][45°f,45°C][55°f,55°C].

Dureté (°f)	Température (°C)	Masse totale déposé (mg)	Homogène		Hétérogène	
			Masse déposé (mg)	%	Masse déposé (mg)	%
<b>35</b>	<b>35</b>	76	17,8	23,42	58,2	76,58
<b>45</b>	<b>45</b>	120	42,6	35,5	77,4	64,5
<b>55</b>	<b>55</b>	148	69,8	47,16	78,2	52,84

## Chapitre III : Résultats et discussion

---

Selon les résultats obtenus, il est évident que les précipitations des eaux sont beaucoup plus élevées en hétérogène qu'en homogène, c'est-à-dire que le  $\text{CaCO}_3$  est généré mais sur les parois de la cellule en téflon. L'augmentation de la température et de la dureté de la solution CCP entraîne également une augmentation de la masse homogène et hétérogène déposée. Cela explique pourquoi il y a une formation de tartre dans les conduites d'eau chaude et dure.

### **III.3. Inhibition du phénomène d'entartrage**

Cette étude consiste à ajouter des différents volumes de l'ordre de  $\mu\text{L}$  pour une eau CCP à différentes températures et duretés dans le but de déterminer la concentration optimale d'un inhibiteur chimique (TD-ASCAL), où son efficacité est maximale. Cette concentration est désignée par l'obtention de l'effet de seuil.

#### **III.3.1. Evolution de pH et de la résistivité d'une eau CCP en fonction de temps en présence d'inhibiteur TD-ASCAL**

##### **a. Evolution de pH en fonction de temps**

La figure (III.15) représente l'évolution de pH en fonction de temps à  $35^\circ\text{f}$  et à  $35^\circ\text{C}$ . On observe que les courbes ont presque la même allure et que le pH augmente plus rapidement après l'ajout de l'inhibiteur. Le pH critique est atteint plus rapidement par la courbe de référence avec une valeur de 8,03 pour un temps de germination de 55 minutes que celui de la concentration de  $0,5 \mu\text{L/L}$  qui est de 8,49 pour  $t_g = 65$  minutes, par contre l'inhibition est totale pour les concentrations 1 et  $2 \mu\text{L/L}$ .

##### **b. Evolution de la résistivité en fonction de temps**

L'évolution de la résistivité en fonction du temps est observée sur la figure (III.16) pour une eau CCP à  $35^\circ\text{f}$  et à  $35^\circ\text{C}$ . On remarque que quelle que soit la concentration ajoutée, la résistivité reste constante tout au long de l'expérience. Cela est dû à la charge ionique qui reste stagnante à cause de l'inhibiteur chimique qui a bloqué totalement la précipitation de carbonate de calcium.

#### **III.3.2. Effet de la température sur l'efficacité de TD-ASCAL ajoutés pour une eau CCP**

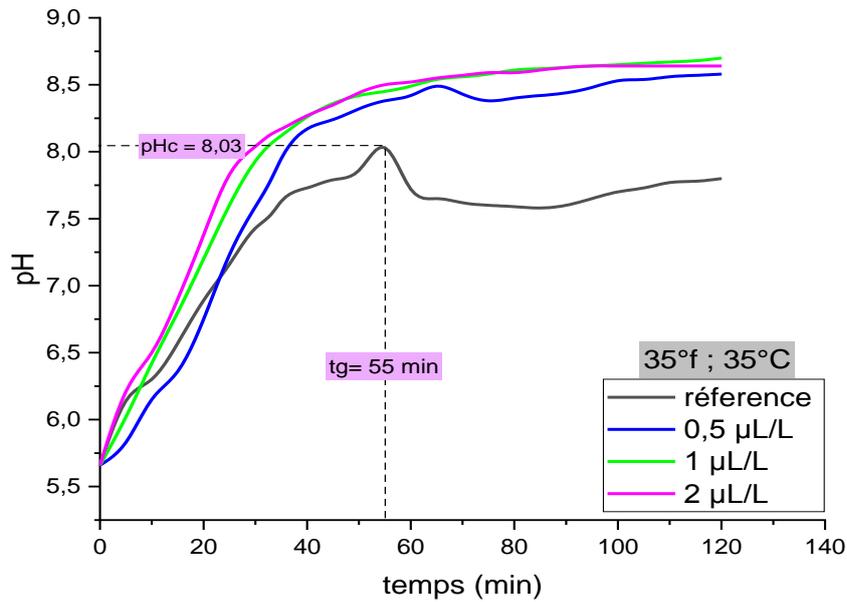
Nous observons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température, c'est ce qui est remarquable dans les figures (III.15 et III.19) où la concentration d'inhibiteur utilisée devient plus importante :  $1 \mu\text{L/L}$  a été ajouté à  $35^\circ\text{C}$  et à  $55^\circ\text{C}$ , elle

## Chapitre III : Résultats et discussion

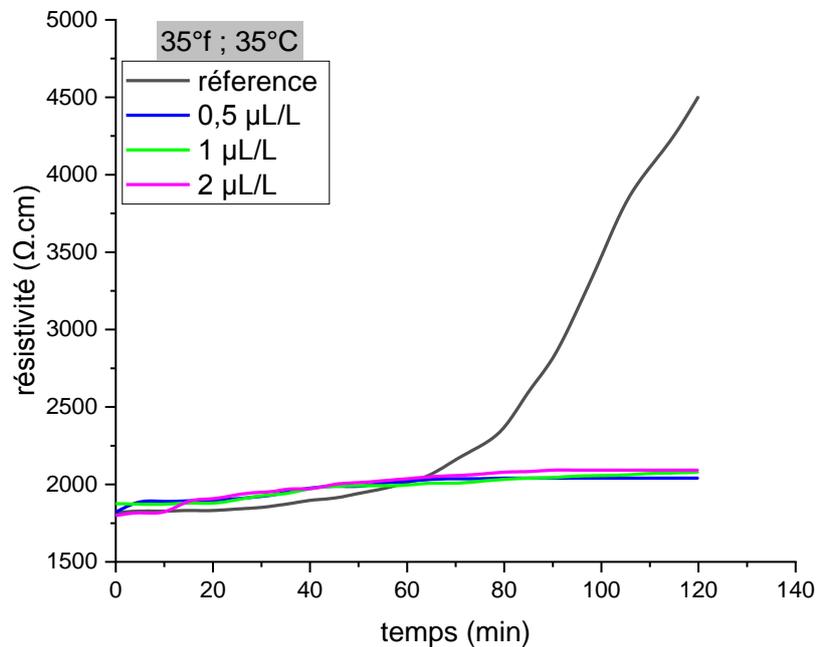
---

arrive jusqu'à 12  $\mu\text{L/L}$ . On remarque également que la dureté n'a pas vraiment d'influence sur la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  à faibles températures, ce qui est constaté dans les figures (III.27 et III.31) où 9  $\mu\text{L/L}$  ont été ajoutés à 35°C et à 55°C elle atteint 70  $\mu\text{L/L}$ .

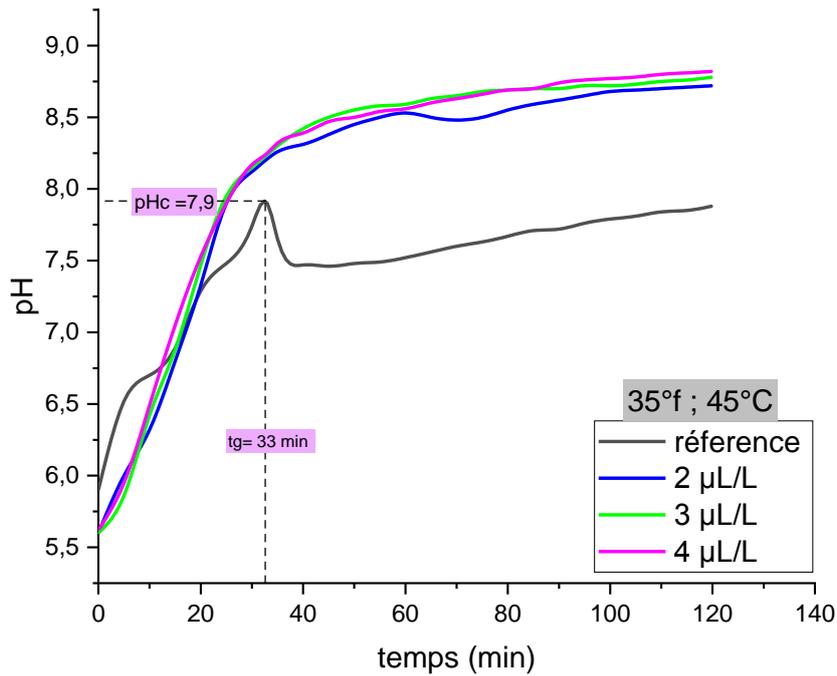
- Effet de la concentration d'inhibiteur à 35 °f



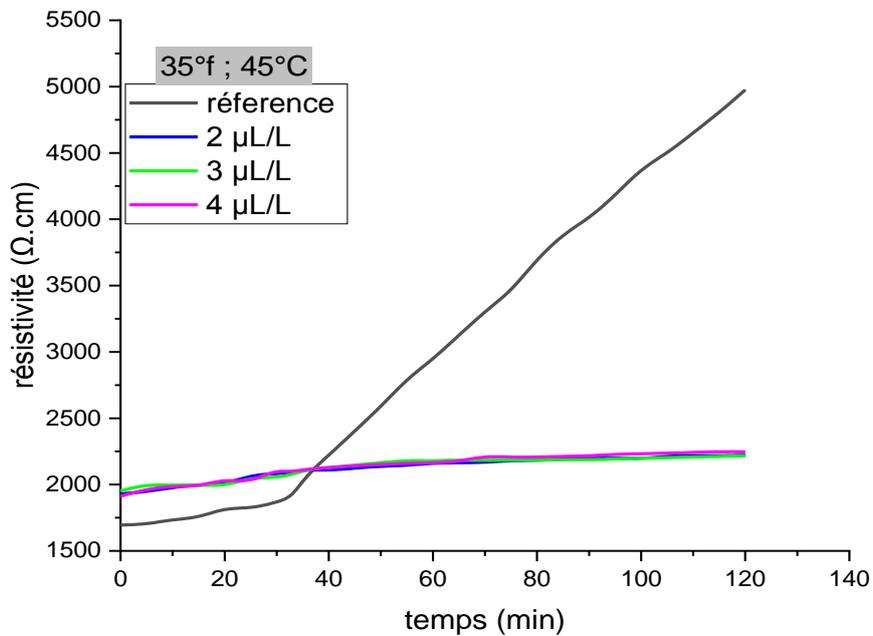
**Figure III.15 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



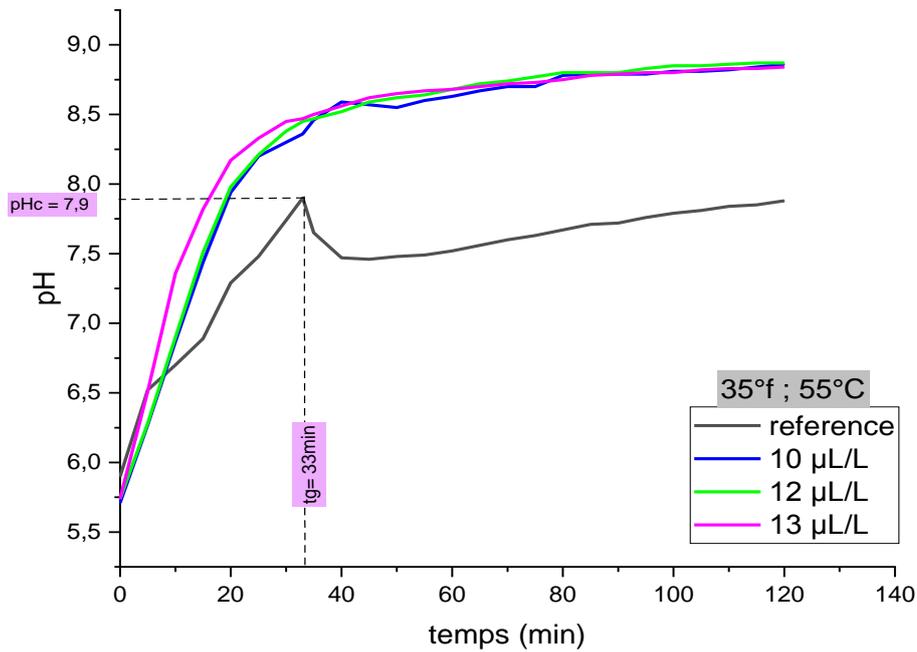
**Figure III.16 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



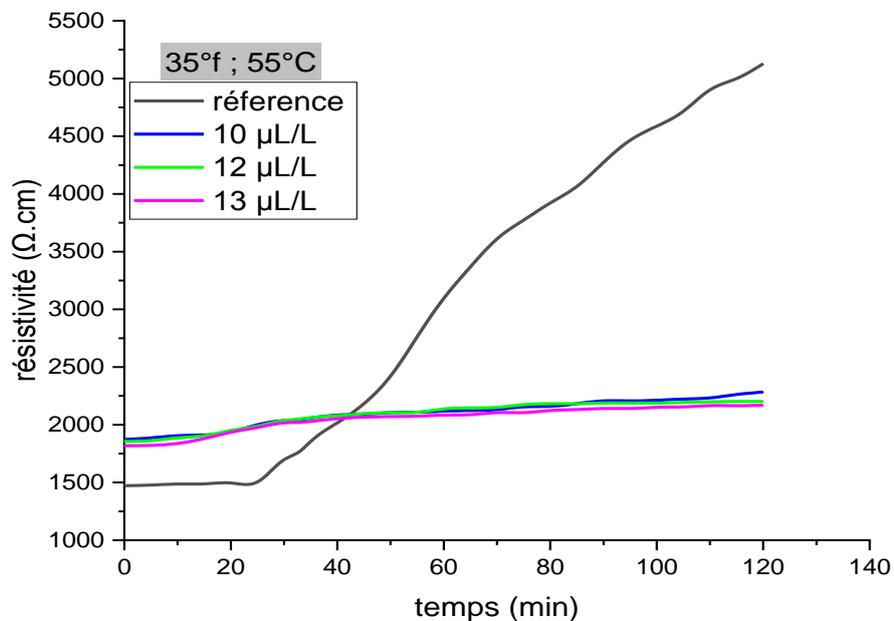
**Figure III.17 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



**Figure III.18 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

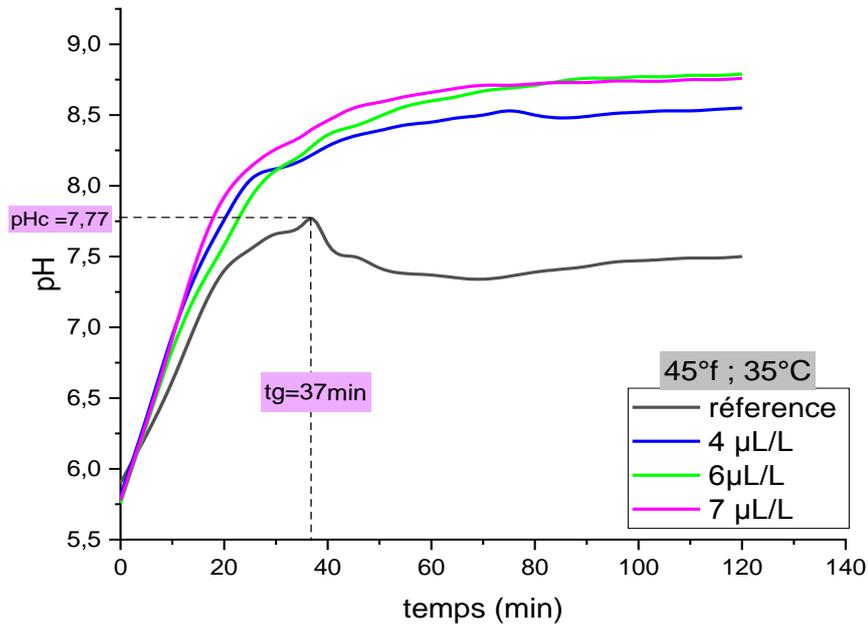


**Figure III.19 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

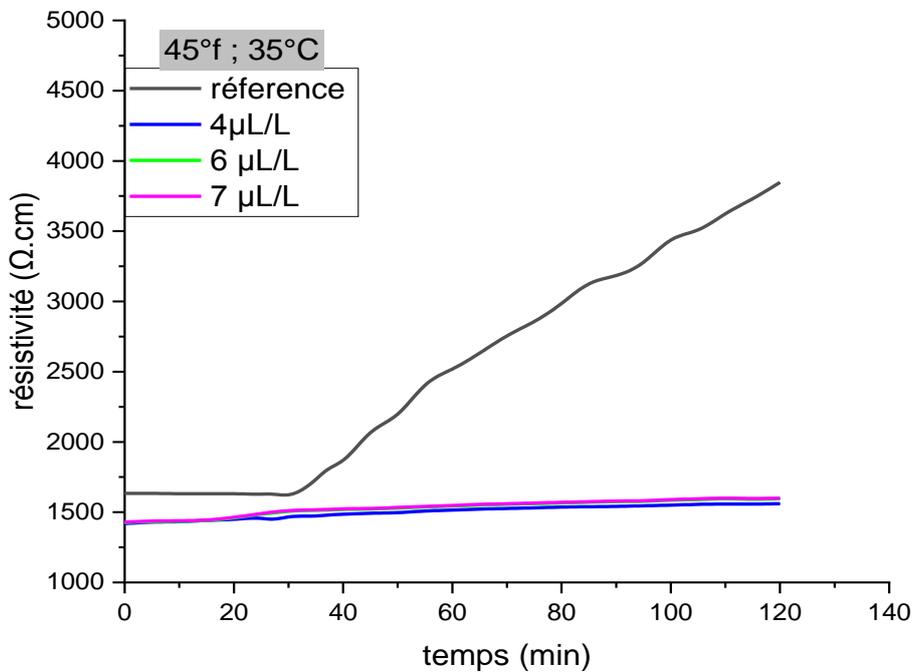


**Figure III.20 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 35 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

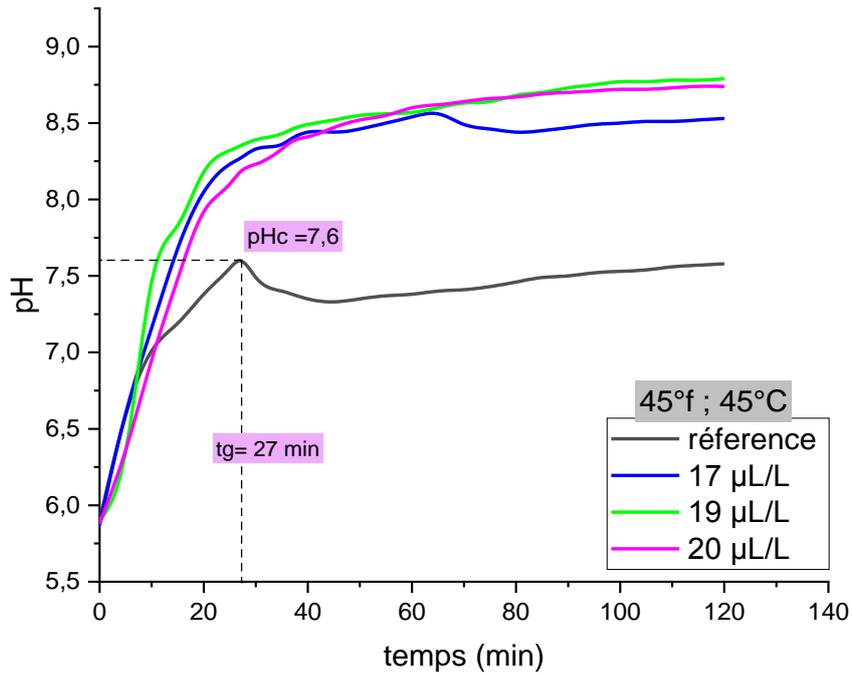
- Effet de la concentration d'inhibiteur à 45 °f



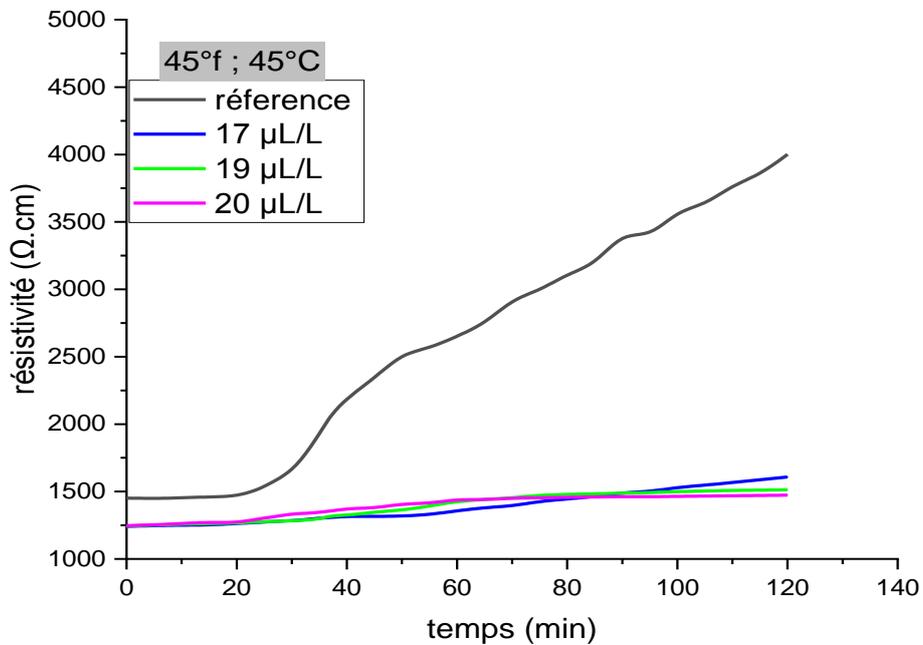
**Figure III.21 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



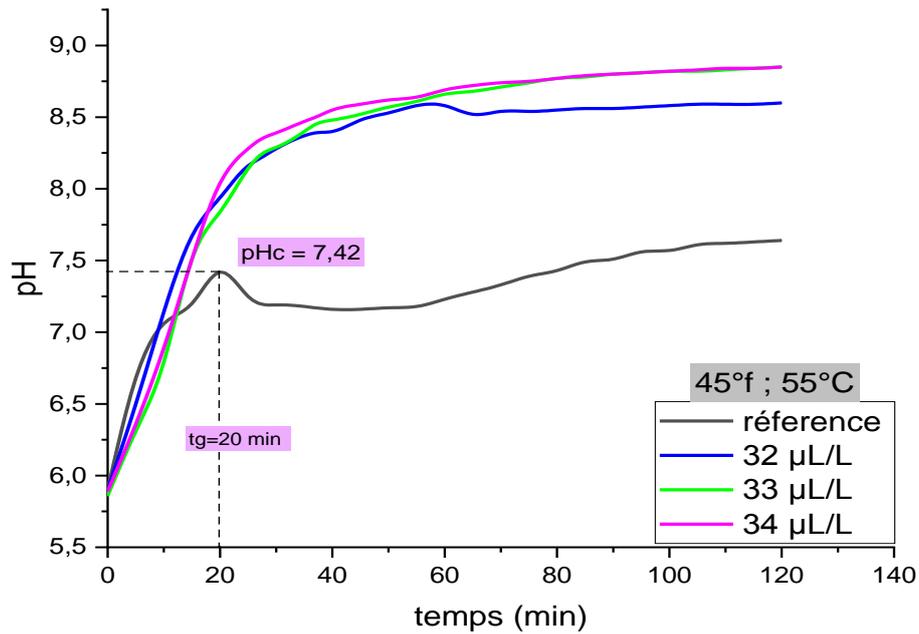
**Figure III.22 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



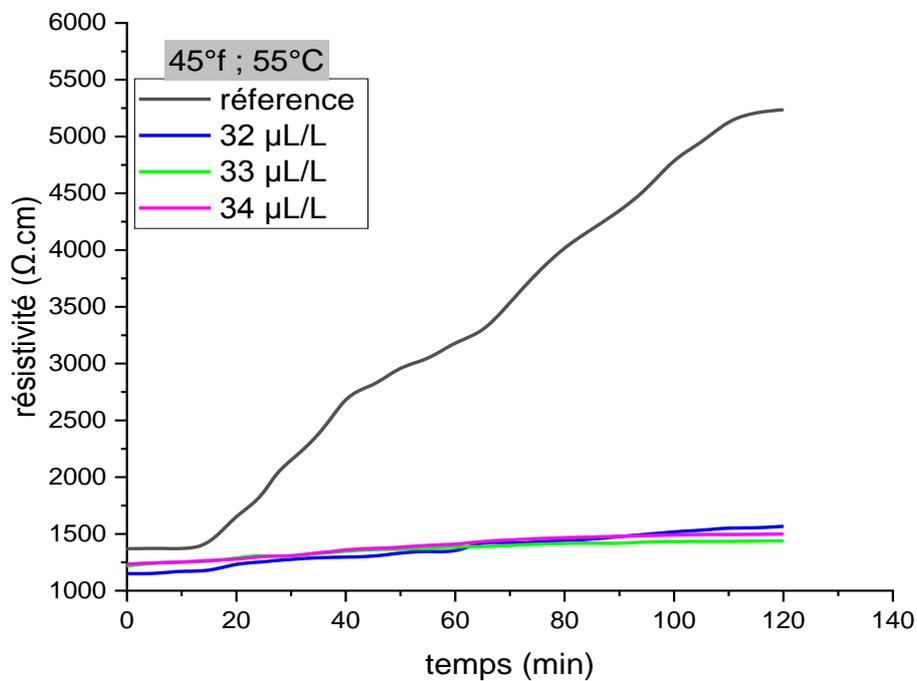
**Figure III.23 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



**Figure III.24 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

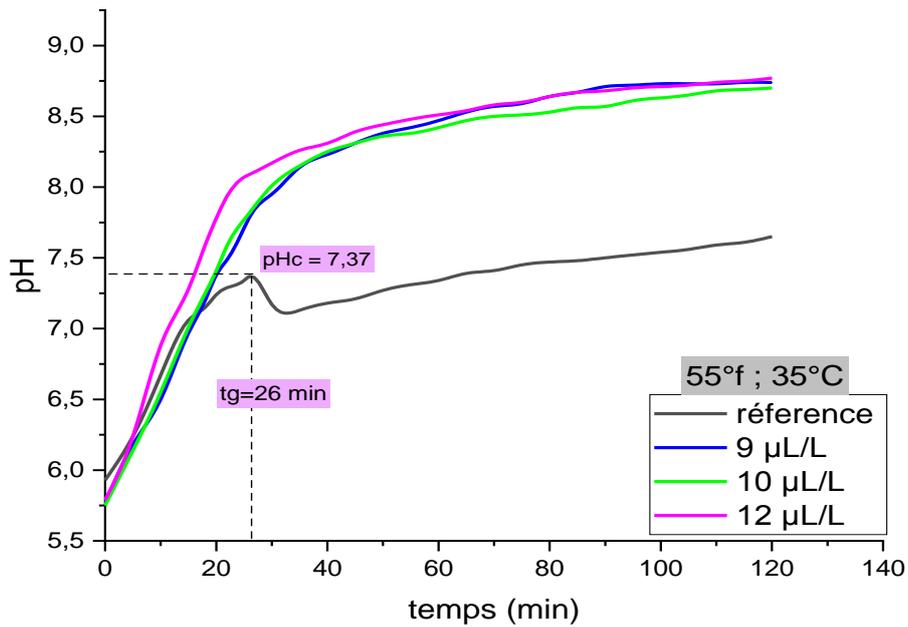


**Figure III.25 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

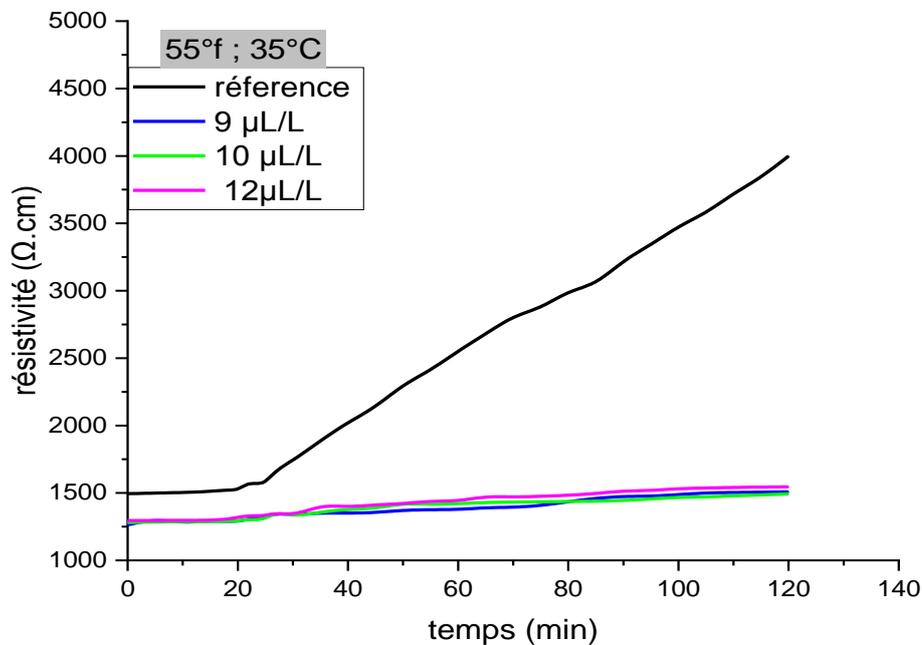


**Figure III.26 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 45 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

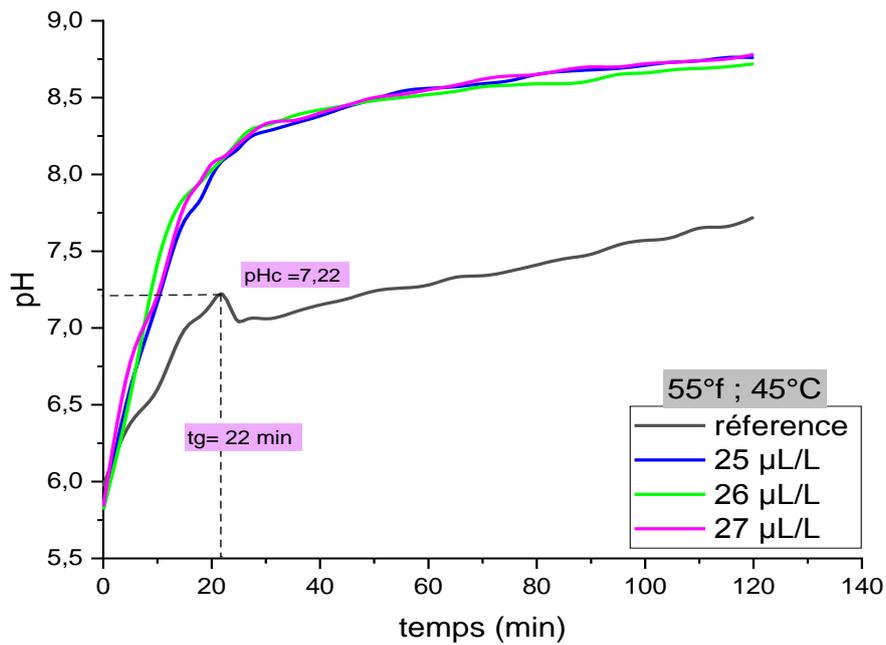
- Effet de la concentration d'inhibiteur à 55 °f



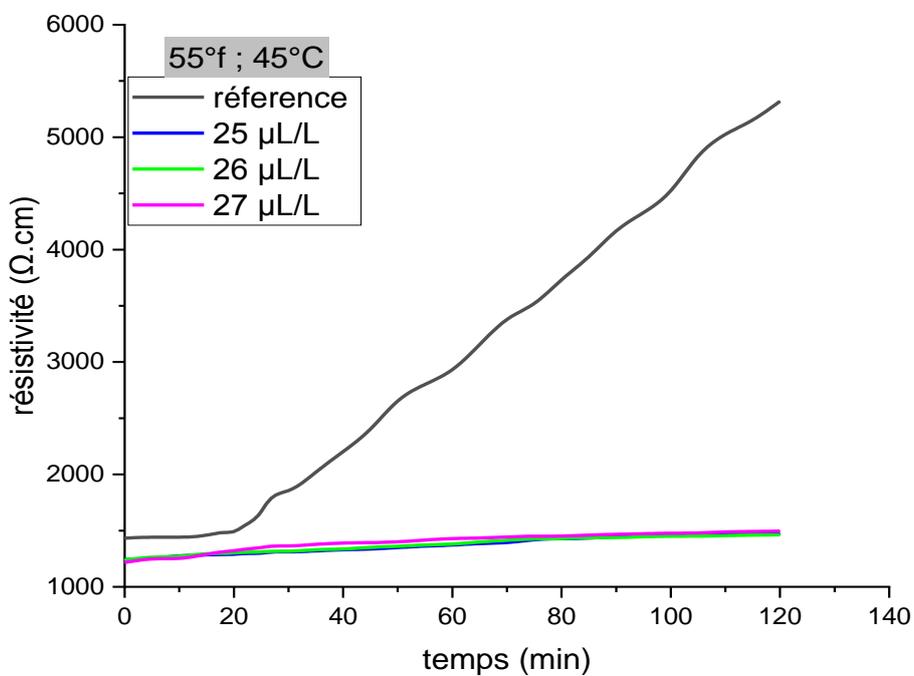
**Figure III.27 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



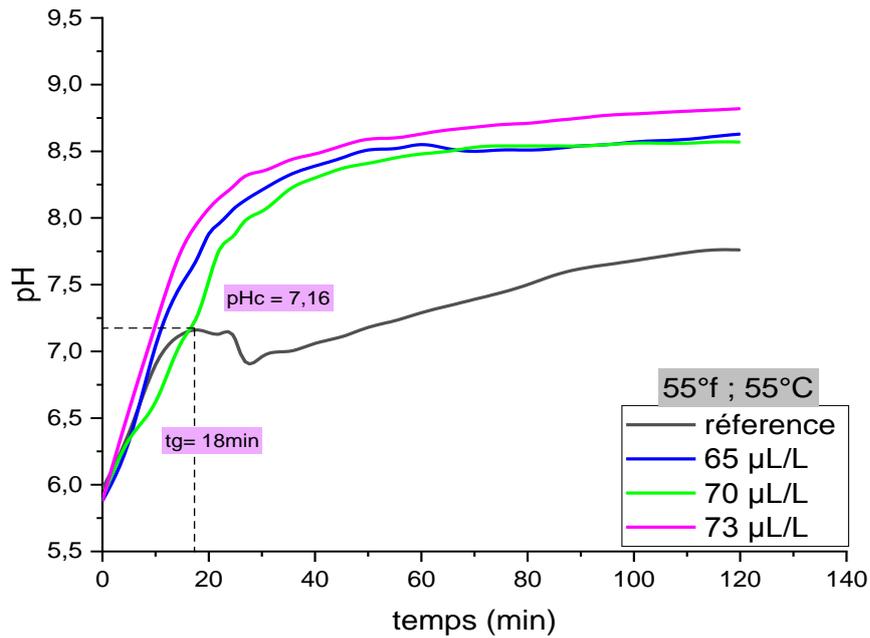
**Figure III.28 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 35 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



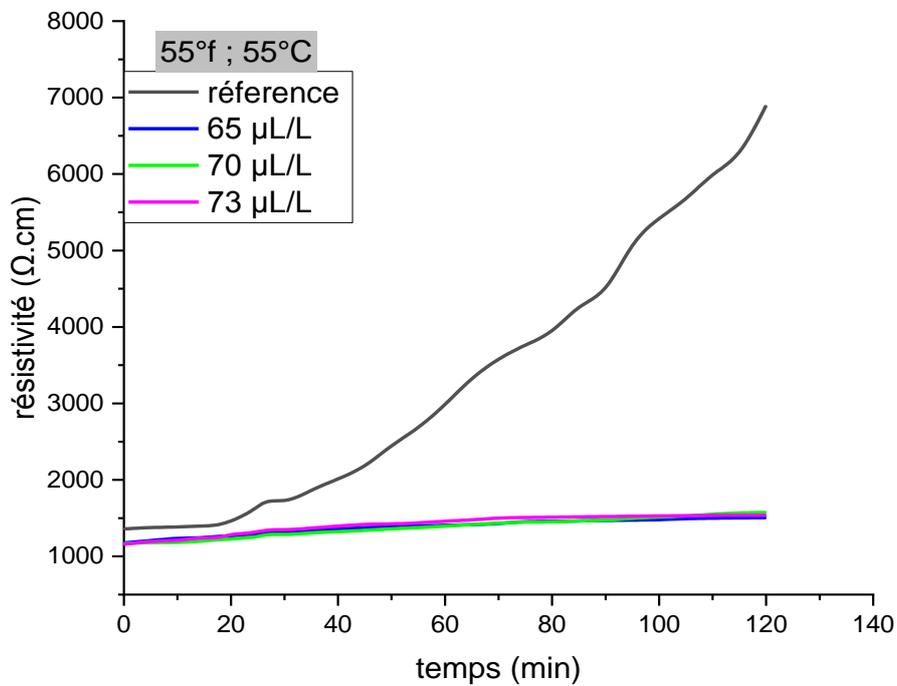
**Figure III.29 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



**Figure III.30 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 45 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



**Figure III.31 :** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.



**Figure III.32 :** Evolution de la résistivité en fonction du temps pour une eau CCP à 55 °f, 55 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

## Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau III.7 :** Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode de PCR.

Dureté (°f)	Concentration d'inhibiteur (µL/L)		
	35°C	45°C	55°C
35	1	3	12
45	6	19	33
55	9	25	70

Le tableau (III.5) regroupe toutes les valeurs des concentrations optimales obtenues à diverses duretés et températures sur le substrat en téflon. Les valeurs de concentration ajoutée à grande température 55°C pour 35, 45, 55°f sont respectivement 12, 33, 70 µL/L, par contre celles utilisées à faible température 35°C (1, 6, 9 µL/L) pour les duretés 35, 45, 55°f, ce qui montre quand, en augmentant la température, la concentration d'inhibiteur devient importante. Il est possible d'interpréter cela comme le fait que la solution est extrêmement riche en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à une température de 55 °f, ce qui permet aux molécules de TD-ASCAL de s'adsorber sur les premières associations de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , les empêchant ainsi d'atteindre une taille critique. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir une forte sursaturation pour former des amas qui forment des germes stables.

### III.3.3. Etude comparative avec la méthode de pH critique

Le tableau suivant représente les différentes concentrations d'inhibiteur utilisées par la méthode de pH critique :

**Tableau III.8 :** Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode de pH critique.

Dureté (°f)	Concentration d'inhibiteur (µL/L)		
	35°C	45°C	55°C
30	8,4	15,2	21,8
40	20	45	73
50	24	68	113

D'après les deux tableaux III.7 et III.8 on constate que la quantité d'inhibiteur utilisée par la méthode pH critique est beaucoup plus importante que celle utilisée par la méthode de PCR en utilisant le même inhibiteur chimique TD-ASCAL.

# **Conclusion**

# Conclusion

---

## Conclusion

L'entartrage est un phénomène qui se produit sur n'importe quelle surface. Il est assez lent et prend du temps pour se manifester. Il est nécessaire de le provoquer d'une manière artificielle rapide proche des conditions naturelles dans le but d'estimer l'efficacité des inhibiteurs.

Le travail présent s'intéresse à la compréhension du mécanisme d'entartrage, mais également du mécanisme de son inhibition. Pour suivre la cinétique d'entartrage, on a utilisé une méthode chimique qui est la précipitation contrôlée rapide (PCR), qui consiste à dégazer le CO<sub>2</sub> d'une eau CCP par une agitation modérée qui atteint 800 tour/minute à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour ce faire, différents paramètres, notamment la dureté de l'eau et la température, ont été suivis. Concernant le mécanisme d'inhibition, un inhibiteur à base de phosphonate appelé TD-ASCAL a été utilisé comme traitement chimique antitartre.

Cette recherche a abouti aux résultats suivants :

- Au fur et à mesure que la dureté et la température de l'eau augmente, la précipitation de carbonate de calcium augmente et le temps de germination diminue.
- Le titre alcalimétrique reste nul au pH<8,3.
- L'évolution de TAC se fait en parallèle avec le titre calcique.
- Plus la température et la dureté augmente plus la précipitation de CaCO<sub>3</sub> augmente en hétérogène qu'en homogène.
- L'inhibiteur agit par « effet de seuil ».
- Les volumes de l'inhibiteur utilisés sont de l'ordre de microlitre.
- La quantité de l'inhibiteur utilisée est liée à la température et la dureté de l'eau.
- La résistivité reste presque constante quelle que soit la concentration d'inhibiteur ajoutée à cause de la charge ionique stagnante ce qui signifie l'efficacité de ce traitement à 100 %.

# Conclusion

---

## **Perspectives**

Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'action des inhibiteurs chimiques TD-ASCAL, il serait préférable de compléter cette étude par :

- Une étude approfondie sur la formation du tartre sur le substrat en PTFE (Téflon)
- Une analyse plus détaillée du processus d'inhibition du dépôt de tartre.
- Des tests avec des eaux réelles, pour voir l'influence des autres ions sur les mécanismes d'inhibition, ainsi que l'effet d'inhibition sur d'autres substrats.
- Des méthodes d'étude permettent de mesurer la concentration de chaque ion dans l'eau afin de suivre leur évolution au fil du temps.

# **Références bibliographique**

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographique

**ADOUANE S, 2020**

«Étude cinétique et inhibition du phénomène d'entartrage en utilisant un inhibiteur chimique par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en Polypropylène (PP) ». Mémoire de master, Université A. Mira Bejaia (2020).

**AIDOU D R, 2017**

« Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat Université de Ferhat Abbas Setif-1, Algérie (2017)

**ALUOCHE S & YAHIAOUI S, 2019)**

« Etude de l'effet inhibiteur de l'extrait du Grenadier (Punica Granatum) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium », Mémoire de master Université A. MIRA – BEJAIA (2019)

**Anses, 2019**

Anses, procédés anti-tartre non conventionnels dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine, avis de l'anses, rapport d'expertise collective, janvier 2019, édition scientifique.

**ARSA, 2015**

Agence Régionale de Santé d'Auvergne (ARSA) France. « La qualité de l'eau destinée à la consommation humaine en auvergne », 2015.

**BELARBI Z, 2009**

« Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2009)

**BELARBI Z, 2014**

« Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2014)

## Références bibliographiques

---

### **BENMOUSSA H, 2018**

H. BENMOUSSA, cours « Cours chimie des eaux ». Oran, (2017 - 2018).

### **BENSADI L, 2020**

« Etude comparative sur l'effet d'inhibiteurs chimiques d'entartrage par voie électrochimique». Mémoire de master, Université A.Mira Bejaia (2020).

### **BENSLIMANE S, 2017**

« Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna): développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés (équilibre calco-carbonique, corrosion, dépôts,...) et du traitement (deminéralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna,Algérie (2017).

### **BOULAHLIB Y, 2015**

« Contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université des FrèresMentouri, Constantine (2015).

### **BOUKHELKHAL A, 2013**

« Modélisation et simulation des phénomènes d'entartrage : étude de l'équilibre calco-carbonique des eaux saumâtres et l'effet de la précipitation des sels ». Mémoire de master, Université de SAAD DAHLEB de Blida (2013).

### **C.I. eau**

(Le centre d'information sur l'eau)

<https://www.cieau.com/espace-enseignants-et-jeunes/les-enfants-et-si-on-en-apprenait-plus-sur-leau-du-robinet/cycle-de-leau/>

### **CHAIB W, 2016**

« L'effet des eaux chaudes albiennes sur l'homme et l'environnement de la région d'Oued Righ, Sud-est Algérien ». Thèse de Doctorat. Option Hydrogéologie, Université Badji Mokhtar-Annaba(2016).

## Références bibliographiques

---

### **CHHIM N, 2019**

« 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 DE TOULOUSE (2019).

### **CHERCHARI N & CHIKBOUNI W, 2005**

« Etude comparative de cinq inhibiteurs d'entartrage par la technique granoampérométrique ». Mémoire de master, université A-mira de Bejaia, 2005.

### **CHETTOUT O & CHERDOUANE N, 2022)**

« Etude cinétique du phénomène d'entartrage et de son inhibition avec l'inhibiteur TD-ASCAL par la méthode de dégazage contrôlé de CO<sub>2</sub> sur un substrat en polychlorure de vinyle (PVC)» Mémoire de master, Université A. Mira de Bejaia (2022)

### **CHOCAT B et al, 2015**

Chocat, B., Levi, Y., BreLOT, E. « L'eau du robinet est-elle différente de l'eau en bouteille? .Méli-Mélo. Démêlons les fils de l'eau », 2015.

### **COSANDEY C, 2003**

« Les eaux courantes géographie et environnement ». Edition belin, 2003.

### **Décret exécutif n° 11-125, 2011**

Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.

### **DEGRÉMONT, 1989**

« Mémento technique de l'eau ». Tom1, 9ème édition. Technique et documentation, France(1989).

### **DESJARDINS R, 1990**

« Le traitement des eaux ». Deuxième édition, Montréal, janvier 1990.

## Références bibliographiques

---

### **DIRANY A et al, 2016**

(Dirany, A.; Drogui, P, El Khakani, M.A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems. Environmental Chemistry Letters. 2016).

### **DROCHON M, 2018**

« Cristallisation sous champ magnétique : applications dans la prévention du phénomène d'entartrage ». Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE BORDEAUX (2018).

### **ELFIL H, 1999**

« Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud Tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage ». Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse (1999).

### **ELFIL H, 2005**

« 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).

### **ELFIL H, 2006**

« Phénomène d'entartrage : Système calco-carbonique  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ». Centre de recherche et des technologies de l'eau, MEDREC (2006).

### **FLORIANE M, 2006**

« Compréhension des phénomènes interraciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en oeuvre ». Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-LYON-1(2006).

### **FNS, 2013**

Fondation nationale de la santé, « Manuel pratique d'analyse de l'eau ». 4<sup>ème</sup> édition, Brasilia(2013).

## Références bibliographiques

---

### **GHORBEL A et al, 2001**

(A .GHORBEL, M. M.TLILI, K. WALHA, M. BEN AMOR ET R. ROSSET-Étude du phénomène de colmatage chimique des distributeurs d'eaux utilisés en micro irrigation (2001).

### **GRITLI M, 2019**

« Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopageaux cations cuivre et zinc.». Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ TUNIS EL MANAR(2019).

### **HADFI A, 2012**

« Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés ». Thèse de doctorat, Université Ibn zohr, Agadir MAROC (2012).

### **HANAFI Y, 2005**

«Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ».Mémoire de magister, Boumerdès (2005)

### **HANNAT Y & BENBLLIL H, 2021**

«Evaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles de Persil (Petro selinumCrypsum) vis-à-vis du phénomène d'entartrage ».Mémoire de master Université A. MIRA – BEJAIA (2021).

### **HUI F et al, 1995**

(F.HUI, Carcia-Camacho, R.Rossot ; «2012 Propiétés, chimie analytique et impacte sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents »Analysis (1995)

### **ISABELLE R, 2004**

R. ISABELLE COUTURE sabelle, « Analyses d'eau pour fin d'irrigation ». MAPAQ Montérégie-Est (2003-2004).

## Références bibliographiques

---

**KARAR Y, 2016**

«Etudes Œ électrochimiques et physico-chimiques des conduites d'eaux potables ». Thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1 (2016).

**KETTAB A, 1992**

« Traitement des eaux : les eaux potables » Algérie, 1992.

**KETRANE R et al, 2009**

« Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. Des alination, vol. 249 (2009) 1397.

**KETRANE R, 2010**

« Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien ».Thèse de Doctorat, Université A.Mira Bejaia en cotutelle avec l'université de Caen-basse Normandie, France (2010).

**KEMNER F et al, 1984**

F. KEMNER, J. MCALLIEN, G. GELOSI, E. SOULATGES, Ch. VIEULLE, «Manuel de l'eau ». Technique et documentation-Lavoisier, Paris (1984).

**KHADRAOUI A, 2006**

« Eaux et sols en Algérie gestion et impact sur l'environnement » édition ,2006.

**KHALIL A, 1994**

« Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de d'efficacité des produits antitartre», Thèse de doctorat, université de Paris VI, (1994)

**KHALIL A et al, 1999**

(A.Khalil, R.Rosset, C.Gabrielli, M. Keddou, and H. Perrot, 1999 Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water. Part II: Physical processes. Journal of Applied Electrochemistry)

## Références bibliographiques

---

### **LABIOD K, 2010**

« Etude du caractère incristant des eaux et son inhibiteur par des essais chimique et d'électrodéposition». Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine (2010)

### **LABRAOUI- DJALLAL K, 2017**

« Etude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique». Thèse de doctorat, Université de M'Hamed Bougara, Boumerdes (2017)

### **LEDION J et al, 1997**

(J.Lédion, B.François, J.Vienne caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide, 1997).

### **LEDION J et al, 2002**

(J.Lédion, F.HUI- méthode d'évaluation de pouvoir entartrant de l'eau, 2002).

### **LEDION J et al, 2002**

LEDION J., C. Braham, F. Hui. The scaling behaviour of copper.J.Water SRT-Aqua, to be published (2002).

### **LIMPERT G J & RABER J L, 1985**

« Test of nonchemical scale control devices in once-through system». Materi. perform .24(10), (1985) 10-15).

### **LOUADJ A, 2009**

« Simulation des phénomènes d'entartrage : étude de l'équilibre calco-carbonique des eaux saumâtres». Mémoire de master, université de SAAD DAHLEB de Blida (2009).

### **MANI A et al, 2015**

«L'entartrage et colmatage de l'écoulement dans la conduite de l'eau », Mémoire de master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj(2015).

## Références bibliographiques

---

**MENZRI R, 2019**

« CARACTERISATION DU POUVOIR ENTARTRANT DES EAUX DURES ET INHIBITION DU TARTRE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ET CHIMIQUE ».Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE (2019).

**NIHAD K, 2022**

« Maîtrise de l'entartrage dans des échangeurs de chaleur via l'utilisation de traitements physiques ». Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE LORRAINE (2022)

**RODIER J, 1997**

« L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer ». 8 ème édition, Dunod Paris (1997).

**ROQUES H, 1964**

« Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Ocarbonate»  
Thèse d'état, université de Toulouse (1964).

**ROQUES H, 1990**

«Fondements théoriques du traitement chimique des eaux ». Technique et Documentation, Paris (1990).

**ROSSET R, 1992**

« Les procédés physiques antitartres : mythe ou réalité? » ; L'Actualité Chimique, (1992)125-148.

**SALGHI R, 2012**

« Chimie des eaux ». Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir, Agadir-Maroc (2005-2012).

**SAVARY P, 2009**

« Guide des analyses de la qualité de l'eau ».éditions de moniteur, 2009.

## Références bibliographiques

---

### **SEMINE R, 2018**

(R. SEMINE, « Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université de Constantine (2018).

### **SOUIAD F, 2022**

« Inhibition d'entartrage des eaux dures par des produits naturels et par électrodéposition ». Thèse de doctorat, université des frères Mentouri Constantine 1, 2022.

### **TIGHIDET H, 2012**

« 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 de doctorat, Université de Bejaia (2012).

### **TLILI M, 2002**

« Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage ». Thèse de doctorat, Université de SFAX(TUNISIE), (2002).

### **TLILI M et al**

« CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INHIBITION CHIMIQUE DE L'ENTARTRAGE : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EFFICACE DE QUELQUES INHIBITEURS PAR LES TECHNIQUES LCGE ET CEG ».

### **YAHIAOUI C, 2019**

« Étude cinétique du phénomène de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  par dégazage de  $\text{CO}_2$  de l'eau. Effet des inhibiteurs verts ». Mémoire de master Université A. MIRA – BEJAIA (2019).

### **YANJIA C, 2016**

« Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris(2016).

## Références bibliographiques

---

**Zhu Yi, 2004**

« Etude expérimentale de la cristallisation de bicarbonate de sodium ». Thèse de doctorat, université libre de Bruxelles ULB (2004).

**ZIDOUNE M, 1996**

« Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques ». Thèse de doctorat, université paris 6 (1996).

# **Annexes**

# Annexes

---

## Annexe I

### Présentation de laboratoire « SNC PREVOLAB »

Le laboratoire « PREVOLAB » est une société au nom commun (SNC) s'occupe des analyses physico-chimiques et microbiologiques de produit agro-alimentaire, eau et produits cosmétique. Il se situe à la commune d'El-Kseur Wilaya de Bejaia, c'est un établissement privé qui occupe une superficie de 150 m<sup>2</sup>, opérationnel depuis juillet 2009 par M<sup>me</sup> KHERFELLAH et M<sup>elle</sup> DENDOUNE ancienne étudiantes de l'université A-Mira de Bejaia. Ce laboratoire est divisé en deux sections : section physico-chimie et Microbiologie. Il dispose d'un personnel qualifié formé :

- D'un responsable de section physicochimique (ingénieur d'état en génie chimique).
- D'un responsable de section Microbiologique et gérant administratif (DES en microbiologie).
- Une analyste section physicochimique.

Cet organisme se présente comme suit :

#### ➤ **Salle réception**

C'est la première pièce du laboratoire, elle contient tout ce qui concerne l'administration du laboratoire, elle est équipée d'un bureau, d'une petite bibliothèque de documentation, d'un microordinateur et une imprimante. C'est à ce niveau que se fait la réception et l'enregistrement des échantillons avant toute analyse.

#### ➤ **Salle d'analyses physico-chimique**

C'est la salle où on effectue les différentes analyses physico-chimiques, elle a tout le matériel nécessaire pour ces analyses, elle est équipée de toute la verrerie utilisable dans un laboratoire, et des palliasses de travail qui comportent des terroirs des arrangements de matériel et des produits chimiques.

Cette salle d'analyse est équipée du matériel suivant :

- Centrifugeuse ;
- Dessiccateur ;
- Four à moufle ;
- Réfrigérateur ;
- Spectrophotomètre ;
- Balance électrique ;
- pH-mètre ;
- une haute chimique.

## Annexes

---

### ➤ **salle de lavage, séchage et d'incubation**

C'est la troisième salle du laboratoire, elle est divisée en deux parties :

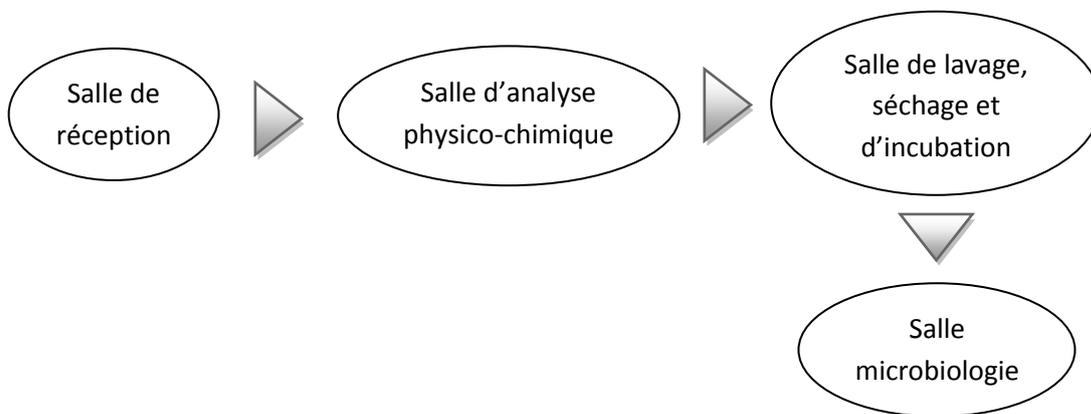
La première partie est équipée d'un lavabo, d'une paillasse sur laquelle est déposé l'autoclave, d'une micro-onde et d'un bain marin.

La deuxième partie est équipée de deux étuves de séchage, de deux étuves bactériologique et d'un petit bureau.

### ➤ **Salle d'analyse microbiologique**

Cette salle est bien isolée, à l'abri des courants d'air.

Elle est menée d'une paillasse équipée de deux becs Bunsen, d'un microscope, d'une balance électrique, des boîtes pétries en verre...etc. la figure 1 représente un schéma du laboratoire PREVOLAB.



**Figure 1** : Schéma de l'organisme d'accueil SNC PREVOLAB.

# Annexes

## Annexe II

### Tableaux de normes

Norme ALGERIENE NA 6360 première édition -1992-08 -20

Paramètre	Unité	Niveau Guide	Concentration Maximale Admissible	Méthodes	Observation
pH		6,5 à 8,5		NA 751	
Conductivité	µS/cm à 20°C	-	2800	NA 749	En correspondance avec la minéralisation des eaux.
Résidu sec	mg/L après séchage à 105°C	-	2000	NA 6356	
Dureté totale	mg/L CaCO <sub>3</sub>	100	500	NA 752	
Calcium	mg/L	75	200	NA1665	La teneur en magnésium est calculée à partir de la différence entre la teneur en calcium + magnésium et la teneur en calcium.
Magnésium	mg/L	-	150	NA 752 et NA1655	

Norme algérienne	Norme internationale	Nom de la méthode
NA 752	ISO 6059	Qualité de l'eau : dosage de la somme de calcium et du magnésium- méthode titrimétrique à l'EDTA.
NA 757	ISO 9963	Qualité de l'eau : détermination de l'alcalinité.
NA 1655	ISO 6058	Qualité de l'eau : dosage du calcium- méthode titrimétrique à l'EDTA.

# Annexes

---

## Annexe III

### Table de conversion

La table suivant peut être utile pour la conversion des valeurs de dureté

			<b>Allemagne</b>	<b>Royaume-Uni</b>	<b>France</b>	<b>Etats-Unis</b>
	<b>mmol/l</b>		<b>°DH</b>	<b>°Clark</b>	<b>°f</b>	<b>ppm</b>
	<b>mmol/l</b>	1	5,61	7,02	10	100
<b>Allemagne</b>	<b>°DH</b>	0,178	1	1,25	1,78	17,8
<b>Royaume-Uni</b>	<b>°Clark</b>	0,143	0,80	1	1,43	14,3
<b>France</b>	<b>°f</b>	0,1	0,56	0,70	1	10
<b>Etats-Unis</b>	<b>Ppm</b>	0,01	0,056	0,07	0,1	1

## RÉSUMÉ

### Mise en point de la technique PCR pour étudier la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition

Le tartre composé principalement du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , constitue le principal problème des eaux en Algérie, et présente un phénomène gênant dans les conduites d'écoulement d'eau et cause de sérieux dommages dans les canalisations industrielles, d'irrigation et distribution des eaux.

Dans cette étude nous nous intéressons à la précipitation du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  dans une eau calcocarboniquement pure (CCP). Le développement du tartre induit chimiquement a été étudié par la méthode de précipitation contrôlée rapide dissous dans l'eau calcocarboniquement pure (CCP) sur un substrat en téflon.

L'étude cinétique de précipitation du tartre a été suivie en fonction de la dureté (35,45 et 55°f) et de la température de l'eau (35,45 et 55°C), ainsi qu'une filtration pour déterminer les dépôts du tartre en phases homogène (dans la solution) et hétérogène (sur les parois).

Afin de faire face au problème d'entartrage, un inhibiteur chimique à base de phosphonates TD-ASCAL a été utilisé. Il a été montré que l'inhibiteur agit à de très faibles teneurs et son action par effet de seuil a été mise en évidence.

**Mots clés :** Entartrage, carbonate de calcium, inhibiteur d'entartrage, TD-ASCAL, PCR, Téflon.

## ABSTRACT

### Development of the PCR technique to study the kinetics of calcium carbonate precipitation and its inhibition

The scale, composed mainly of calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$ , is the main water problem in Algeria, and presents an annoying phenomenon in water flow pipes and causes serious damage in industrial, irrigation and water distribution pipes.

In this study we are interested to the precipitation of calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$  in a calcocarbonically pure water (CCP). The development of chemically induced scale was studied by the method of rapid controlled precipitation PCR dissolved in calcocarbonically pure water (CCP) on a teflon substrate.

The kinetic study of scale precipitation was followed as a function of hardness (35.45 and 55°f) and water temperature (35.45 and 55°C), as well as filtration to determine scale deposits in homogeneous (in the solution) and heterogeneous (on the walls) phases.

In order to deal with the scaling problem, a chemical inhibitor TD-ASCAL based on phosphonates was used. It has been shown that the inhibitor acts at very low levels and its action by threshold effect has been demonstrated.

**Keywords:** Scaling, calcium carbonate, scaling inhibitor, TD-ASCAL, PCR, Teflon.

---