

République Algérienne Démocratique Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA

# *Mémoire*

Présenté par :

**M<sup>lle</sup> BELARBI ZINEB**

**Département de Génie des Procédés  
Faculté de Technologie**

Pour l'obtention du diplôme de

## *Magister*

Filière : Génie des procédés  
Option : Génie des polymères

## **Thème**

**Entartrage par voie électrochimique et par dégazage  
contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts**

**Soutenu le : 10/06/2009**

**Devant le jury composé de :**

<b>Bernard Tribollet,</b>	<b>Directeur de Recherches, Université Paris VI,</b>	<b>Président</b>
<b>Boualem Saidani,</b>	<b>Professeur, Université de Béjaia,</b>	<b>Examineur</b>
<b>Lila Chaal,</b>	<b>Maître de conférence A, Université de Béjaia,</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Laid Makhloufi,</b>	<b>Professeur, Université de Béjaia,</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Rachid Ketrane,</b>	<b>Maître Assistant, Université de Béjaia,</b>	<b>Invité</b>



***DEDICACES***

***Je dédie ce travail :***

- ❖ *A mon cher père qui ma soutenu durant mes études.*
- ❖ *A ma très chère mère qui ma encouragé et soutenu durant mes études.*
- ❖ *A mes très chers frères : **TAHAR** et **SAMIR**.*
- ❖ *A mes chères sœurs : **MERIEM**, **RABIA**, **KARIMA** et **FOUZIA**.*
- ❖ *A mes belles sœurs **SOUHILA** et **SOPHIE***
- ❖ *A toute la famille sans oublier mes neveux : Yanis, Omar, Sofiene, Hichem, et ma nièce Nassima.*
- ❖ *A tous mes amis (es), sans oublier une personne qui compte beaucoup pour moi.*
- ❖ *A toute ma promotion.*

**ZINEB BELARBI**

# *Remerciements*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (L.T.M.G.P.), de l'Université Abderrahmane MIRA-Bejaia, sous la direction de Monsieur **Laïd MAKHLOUFI**.

La première personne que j'aimerais remercier est mon encadrant Mr **L. MAKHLOUFI**, professeur à l'université de Bejaia, qui a su m'encourager et m'assister lorsque je peinais. Je le remercie pour tous ses efforts fournis qui ont conduit à la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions. Il m'a fait partager, sans compter, ses connaissances scientifiques et son expérience.

Ensuite je voudrais remercier tous les membres du jury venus juger mon travail, notamment Mr **B. TIBOLLET**, directeur de recherche à l'université de Paris VI, pour m'avoir honorée en acceptant de siéger dans le jury en qualité de président, Mr **SAIDANI**, professeur à l'université de Bejaia et Melle **L. CHAAL**, maître de conférences (A) à l'université de Bejaia, pour avoir accepté d'être les examinateurs du mémoire, pour l'intérêt qu'ils y ont porté et pour leurs différentes remarques constructives. Je remercie également Mr **KETRANE**, maître assistant à l'université de Bejaia, pour ses aides fournis qui ont conduit à la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions et pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury en tant qu'invité, et d'avoir apporté une vision sur mon travail.

Mes remerciements à Mr **K. BELHAMEL** pour avoir mis à ma disposition quelques produits et quelques appareils.

Je désire exprimer ma reconnaissance envers : **H.TIGHIDET**, **L. BENHADDAD**, **R. AITOUT**, **N. CHARCHOUR** et **D. OUKIL** pour leurs aides précieuses.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à tous les techniciens et les techniciennes du Bloc 11 et du laboratoire de Génie des Procédés, et à tous les enseignants qui ont assuré ma formation universitaire.

Je désire exprimer ma reconnaissance envers : **S.BAY, Z. BOUALICHE,** et **BABA AHMED** pour leurs aides précieuses.

Mes vifs remerciements vont également à la société française **Odysée Environnement** pour avoir mis gracieusement à ma disposition les biocides.

Je salue également tous mes compagnons du L.T.M.G.P., et tous mes collègues avec qui j'ai passé d'agréables moments et avec qui j'ai partagé les espoirs et les déceptions dont est fait le travail de recherche, en particulier **NAIMA, KAHINA, MOHAMMED, FATAH et AIDA.**

Pour terminer ces longs remerciements, je voudrais exprimer ma plus profonde reconnaissance à ma famille et leur témoigner mon amour. Merci à mes **parents** pour leurs présences indispensables et qui ont sacrifié tant de choses en me poussant sans cesse à aller plus loin.

Mes frères et mes sœurs qui sont tout pour moi et sans oublier un ami qui compte beaucoup pour moi.

## Liste des abréviations

**ATMP** : acide amino triméthylène phosphonique.  
**CA** : Chronoampérométrie.  
**CCaA** : Carbonate de calcium amorphe.  
**CCaH** : Carbonate de calcium hexahydraté.  
**CCaM** : Carbonate de calcium monohydraté.  
**CCP** : Eau calcocarboniquement pure.  
**CE** : Contre électrode.  
**CEG** : Chronoélectrogravimétrie.  
**ECS** : Electrode au calomel saturé.  
**EDTA** : Ethylène Diamine Tetracétique.  
**EDTMP**:Acide Ethylenediaminetetramethylenephosphonic.  
**ER** : Electrode de référence.  
**ESS** : Electrode au sulfate saturé.  
**HEDP**: Acide hydroxy éthyliène diphosphonique.  
**INFAE, INFUA, EXTAM et EXTUM** : inhibiteurs vert synthétisé au laboratoire LTMGP de l'université de Bejaia.  
**LCGE** : Technique qui porte le nom du Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement, université de Toulouse.  
**MEB** : Microscopie électronique à balayage.  
**NET** : Noir d'ériochrome.  
**PCR** : Précipitation contrôlée rapide.  
**PMPP**:Phosphono-N-methylenephosphonic.  
**PVC** : Polychlorure de vinyle.  
**SDS**: Sulfate dodecylique de sodium.  
**SIE**: Spectroscopie d'impédance électrochimique  
**TCa** : Titre calcique.

## Liste des symboles et indices

**°C** : Degré français.  
**E** : Potentiel.  
**°F** : Degré français.  
**i** : Densité de courant.  
 **$i_l$**  : Courant limite.  
 **$i_{Res}$**  : densité de courant résiduel.  
 **$I_{Res}$**  : courant résiduel.  
 **$k$** : Conductivité de la solution.  
 **$K_s'$**  : Produit de solubilité de la variété de carbonate de calcium.  
**Ke** : Produit ionique de l'eau.  
**mmol/l** : Milli mole par litre.  
 **$r_0$**  : Rayon de l'électrode de travail.  
 **$R_e$**  : Résistance de l'électrolyte.  
**T** : Température.  
**t** : temps  
 **$t_E$**  : Temps d'entartrage.  
**Tg** : Temps de germination.  
**Vb** : Vitesse de balayage.  
**w** : Vitesse de rotation.  
 **$\delta$**  : Coefficient de sursaturation.

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Partie I : Analyse bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Phénomène d'entartrage</b> .....	3
I-1- Le tartre et le carbonate de calcium .....	3
I-2- Phases de formation de carbonate de calcium .....	3
I-2-1- Germination (nucléation) .....	4
I-2-1-1- Germination homogène .....	4
I-2-1-2- Germination hétérogène .....	4
I-2-2- Croissance cristalline .....	5
I-3- Variétés cristallographiques du carbonate de calcium.....	5
I-3-1- Formes anhydres.....	5
I-3-1-1- Calcite.....	5
I-3-1-2- Aragonite.....	5
I-3-1-2- Vatérite .....	6
I-3-2- Formes hydrates.....	7
I-3-2-1- Carbonate de calcium monohydrate.....	7
I-3-2-2- Carbonate de calcium amorphe.....	7
I-3-2-3- Carbonate de calcium hexahydraté .....	7
I-4- Influence de certains paramètres sur l'entartrage .....	8
I-4-1- température .....	8
I-4-2- pH .....	8
I-4-3- Composition chimique de l'eau.....	8
I-4-4- La nature du substrat .....	10
I-4-5- La dureté de l'eau .....	10
I-5- Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau.....	11
<b>Chapitre II : Les équilibres calcocarboniques</b> .....	13
II-1- Equilibre carbonique.....	14
II-2- Equilibre calcocarbonique .....	15

<b>Chapitre III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant</b> .....	19
III- 1- Méthodes électrochimiques.....	19
• La chronoélectrogravimétrie (CEG).....	20
• La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	20
III-2- Méthodes chimiques.....	21
• Méthode de pH critique .....	21
• Précipitation contrôlée rapide (PRC) .....	22
• Méthode de la double décomposition .....	22
• Méthode thermique .....	23
<b>Chapitre IV : Traitement antitartre</b> .....	24
IV-1- Traitements externes .....	24
IV-1-1- Décarbonatation des eaux.....	24
IV-1-2- Adoucissement des eaux.....	25
IV-1-2-1-Adoucissement par échange d'ions.....	25
IV-1-2-2-Adoucissement par addition de $\text{Ca(OH)}_2$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	26
IV-2- Traitement interne.....	26
IV-2-1- Traitement physique .....	26
IV-2-1-1- Procédés magnétiques .....	26
IV- 2-1-2- Traitement électromagnétique.....	27
IV- 2-1-3- Adoucissement électrochimique .....	27
IV-2-2- Traitement chimique.....	27
IV-2-2-1- Amines grasses filmantes .....	28
IV-2-2-2- Phosphates condensés .....	28
IV-2-2-3- Organo-phosphonates.....	29
IV-2-2-4-Polymères organiques .....	30
IV-2-2-5- Inhibiteur verts .....	31

## **Partie II : Mise en œuvre expérimentale**

I- Partie électrochimique.....	32
I-1- Dispositif expérimental.....	32

I-1-1- Cellule électrochimique.....	32
I-1-2- Electrodes .....	32
• Electrode de référence (ER) .....	32
• Contre électrode (CE).....	33
• Electrode de travail.....	33
I-1-3-Traitement de la surface de l'électrode de travail .....	33
• Polissage mécanique.....	33
• Prétraitement cathodique.....	33
I-1-4- Solutions électrolytiques .....	34
• Eau calcocarboniquement pure (CCP).....	34
• Inhibiteurs d'entartrage .....	34
• Biocides .....	35
I-2- Méthodes d'études .....	36
I-2-1- Voltampérométrie.....	36
I-2-2- La chronoampérométrie (CA) .....	37
I-2-3- Chronopotentiométrie.....	39
I-2-4- Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	39
II- Partie chimique : Technique de dégazage.....	39
II-1- Principe.....	39
II-2- Déroulement d'un essai .....	40
II-3- Description du dispositif expérimental.....	41
II-3-1-Cellule de travail .....	43
II-3-2-Bain thermostaté.....	43
II-3-3-Thermostat.....	44
II-3-4-Compresseur d'air .....	44
II-3-5-Débitmètre à gaz.....	44
II-3-6-Divisiculeur .....	44
II-3-7-pH-mètre avec sonde de température.....	44
II-4-Préparation des solutions.....	44
II-4-2-Solution de l'EDTA à 0,001M .....	45



II-4-3-Indicateur coloré (Net) .....	45
II-4-4-Solution tampon d'ammoniaque de pH= 10 .....	45
II-4-5-Solution d'acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,05 M .....	45
II-4-6-Inhibiteurs d'entartrage .....	45
II-5-Procédures expérimentales .....	45

### **Partie III : Résultats et discussions**

Partie électrochimique .....	47
I- Effet de l'INFAE et de l'EXTAM sur le comportement du cuivre en eau calcocarboniquement pure .....	47
I-1- Détermination du potentiel imposé.....	47
I-2- analyse chronoampérométrie .....	51
a- Eau calcocarboniquement pure CCP .....	51
b- Effet de l'INFAE et EXTAM sur l'inhibition de la formation du tartre .....	52
I-3- Chronopotentiométrie .....	55
I-4- Visualisation des surfaces des électrodes par le MEB.....	56
I-5- Influence de l'INFAE sur la cinétique de réduction de l'oxygène dissous .....	58
II- Effet de l'INFUE et de l'EXTUM sur le comportement du cuivre en eau calcocarboniquement pure .....	60
II-1- analyse chronoampérométrie.....	60
II-2-Observation des surfaces des électrodes par MEB.....	63
II-3- Influence de l'EXTUM sur la cinétique de réduction de l'oxygène dissous .....	64
III- Effet des biocides utilisés en industrie sur l'efficacité d'inhibiteur INFAE .....	66
III-1- analyse chronoampérométrie .....	66
III-2- caractérisation des surfaces par le MEB .....	67
IV- Stabilité d'inhibiteur.....	69
IV-1- effet de la température sur la stabilité de l'inhibiteur INFAE .....	69
IV-2- Effet du temps du stockage sur la stabilité de l'inhibiteur.....	71
Partie chimique .....	72
I- Précipitation de tartre dans l'eau CCP en absence d'inhibiteur.....	72
II- Optimisation de la concentration efficace des inhibiteurs .....	74

<b>Conclusion</b> .....	78
<b>Références bibliographiques</b> .....	80
<b>Annexes</b> .....	88

# Introduction

## **Introduction**

La formation de dépôts de tartre, constitués essentiellement de carbonate de calcium, est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution. En effet la faible conductivité thermique de la croûte solide s'oppose aux échanges thermiques et le plus souvent réduit le rendement des échangeurs de chaleur et peut même provoquer des défaillances graves dans ces installations industrielles. De même, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de tartre entraîne des réductions de débit pouvant aller jusqu'à l'obstruction totale des circuits de refroidissement, la croissance des micro-organismes peut détériorer les échangeurs de chaleurs, de plus elle peut provoquer le grippage des dispositifs de contrôle et d'arrêt (vannes et robinets).

Pour lutter contre ce phénomène (traitement antitartre), plusieurs procédés sont envisagés. On distingue les procédés physiques et les procédés chimiques. Dans les procédés physiques on distingue trois catégories : traitement électromagnétique, magnétique et adoucissement électrochimique. Quant aux procédés chimiques, ils agissent soit sur les causes, c'est-à-dire les traitements externes (la déminéralisation par résine échangeuse d'ions et la décarbonatation à la chaux), soit sur les conséquences de formation des cristaux (traitements internes), par ajout d'inhibiteurs d'entartrage (les phosphonates, les polycarboxylates, ...). Mais étant donné que l'utilisation de ces produits présente certains inconvénients pour l'environnement, d'autres inhibiteurs respectueux de l'environnement ont été cherchés (les inhibiteurs verts). L'effet de ces inhibiteurs se manifeste à des concentrations inférieures à 1 /1000 comparaison à celles en ions calcium présents en solution.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité de certains inhibiteurs verts, préparés et conditionnés au laboratoire LTMGP (Bejaia), dans le processus d'entartrage.

L'entartrage étant un phénomène lent, pour pouvoir étudier sa cinétique et son mécanisme de dépôt, il est nécessaire de le provoquer d'une manière contrôlée; ceci est possible par utilisation des méthodes chimique et électrochimique.

La méthode chimique d'entartrage accéléré consiste à sursaturer l'eau en faisant barboter un gaz à faible pression en CO<sub>2</sub> (l'air dans notre cas). La méthode électrochimique consiste à provoquer le dépôt de tartre sur une paroi métallique par modification du pH local induit par la réduction de l'oxygène dissous au moyen de la polarisation cathodique d'une électrode. Ces méthodes permettent d'accéder aux informations relatives à la cinétique et à la morphologie du dépôt de tartre.

Après une analyse bibliographique en relation avec le sujet traité et la description des dispositifs expérimentaux, les solutions utilisées ainsi que les procédures expérimentales, nos résultats ont été présentés en deux parties dénommées : partie électrochimique et partie chimique.

Dans chaque partie, la réaction d'entartrage est provoquée ensuite nous avons utilisé des inhibiteurs verts synthétisés localement au laboratoire LTMGP (Bejaia) pour y remédier à ce phénomène. Une étude systématique pour rechercher l'inhibiteur le plus efficace a été conduite. Pour des raisons de confidentialité (un brevet est en instance d'être déposé) , nos inhibiteurs verts seront notés INFAE, INFUE, EXTAM et EXTUM dans ce présent travail.

La microscopie électronique à balayage sera le plus souvent utilisée pour caractériser l'état de surface.

# **Analyse bibliographique**

## Chapitre I : Phénomène d'entartrage

### I-1- Le tartre et le carbonate de calcium :

Les dépôts du tartre peuvent être observés autant dans les installations industrielles que domestiques où sont véhiculées des eaux naturelles ou de distribution. Divers sels peu solubles peuvent être présents dans la couche de tartre :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  principalement, selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis (variation de température ou ajout d'un constituant) et la nature de la canalisation. Le carbonate de calcium étant le composé majeur de la couche du tartre, il est important de connaître quelques unes de ses propriétés, relatives à ses formes cristallines et à sa solubilité.

### I-2- Phases de formation de carbonate de calcium :

L'eau naturelle peut devenir entartrante par déplacement de l'équilibre carbonique vers la formation de  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction suivante :



La précipitation de  $\text{CaCO}_3$  ne peut avoir lieu que si un degré de sursaturation est atteint. Cette condition n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'avec une valeur qui dépasse le produit de solubilité  $K_s'$  n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide (tartre) [1, 2]. Le produit ionique  $(\text{Ca}^{2+}).(\text{CO}_3^{2-})$  est alors supérieur à  $K_s'$ , mais l'écart entre ces deux valeurs n'est pas suffisant pour provoquer l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique : c'est le phénomène de sursaturation.

Selon Ghizellaoui et al [3], la précipitation de carbonate de calcium comporte deux étapes : La germination et la croissance cristalline.

**I-2-1- Germination (nucléation) :**

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



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

**I-2-1-1- Germination homogène :**

La germination est dite homogène lorsque elle se produit au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [4]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [5]. Ghizellaoui et al [3] notent l'apparition des germes colloïdaux de carbonate de calcium lorsque une eau est suffisamment calcifiée (coefficient de sursaturation  $\delta > 1$ ).

**I-2-1-2- Germination hétérogène :**

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (métal, polymère) elle est dite hétérogène. Selon Roques [6] la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

Si le produit de solubilité de  $CaCO_3$  amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. Alors que si le produit d'activité ionique  $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-})$  au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du  $CaCO_3.H_2O$  et celui de l'amorphe, la germination est hétérogène [7].



**I-2-2-Croissance cristalline :**

Le développement des germes surcritiques déjà formés, que ce soit homogène ou hétérogène, conduit à la formation des cristaux. Cette étape intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide - solide [8]. Cette étape comprend deux processus : le transport diffusionnel à la traversée de la couche limite, qui peut être modélisé par la loi de Fick et une cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines (comme la déshydratation des ions transportés avant inclusion dans le cristal et la déprotonation de  $\text{HCO}_3^-$ ) [9].

**I-3- Variétés cristallographiques du carbonate de calcium :**

Le carbonate de calcium peut se précipiter sous différentes formes cristallines qu'on peut subdiviser en deux groupes :

- La forme anhydre : calcite, vaterite et aragonite.
- La forme hydraté tel que :  $\text{CaCO}_3$  amorphe, monohydraté et hexahydraté.

**I-3-1- Formes anhydres:****I-3-1-1- Calcite:**

C'est la forme la plus fréquemment observée dans la nature et la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Sa maille élémentaire est rhomboédrique. Les cristaux sont incolores ou blancs [6].

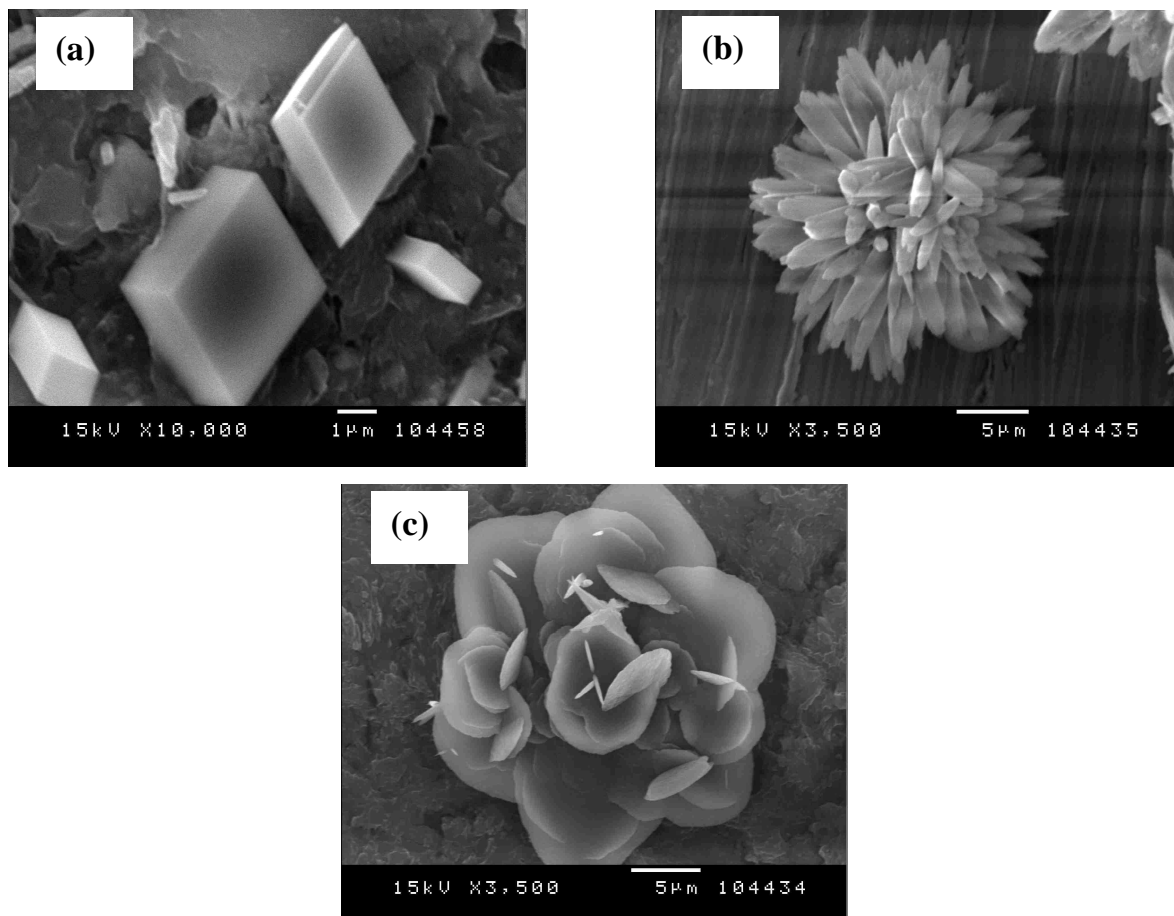
La solubilité de la calcite dans l'eau douce à 20°C est de 40 à 85 ppm, et dans l'eau de mer à pH 8,2 est de l'ordre de 66 ppm.

**I-3-1-2-Aragonite :**

L'aragonite fait partie de la classe des carbonates et cristallise dans le système orthorhombique. Elle se présente en général sous forme d'aiguilles, plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ordinaire [6].

**I-3-1-2- Vatérite :**

Cette variété se cristallise dans le système hexagonal et présente une grande instabilité au contact de l'eau à la température ambiante. C'est une forme très rare à l'état naturel et n'est observable qu'à des basses températures. Cette variété cristallographique se transforme rapidement en aragonite au contact de certains types d'eaux. La grande instabilité de la vatérite rend la détermination de ses caractéristiques physiques impossibles. Trois faciès sont couramment rencontrés : fleurs, lentilles et rose des sables [6].



**Figure I-1** : Photos MEB des différentes formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b) aragonite (oursin), (c) vatérite (rose de sable) [8].

### **I-3-2-Formes hydratés**

#### **I-3-2-1-Carbonate de calcium monohydraté :**

Le carbonate de calcium monohydraté ( $\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), peut être synthétisé au laboratoire et est aussi rencontré en milieu naturel. Krauss et al [10] l'ont obtenu par déshydratation des cristaux d'ikaïtes ( $\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans un milieu exempt de tout additif. En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens. Il cristallise dans le système hexagonal. Il a été précipité sous forme de sphérulites d'un diamètre voisin de  $100\mu\text{m}$ . La solubilité de ( $\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) est plus importante que celle de la forme anhydre [11, 12].

#### **I-3-2-2- Carbonate de calcium amorphe:**

Le carbonate de calcium amorphe peut être obtenu par lyophilisation de solution de bicarbonate de calcium à une température inférieure à  $15^\circ\text{C}$ . Ce composé ne possède pas de forme cristalline, il est souvent décrit sous la forme de sphérulites de diamètre inférieur au micromètre. La solubilité de  $\text{CaCO}_3$  amorphe est plus importante que celle de la forme anhydre et elle diminue avec l'augmentation de la température [13]. A des températures entre  $14$  et  $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$  amorphe se transforme en vaterite et en calcite [14].

#### **I-3-2-3- Carbonate de calcium hexahydraté:**

Cette variété peut être synthétisée au laboratoire et est aussi rencontrée en milieu naturel. Elle a été identifiée pour la première fois par Pauly en 1963 dans les eaux froides de Fjord IKa. Le  $\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique selon un faciès en plaquette, ou sous forme de prisme. A la température ambiante,  $\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  évolue rapidement vers des formes d'anhydres avec une augmentation très prononcée du volume [12].

#### **I-4-Influence de certains paramètres sur l'entartrage :**

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels : la température, le pH, la composition chimique de l'eau, et la nature du substrat.

##### **I-4-1- La température :**

L'augmentation de la température augmente la solubilité de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui pourrait sembler contraire au fait que l'entartrage soit plus important à chaud qu'à froid. En réalité, c'est la diminution de la solubilité de  $\text{CO}_2$  provoquée par l'augmentation de la température qui déplace l'équilibre chimique dans le sens de formation de carbonate de calcium [6].

L'étude de l'effet de la température sur la cinétique de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux [15-16].

##### **I-4-2- Le pH:**

Les vitesses de germination et de croissance cristalline augmentent avec l'augmentation du pH de la solution.

L'alcalinisation d'une solution peut induire la formation de carbonate de calcium, alors que l'acidification peut entraîner la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  solide [9].

L'analyse morphologique montre que le  $\text{CaCO}_3$  précipite sous la variété vaterite à plus de 90 % pour la solution à  $\text{pH} = 6,0$ . Plus le pH augmente, plus la fraction de calcite devient importante et devient majoritaire à  $\text{pH} = 7,27$  [4, 19].

##### **I-4-3- Composition chimique de l'eau:**

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

- En solution, les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base et augmenter par ce fait la force ionique, donc l'état de sursaturation de la solution.
- L'adsorption des ions étrangers sur la surface du solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface.

L'ion magnésium est présent dans beaucoup d'eaux naturelles et possède une influence considérable sur la cristallisation de carbonate de calcium comme cela a été montré par Cailleau et al [20]. Il a été constaté que la vitesse de déposition du tartre est d'autant plus réduite que la teneur en  $Mg^{2+}$  est élevée.

Un rapport  $[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}]$  entre 0,1 et 0,5 réduit de 50% la vitesse de croissance de la calcite [21], Chen et al [22] montrent que les ions  $Mg^{2+}$  s'adsorbent sur les cristaux pour inhiber la précipitation de  $CaCO_3$ , cela conduit à l'augmentation de la rugosité de la surface et par conséquent la déformation des cristaux.

Barchiche et al [23] montrent que les ions  $Mg^{2+}$  empêchent la déposition de  $CaCO_3$  des eaux de mer en favorisant la brucite ( $Mg(OH)_2$ ) pour des potentiels inférieurs ou égales à -1,3V/ECS.

La présence des chlorures dans l'eau augmente très légèrement son pouvoir entartrant tandis que les sulfates diminuent la vitesse d'entartrage et augmente légèrement le temps de germination [24, 25]. Barchiche [18, 26] a montré que les ions  $SO_4^{2-}$  retardent la déposition du calcaire des eaux de mer alors qu'il favorisent la déposition magnésienne à -1.0 V/ECS. Cailleau et al [20] ont étudié l'influence de l'anion  $SO_4^{2-}$ , ils ont constaté que cet ion diminue la vitesse de croissance des cristaux en favorisant la formation de calcite, et inhibe la transformation des lentilles de vatérite.

La présence dans l'eau d'ions de cuivre ou d'ions de zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau [3, 27, 28]. Meyer [29] a évalué l'effet de 34 additifs différents (organiques et inorganiques) sur la seule vitesse de la formation de la calcite. Il montre qu'une concentration de  $6.10^{-8}$  M de  $Fe^{2+}$  réduit la vitesse de croissance de  $CaCO_3$  de 80%. Herzog et al [30] ont observé que l'ajout de faibles concentrations en  $Fe^{2+}$ , diminue le taux de croissance des cristaux de calcite, mais a peu d'effet sur la croissance de l'aragonite, comme des traces de  $Fe^{2+}$  inhibent la transformation de l'aragonite en calcite.

**I-4-4- La nature du substrat :**

Tlili [4] a étudié l'effet de la nature du substrat sur la cinétique de déposition du  $\text{CaCO}_3$ . Différents matériaux, tels que le PVC, polyamide, chrome, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre ont été testés. L'analyse MEB des plots montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du carbonate de calcium déposé. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et sur l'acier à forte et à faible concentration en carbonate de calcium dans la solution. A une concentration de 40°F, sur les autres supports, cuivre, nickel, aluminium, verre et or, la vatérite est la forme majoritairement précipitée. Vers les faibles concentrations en  $\text{CaCO}_3$  en solution, sur ces mêmes matériaux, le  $\text{CaCO}_3$  se précipite sous la forme calcite.

Ben Amor et al [5] montrent que la nature du substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation des eaux dures à température élevées, mais possède un effet considérable sur le type de nucléation. Le dépôt formé est plus important sur les matériaux plastiques que sur les métaux.

**I-4-5- La dureté de l'eau :**

Le dépôt de carbonate de calcium est en fonction de la sursaturation de la solution en ion calcium et en ion carbonate. Une eau calcifiante favorise la formation rapide de tartre et les temps d'entartrage sont plus courts [18, 24, 31].

Jaouhari [32] constate cependant par chronoélectrogravimétrie que l'augmentation de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  accélère la vitesse d'entartrage. Le palier de masse est autant plus élevé que la concentration en calcium est plus importante.

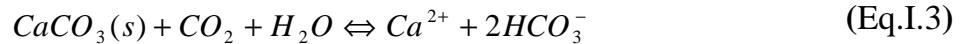
Tlili [4] a montré que la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'une des formes hydratées est atteint. Il affirme également que la germination est plus rapide et le nombre de germes formés plus important quand la concentration en calcium augmente. L'ajout de quantités croissantes de calcium a pour effet de favoriser la calcite progressivement au détriment de la vatérite.

Gabrielli et coll [33] montrent que lorsque la concentration en carbonate de calcium est assez grande, la calcite est seule présente sur un substrat d'or. En revanche, lorsque la teneur en  $\text{CaCO}_3$  est faible, ils observent de la vatérite.

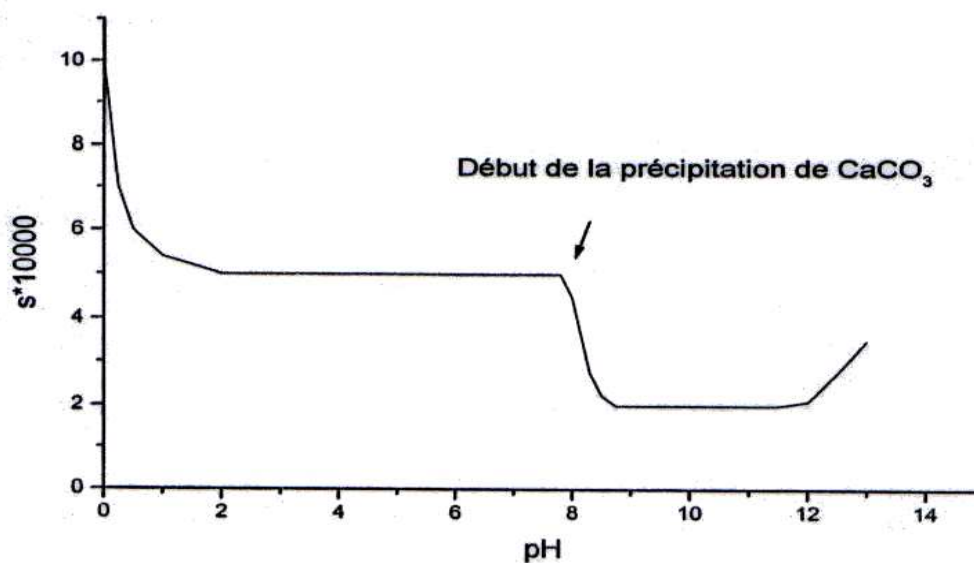
### I-5- Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau :

La précipitation de  $\text{CaCO}_3$  peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, telle que l'augmentation du pH, comme la montre la figure I-2. Cette courbe montre que la solubilité du carbonate de calcium diminue jusqu'à pH 8,5.

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



C'est ainsi que l'on explique l'augmentation de la solubilité du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère lorsque la température augmente (tableau I), du fait de dégagement du  $\text{CO}_2$  (moins soluble à chaud (tableau II)).



**Figure I-2:** solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M [34]}$$

**Tableau I :** Solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium dans l'eau à deux températures [35].

Forme cristalline	Solubilité (mg/l)	
	A 25°C	A 50°C
Calcite	14,33	15,04
Aragonite	15,28	16,17
CaCO <sub>3</sub> amorphe	14,45	15,15

**Tableau II :** Concentration de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau en fonction de la température [36].

Température (°C)	Concentration de CO <sub>2</sub>	
	mmol/l	mg/l
15	45,5	2,00
20	39,1	1,72
25	34,1	1,5
30	30,0	1,32
35	26,6	1,17



## Chapitre II : Les équilibres calcocarboniques

Le carbonate de calcium est majoritairement le sel qui se dépose le plus à cause de sa faible solubilité. Le processus d'entartrage s'effectue selon la réaction (Eq.II.1) suivante :



Les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  proviennent des carbonates naturels dissous au contact du sol mais aussi du  $\text{CO}_2$  atmosphérique est rhizosphérique qui est le moteur de tout entartrage, d'où l'importance de l'étude du système calcocarbonique en le considérant comme des systèmes polyphasiques faisant intervenir trois phases en présence simultanément:

- une phase gazeuse d'où est issu le  $\text{CO}_2$  et où il est susceptible de retourner lorsque l'eau est manipulée au contact de l'atmosphère ;
- D'une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques ;
- D'une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation.

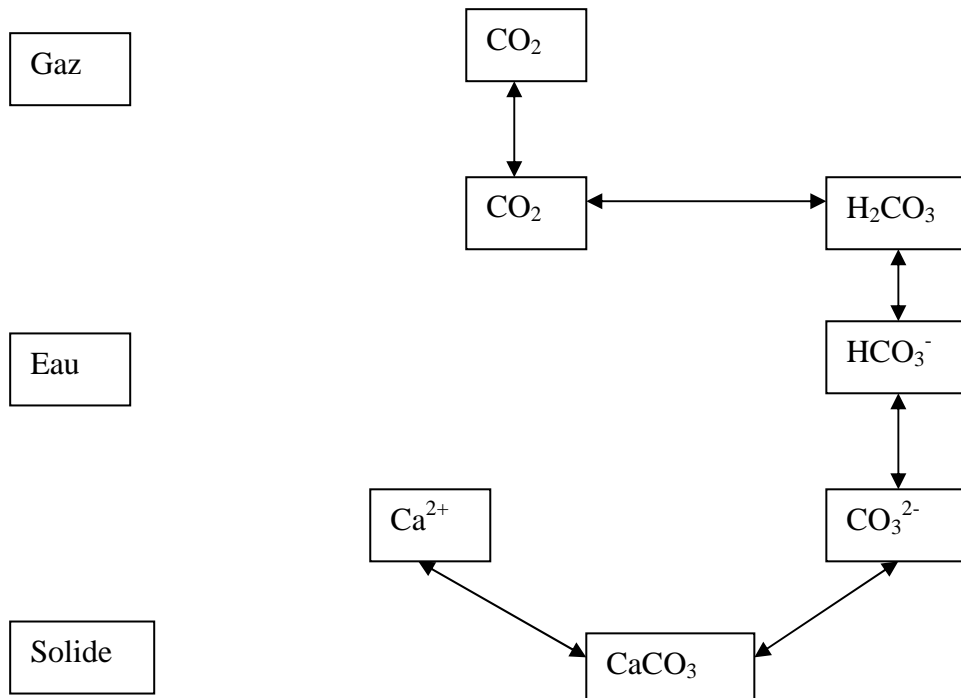
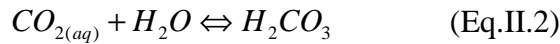


Figure II-1 : La chaîne carbonique [37, 38]

## II-1- Equilibre carbonique :

La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau joue un rôle important dans l'équilibre de formation du carbonate de calcium par dissociation du diacide  $H_2CO_3$ , en abaissant le pH et en formant des ions  $CO_3^{2-}$ , comme le montrent les équilibres ci-dessous.

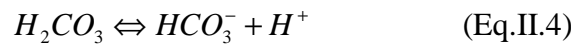


Avec la constante:

$$K_0 = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)_{(aq)}} \quad (\text{Eq.II.3})$$

En solution, l'acide carbonique se comporte comme un diacide faible.

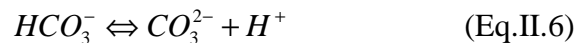
Nous avons :



avec une constante :

$$K = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} \quad (\text{Eq.II.5})$$

puis:



de constante:

$$K_1 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \quad (\text{Eq.II.7})$$

Les méthodes d'analyse usuelles ne permettent pas de mesurer séparément le  $CO_2$  (aq) et  $H_2CO_3$ , mais seulement la somme de ces concentrations. Nous définirons donc la concentration en  $CO_2$ (libre) comme:

$$(CO_{2(libre)}) = (H_2CO_3) + (CO_{2(aq)}) \quad (\text{Eq.II.8})$$

Les équilibres II.2 et II.4 peuvent être rassemblés sous la forme :



avec :

$$K_2 = \frac{K}{1 + \frac{1}{K_0}} = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2 \text{ (libre)})} \quad (\text{Eq.II.10})$$

Nous avons, en outre, l'autoprotolyse de l'eau:



avec:

$$K_e = (H^+)(OH^-) \quad (\text{Eq.II.12})$$

Les constantes précédentes dépendent non seulement de la température de l'eau, mais également de la force ionique de la solution, c'est-à-dire de la concentration et de la charge de tous les ions présents.

La répartition du carbonate entre les trois formes sous lesquelles on le rencontre en solution peut être déterminée à partir des deux relations qu'on a utilisées pour calculer ( $K_1$ ,  $K_2$ ) [4].

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-pK_2} + 10^{2pH-pK_2-pK_1}} \quad (\text{Eq.II.13})$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_2} + 10^{2pH-pK_2-pK_1}} \quad (\text{Eq.II.14})$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-pK_2-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_2} + 10^{2pH-pK_2-pK_1}} \quad (\text{Eq.II.15})$$

## II-2- Equilibre calcocarbonique :

Une eau en équilibre calcocarbonique est une eau dans laquelle la vitesse de dissolution du carbonate de calcium solide est égale à la vitesse de précipitation de ce composé. Cet équilibre est représenté par la réaction suivante :



La loi d'action de masse de l'équilibre (Eq.II.16) permet d'établir la constante de solubilité apparente du carbonate de calcium :

$$K_s' = (Ca^{2+})_{eq} (CO_3^{2-})_{eq} \quad (\text{Eq.II.17})$$

Cette constante d'équilibre ( $K_s'$ ) dépend de la température, de la force ionique de la solution, ainsi que de la variété cristallographique. Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium on définit un coefficient  $\delta$  de sursaturation par :

$$\delta.K_s' = (Ca^{2+}).(CO_3^{2-}) \quad (\text{Eq.II.18})$$

Lorsque :

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

$\delta < 1$  l'eau peut dissoudre du carbonate de calcium, elle est dite « agressive ».

$\delta > 1$  l'eau est calcifiante et est thermodynamiquement susceptible de précipiter localement du carbonate de calcium [33].

Des considérations thermodynamiques, ainsi que l'expérience, montrent qu'il ne suffit pas que  $\delta$  soit supérieur à 1 pour qu'une germination décelable apparaisse. Pour qu'une germination massive et irréversible, conduisant à la précipitation, se produise il est nécessaire que  $\delta$  atteigne une valeur de l'ordre de 40.

Au delà de cette valeur la précipitation dans l'eau est quasi certaine. Mais entre 1 et 40 une germination reste possible et ceci avec une probabilité d'autant plus grande que  $\delta$  s'approche de la valeur 40 [39]. Autrement dit, une eau où  $\delta > 40$  est une eau totalement instable, il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium alors que lorsque  $1 < \delta < 40$  l'eau est simplement métastable.

Ainsi, toute eau sursaturée vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique et comportant une germination de  $CaCO_3$  ne va pas être obligatoirement entartrante. C'est pourquoi on qualifiera cette eau de « calcifiante » (figure II-2). L'eau est dite « incrustante » lorsque le dépôt de  $CaCO_3$  adhère fortement aux parois.

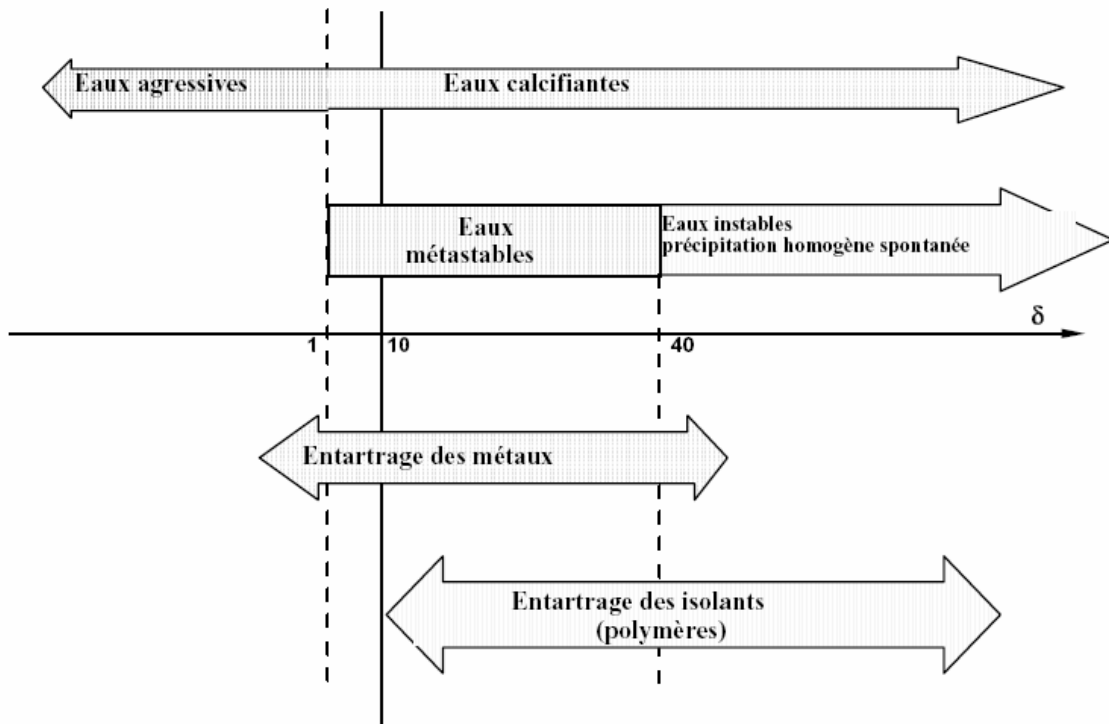


Figure II-2 : Domaines thermodynamiques des entartrages [38, 39,40].

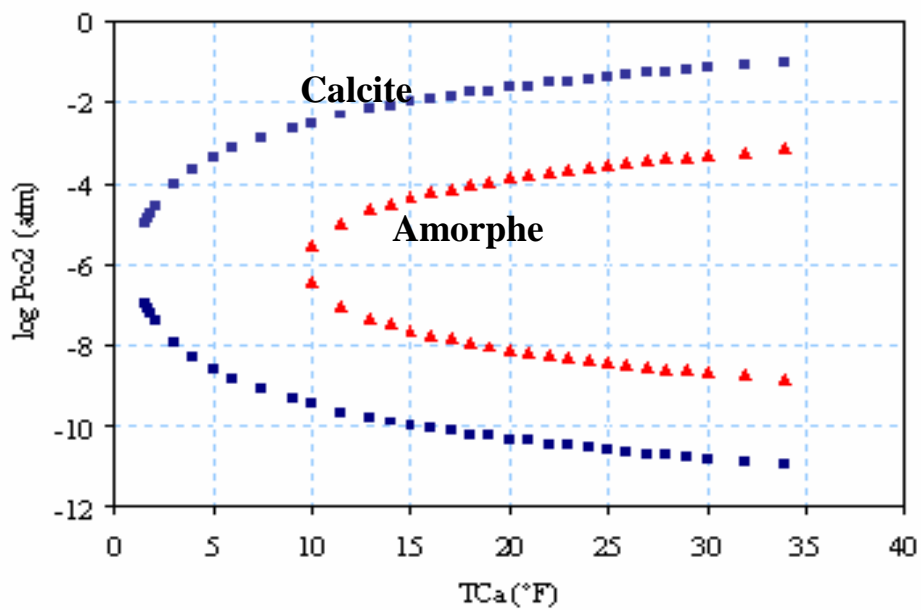
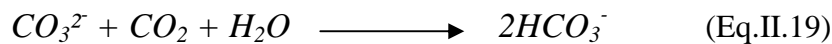


Figure II-3 : Courbes d'équilibre pour la calcite et l'amorphe à 30°C [41].

Le tracé des courbes d'équilibre des différentes variétés, calcite et  $\text{CaCO}_3$  amorphe, du carbonate de calcium sont représentées sur la figure II.3 dans le plan  $\{\text{P}_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$ .

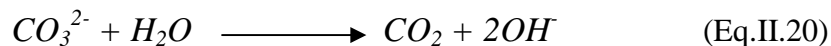
Le minimum de solubilité correspond à la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  pur dans l'eau pure lorsqu'il n'y a pas d'échange de  $\text{CO}_2$  entre la solution et le milieu extérieur. La pression équilibrante est alors de l'ordre de  $10^{-6}$  atm. Elle est la même pour les deux variétés.

La branche supérieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui reçoivent de plus en plus de  $\text{CO}_2$  de la phase gaz ( $\text{P}_{\text{CO}_2\text{eq}} > \text{P}_{\text{CO}_2\text{min}}$ ) quand on se déplace vers la droite, donc pour lesquels de plus en plus d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  primitifs provenant de la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  ont été transformés en  $\text{HCO}_3^-$  selon :



Toutes les eaux naturelles se situent sur cette branche supérieure et tous nos résultats expérimentaux seront interprétés vis-à-vis de cette branche.

La branche inférieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui, partant du minimum de solubilité, c'est-à-dire de la solubilité dans l'eau pure de  $\text{CaCO}_3$ , ont donné du  $\text{CO}_2$  à la phase gaz à la suite de l'hydrolyse de  $\text{CO}_3^{2-}$  selon :



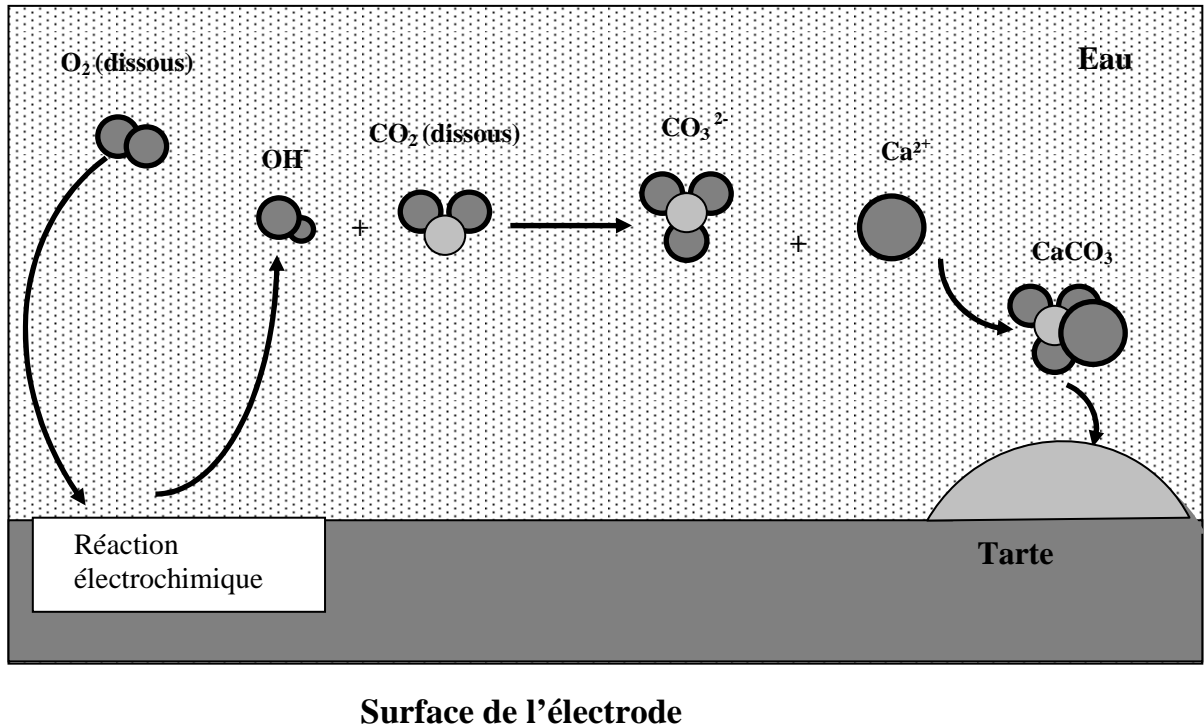
## **Chapitre III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant**

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

Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : méthodes électrochimiques, chimiques et thermiques.

### **III- 1- Méthodes électrochimiques :**

Les méthodes électrochimiques consistent à la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par la polarisation de cette électrode à un potentiel suffisamment négatif (figure III-1) [36]. La chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont les méthodes couramment utilisées pour l'investigation du phénomène d'entartrage et l'évolution du pouvoir entartrant. La chronoampérométrie sera détaillée dans la partie mise en œuvre expérimentale. Nous présentons dans ce chapitre la chronoélectrogravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique, quant à la chronoampérométrie, elle sera détaillée dans la deuxième partie consacrée aux techniques expérimentales utilisées dans notre étude.



**Figure III-1 :** Représentation schématique de l'électrodéposition du  $\text{CaCO}_3$  à la surface d'une électrode métallique.

- *La chronoélectrogravimétrie (CEG):*

La CEG résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée au moyen d'une microbalance à cristal de quartz [42]. Cette technique donne accès non seulement au temps d'entartrage, mais aussi à la masse déposée au cours du temps, qui est associée à l'épaisseur du dépôt formé.

- *La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):*

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire qui repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire de faible amplitude du potentiel (ou courant) du système électrode/solution [43- 45].

La SIE permet de suivre en continu, la cinétique de formation des dépôts, de caractériser leurs compacités et d'évaluer leur caractère d'adhérence [26, 43].



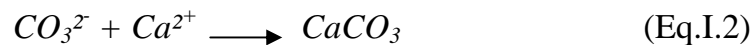
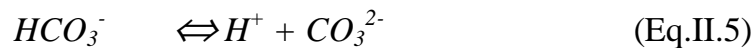
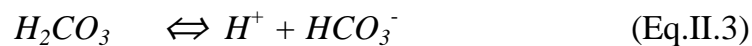
### III- 2- Méthodes chimiques :

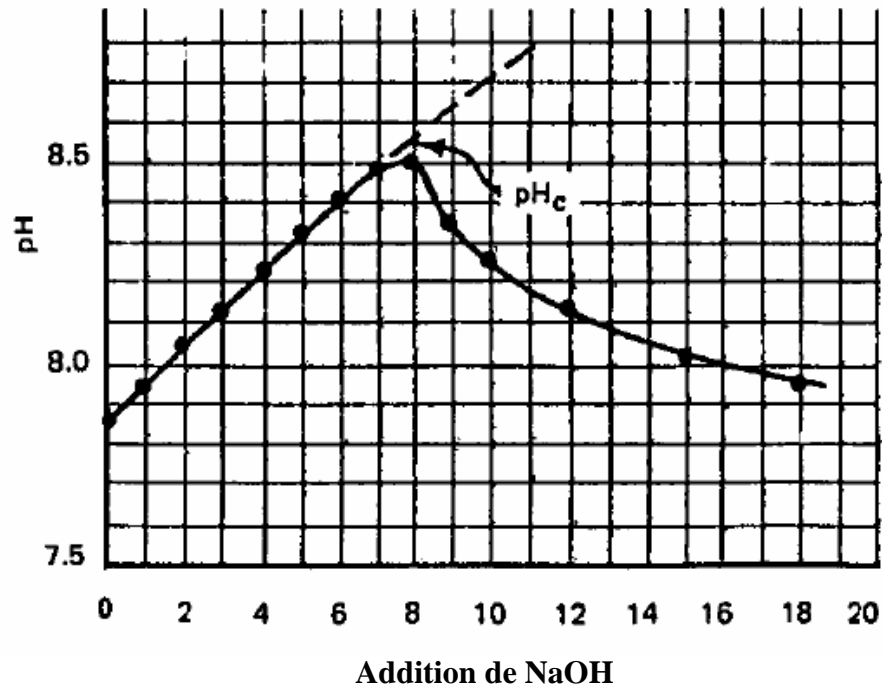
- *Méthode de pH critique*

Cette méthode consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par addition d'ions hydroxydes (sous forme de NaOH), jusqu'à l'obtention de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . L'augmentation du taux de sursaturation de l'eau par neutralisation des ions hydrogénocarbonates entraîne la germination du carbonate de calcium puis sa précipitation.

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

Les réactions qui englobent la formation du tartre par cette méthode sont :





**Figure III-3** : Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [36].

- *Précipitation rapide contrôlée (PRC):*

La PRC consiste à suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par pH-métrie et conductimétrie. On étudie le comportement d'une eau en la portant par agitation régulière, à un degré de sursaturation de l'ordre de 20 à 30 $K_s$ '. Ainsi dégazée, l'eau reste dans le domaine de précipitation hétérogène et on peut alors suivre la précipitation du carbonate de calcium à l'aide des mesures classiques du pH et de la conductivité de la solution [40].

- *Méthode de la double décomposition :*

Cette méthode consiste à sursaturer l'eau par un mélange de deux solutions, le plus souvent le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  et le carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou hydrogénocarbonate  $\text{NaHCO}_3$ . Ces solutions contiennent aussi des ions sodium et chlorure en concentration non négligeable [4].

- *Méthode thermique :*

Les méthodes thermiques provoquent la précipitation de carbonates de calcium par le déplacement des équilibres carboniques et l'effet de concentration dû à l'évaporation de l'eau [46]. La précipitation est provoquée, soit par chauffage de la solution à étudier, soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact [42].

Dans la plupart des situations réelles, l'entartrage est provoqué par des effets thermiques et non électrochimiques : le chauffage de l'eau entraîne le dégagement du dioxyde de carbone dissous (sa solubilité diminue lorsque la température augmente), il en résulte une augmentation du pH et la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  [4].

La technique LCGE sera détaillée dans la partie consacrée à la mise en œuvre expérimentale.

## Chapitre IV : Traitement antitartre

Face au problème de formation du dépôt de tartre, plusieurs types de procédés antitartre ont été mis en place pour prévenir l'entartrage. Cette prévention peut se faire soit en agissant sur les causes, soit sur les conséquences de la formation des cristaux [6,47].

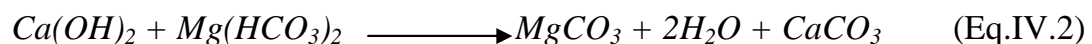
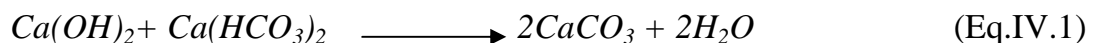
- Au niveau des causes par le traitement externe (décarbonatation à la chaux, déminéralisation par résine échangeuse d'ions, ...).
- Au niveau des conséquences par le traitement interne et cela par l'ajout de produits qui bloquent l'une des étapes de formation du tartre d'où l'appellation antitartre ou inhibiteur d'entartrage.

### IV-1- Traitements externes:

#### IV-1-1- Décarbonatation des eaux [6] :

Ce procédé ne permet d'éliminer que la dureté carbonée (hydrogénocarbonates et carbonate de calcium et de magnésium), et en particulier celle liée au calcium. La décarbonatation se fait par l'ajout de la chaux ou bien de l'acide, comme l'indiquent les réactions suivantes :

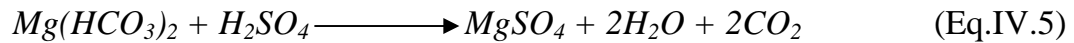
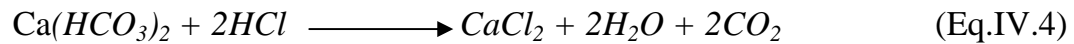
- Les réactions relatives à la décarbonatation par l'ajout de la chaux sont :



L'excès de chaux conduira à la formation de  $CaCO_3$  selon la réaction suivante:



- Les réactions relatives à la décarbonatation par l'ajout des acides forts ( $H_2SO_4$  ou  $HCl$ ) sont :



#### IV-1-2- Adoucissement des eaux [6]:

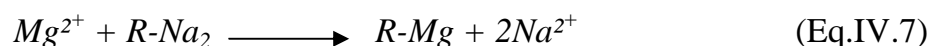
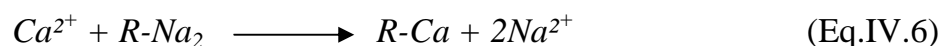
Le choix de la technique d'adoucissement la mieux adaptée à une eau donnée, se fait sur la base de nombreux critères, à savoir :

- présence ou non de matières en suspension, de fer, de sodium, etc... ;
- nature et composition de la dureté ;
- coûts des réactifs ;
- possibilité d'évacuer les éluats ;
- coût de la déshydratation ;

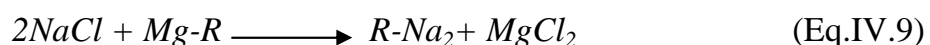
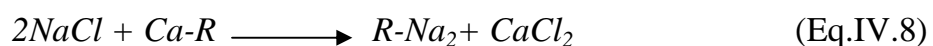
##### IV-1-2-1-Adoucissement par échange d'ions [34, 48, 49] :

L'utilisation des résines repose sur un échange d'ions entre ceux contenus dans l'eau à traiter et ceux retenus dans la structure macro poreuse de la résine. Les résines d'adoucissement échangent les ions sodium de la résine contre les ions calcium et magnésium de l'eau. Lorsque la résine est saturée, il faut la régénérer à l'aide d'une solution concentrée de  $NaCl$ .

- Fixation des cations :

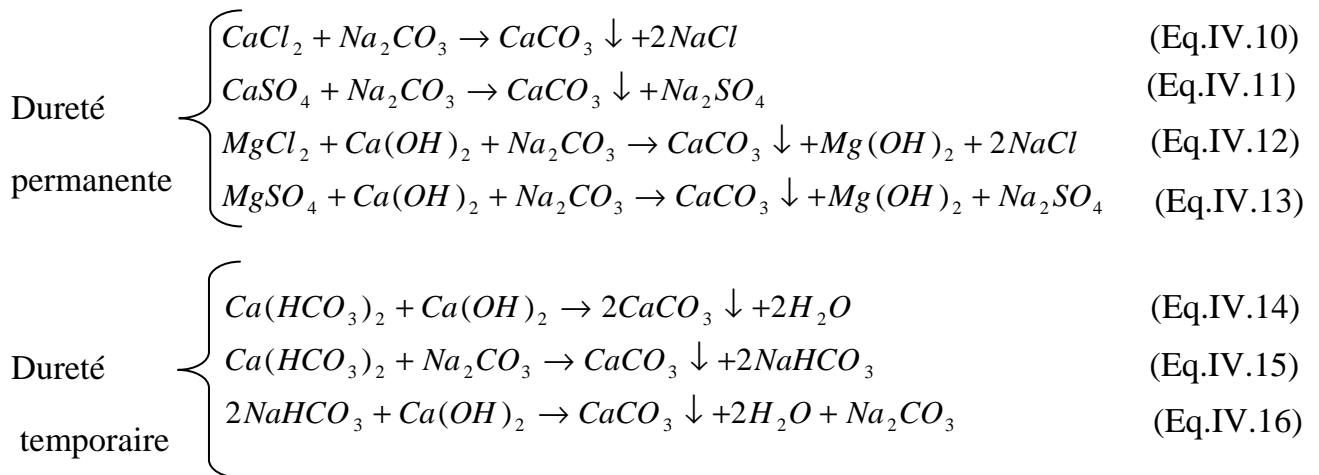


- Régénération de la résine par  $NaCl$  concentré :



### IV-1-2-2-Adoucissement par addition de $\text{Ca(OH)}_2$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

Ce type de procédé est utilisé dans le cas des eaux chargées en sels de calcium autre que  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Donc on utilise la chaux  $\text{Ca(OH)}_2$  pour réduire la dureté temporaire, et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour réduire la dureté permanente.



## IV-2- Traitement interne :

### IV-2-1- Traitement physique [42, 50-52] :

Les procédés physiques généralement utilisés et qui ne modifient pas la minéralisation de l'eau traitée sont : l'adoucissement électrochimique, les traitements magnétiques et électromagnétiques. Cependant ils peuvent modifier le processus de cristallisation des sels dans l'eau et les précipiter sous une forme amorphe qui n'adhère pas au matériau en contact avec l'eau.

#### IV-2-1-1- Procédés magnétiques :

Ces traitements consistent à faire passer de l'eau à traiter à travers un champ magnétique perpendiculaire à son trajet d'écoulement. Ce champ crée par des aimants ou électroaimants disposés d'une manière adéquate, contrarie la formation des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui fait que les dépôts n'adhèrent pas aux parois.

Le traitement magnétique est proposé comme alternative au traitement chimique [32].

Il reste l'avenir le plus prometteur grâce au coût et à la durée de traitement très réduite,

ainsi que pour sa faible demande en énergie et son aspect respectueux de l'environnement.

#### IV- 2-1-2- Traitement électromagnétique [35]:

Ce procédé consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (quelque KHz) dans une antenne en cuivre bobiné à spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter. Ces ondes électromagnétiques empêchent ainsi la formation de dépôt de tartre sur les canalisations.

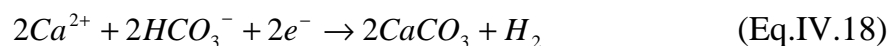
L'avantage de ce procédé est son fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement est réalisé, en plus cette technique ne modifie pas les propriétés physicochimiques de l'eau (dureté, pH, résistivité, etc.) et sa potabilité.

#### IV- 2-1-3- Adoucissement électrochimique [34, 53] :

L'adoucissement électrochimique consiste à effectuer une macroélectrolyse entre une anode d'air dimensionnellement stable en titane recouverte d'une couche d'oxyde d'iridium, à la surface de laquelle a lieu l'oxydation de l'oxygène (II-) de l'anion  $\text{HCO}_3^-$  en oxygène moléculaire avec production de  $\text{CO}_2$  selon :



Et une cathode où l'hydrogène (+I) de l'anion  $\text{HCO}_3^-$  est réduit en hydrogène selon :



Ainsi, le procédé génère des cristaux de carbonate de calcium au sein de l'eau traitée qui croissent en volume, précipitent au fond du réacteur et peuvent être éliminés par des purges appropriées.

#### IV-2-2- Traitement chimique :

Les inhibiteurs d'entartrage qui agissent souvent par effet de seuil, ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils s'adhèrent entre eux et à la surface des solides [42]. Il s'agit donc d'une action très différente de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stoechiométrique avec les ions calcium. L'emploi de ces inhibiteurs n'est pas autorisé

dans le cas des eaux de distribution destinées à la consommation humaine. Il est réservé aux installations en circuit fermé et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement.

L'ensemble des molécules susceptibles d'inhiber la formation du tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui sont à la base des propriétés tartrifuges.

#### **IV-2-2-1- Amines grasses filmantes :**

Ces molécules réduisent la germination hétérogène de carbonate de calcium. Elles s'adsorbent sur les parois métalliques, en modifiant leur énergie de surface [9].

#### **IV-2-2-2- Phosphates condensés :**

Les phosphates condensés sont obtenus à partir d'un enchaînement de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  reliés par un atome d'oxygène : enchaînement linéaire (*les polyphosphates*), enchaînement ramifié (*les polymetaphosphates*), et l'enchaînement des motifs cycliques (*les métaphosphates*).

Rosset et al [54] ont montré, par chronoélectrogravimétrie, qu'un phosphate trisodique d'origine tunisienne était efficace, dans le cas de l'eau du forage d'El Hamma, à la concentration de 0,5 mg/l, et un monohydrogénophosphate de sodium à la concentration de 1,3mg/l.

Cailleau et al [20] ont observé que le temps de germination augmente très fortement et la vitesse de croissance de la calcite est considérablement ralentie. Les cristaux obtenus sont des rhomboèdres déformés, avec des arrêtes arrondies.

Roques [6] a résumé plusieurs études effectuées sur le mode d'action de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Il a été montré que cet ion tétraédrique s'adsorbe sur la surface des cristaux de calcite, se substituant localement à un ion  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Khalil [14, 55] a étudié par la chronoampérométrie l'effet du dihydrogénophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sur l'entartrage. Il a constaté qu'en milieu alcalin, l'électrode se recouvre rapidement d'une couche de  $\text{CaHPO}_4$  et non pas de  $\text{CaCO}_3$ . Ce type d'additif fonctionne par une action de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stochiométrique avec les ions calcium.



Les résultats obtenus par Hartley et al [56] confirment que les phosphates s'absorbent en monocouche à la surface des cristaux.

#### **IV-2-2-3- Organo-phosphonates :**

Ces composés sont plus stables que les phosphates condensés vis-à-vis de l'hydrolyse. Ils présentent une plus grande efficacité en tant qu'inhibiteur d'entartrage, ils agissent par effet de seuil, contrairement aux agents complexants, ce qui est économiquement intéressant. Cependant, certains phosphonates sont sensibles aux biocides oxydants à base de chlore, qui les décomposent en orthophosphates.

Rosset et al [57] ont montré, par impédancemétrie, qu'un sel de sodium de l'acide aminotris(méthylènegosphonique) qui est connu sous le nom commercial Permatreat était efficace, dans le cas des eaux géothermales, à la concentration de 1,2 mg/l.

Tlili et al [58] ont effectué une étude comparative des résultats des deux techniques CGE et la méthode de dégazage (LCGE) afin d'optimiser la concentration des inhibiteurs (Triphosphate de sodium et deux polyacrylates commercialisés sous les noms RPI2000 et POA). Ils ont constaté que la valeur de la concentration limite diffère d'une technique à une autre. En effet, chaque technique provoque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  d'une manière différente. Les valeurs trouvées avec LCGE utilisant l'air atmosphérique sont plus faibles et semblent les plus proches de la réalité. Zidoune [43] et Khalil [15] ont étudié l'effet de l'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique) sur la déposition du tartre. Ils ont constaté que le temps d'entartrage augmente avec la concentration d'ATMP jusqu'à devenir infini pour une concentration en ATMP de 0,5mg/l. La masse déposée est de plus en plus faible si on augmente les quantités d'inhibiteur. Une observation des dépôts par microscope électronique à balayage montre que les germes obtenus à partir d'une eau additionnée en ATMP sont petits, d'aspect amorphe. La surface est pratiquement nue, en absence de vrais cristaux de  $\text{CaCO}_3$ .

Garcia [9] a évalué l'influence de certaines grandeurs (concentration en inhibiteur, débit du fluide et composition de l'eau) sur l'efficacité de l'action de l'inhibiteur HEDP (acide hydroxy éthyldène diphosphonique). La concentration seuil de

l'inhibiteur est de 0,7mg/L dans des conditions expérimentales données. Il apparaît qu'à des concentrations croissantes en inhibiteur, celui-ci inhibe de plus en plus la germination et la croissance des cristaux, modifiant leur morphologie. Par ailleurs, une grande efficacité de l'inhibiteur est observée en régime turbulent.

#### **IV-2-2-4-Polymères organiques:**

Cette famille comprend les polyacrylates, les polysulfonates, les polyacrylamides, et les polyacrylonitriles.

Szczes et al [14, 59] ont étudié l'effet de surfactant SDS (sulfate dodecylique de sodium) sur la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  en solution aqueuse de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ils ont constaté que la présence de SDS empêche la transformation de la vaterite en calcite.

Il a été montré que le nombre et la taille des particules de  $\text{CaCO}_3$  déposée dépendent de la quantité de SDS ajoutée et le moment de son addition.

Khalil [14, 55] a testé un polyacrylate commercial, combinaison d'acides carboxyliques et il a remarqué que l'entartrage est d'autant plus faible que la concentration en inhibiteur croît. Ce polymère n'agit pas par effet complexant comme le cas des phosphates : pour 6mg/l de polyacrylate la masse de tarte déposée est pratiquement nulle.

Une étude en utilisant la modélisation moléculaire [60] a montré que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  par leur groupement fonctionnel chargé négativement. L'additif adsorbé empêche la croissance des cristaux.

L'efficacité d'un acide polycarboxylique en tant qu'inhibiteur d'entartrage a été montré par Morizot et al [61] à l'aide d'une méthode électrochimique (par la réduction de l'oxygène dissous en utilisant une électrode à disque tournant. Il a été observé que cet inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'électrode formant un film qui dépend de l'activité électrochimique du métal (potentiel de corrosion) et de la concentration en ions calcium. Morizot et al [62] ont montré également que la présence de polyacrylate réduit la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  en solution de 3% et sur la surface d'électrode de 70%. Ils ont conclu que la performance d'inhibiteur peut être tout à fait différente par rapport à l'entartrage en vrac et de surface.

Jadaa et al [63] ont évalué l'effet du poids moléculaire et de la concentration de polyacrylate de sodium sur la croissance des cristaux, la structure cristalline, la taille et la morphologie des particules du carbonate de calcium. Il a été montré que le polyacrylate de sodium de faible poids moléculaire réduit la taille des particules de  $\text{CaCO}_3$ .

Zhenfa et al [64] ont étudié l'inhibition synergétique de  $\text{CaCO}_3$  par l'acide polyaspartique avec le champs magnétique. Il ont montré que l'effet synergétique de l'eau magnétique et de l'acide polyaspartique peut améliorer la fonction de chélation d'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et d'augmenter le taux d'inhibition du carbonate de calcium.

#### **IV-2-2-5- Inhibiteurs verts:**

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

Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [65, 66]. Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur d'extraits aqueux de produits naturels ou encore des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartique [64, 67], succinique [68] ou tartrique.

Les résultats obtenus par A. Martinod et al [69] ont montré que l'acide polymaleique réduit la formation de tartre à une concentration de 4 ppm, en agissant sur la germination et sur le processus de croissance.

L'efficacité de l'acide Ethylenediaminetetraméthylénephosphonic (EDTMP) et Phosphono-N-méthylénephosphonic dérivé du polycaproamide (PMPP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été montrée par Drela et al [70] à l'aide d'une nouvelle méthode, basée sur la mesure de la conductivité de la solution à étudier pour déterminer son niveau de sursaturation. Les concentrations seuils d'inhibiteurs EDTMP et PMPP sont respectivement, 2,2 mg/l et 1,4mg/l dans les conditions expérimentales considérées.

# Mise en œuvre expérimentale

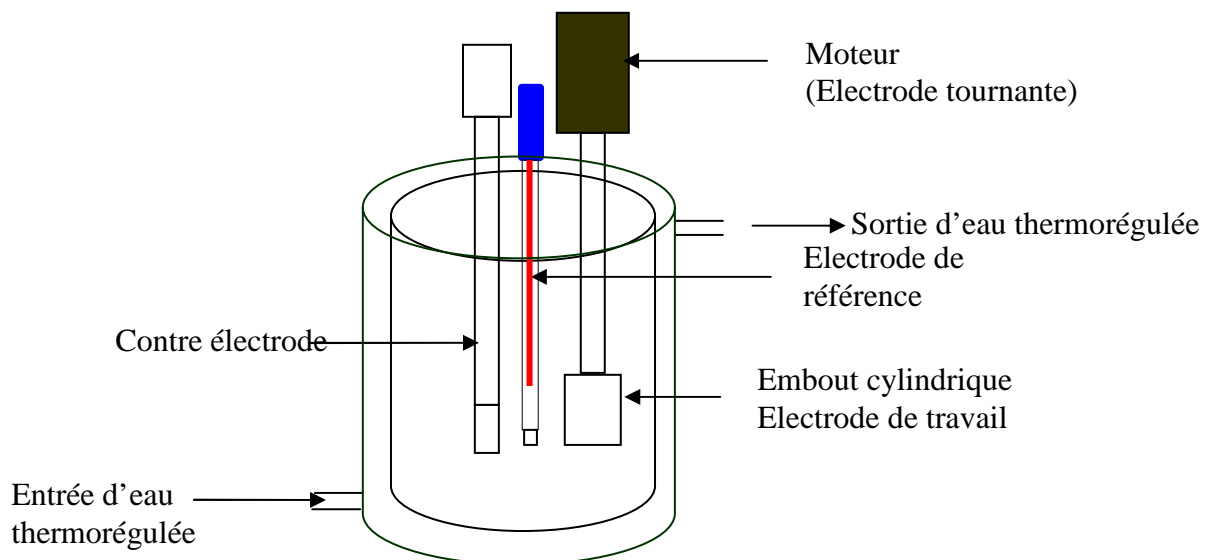
## Mise en œuvre expérimentale

### I- Partie électrochimique :

#### I-1- Dispositif expérimental :

##### I-1-1- Cellule électrochimique :

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



*Figure II-1:* Cellule électrochimique à double paroi.

##### I-1-2- Electrodes :

- **Electrode de référence (ER) :**

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

- **Contre électrode (CE) :**

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

- **Electrode de travail :**

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

### **I-1-3-Traitement de la surface de l'électrode de travail :**

- **Polissage mécanique :**

Le polissage de la surface de l'électrode de travail est une phase très importante de la préparation de l'expérience. En effet, il peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix du matériau de polissage est dicté par la dureté du métal à polir et par ses propriétés chimiques. Nous avons effectué un polissage mécanique pour l'électrode en cuivre sous courant d'eau en utilisant du papier émeri à grosseur décroissante (400, 600, 1200 et 4000). Le traitement de surface est effectué à l'aide d'une polisseuse de type Metaserv 2000.

- **Prétraitement cathodique :**

Afin de s'affranchir du dépôt formé à la surface de l'électrode, le prétraitement cathodique a été effectué dans une solution conductrice exempte de Ca<sup>2+</sup> (eau distillée + NaCl ou KCl), pendant 10 minutes à un potentiel  $E = -2,5 \text{ V /ECS}$  (dégagement

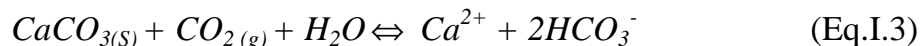
abondant d'hydrogène) [24]. Il est utilisé dans le but de débarrasser la surface de l'électrode de travail de toutes impuretés (oxydes), et d'augmenter considérablement le nombre de sites actifs accessible à la nucléation, ce qui induit à l'accélération de l'entartrage [24, 37, 43].

Zidoune [43] a proposé un prétraitement des électrodes (acier inoxydable, platine et or) conduisant à une diminution du temps d'entartrage. Pour ce faire, un potentiel de -2,4 V/ESS a été imposé pendant 30 secondes dans l'eau étudiée juste avant de revenir au potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1,2V/ESS).

#### I-1-4- Solutions électrolytiques:

- **Eau calcocarboniquement pure (CCP) [24, 32]:**

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



Le temps de barbotage de la solution est de 6 à 10 heures jusqu'à ce que la solution devienne limpide. L'eau est forcément acide à cause des ions  $H^+$  (proviennent de l'acide carbonique et  $HCO_3^-$ ), alors on procède à l'agitation par un agitateur magnétique pour permettre au dioxyde de carbone de se dégager pour inverser la réaction de barbotage est l'eau se mettant peu à peu en équilibre avec le  $CO_2$  atmosphérique.

- **Inhibiteurs d'entartrage :**

Afin de tester l'effet des tartifuges sur le processus d'inhibition du phénomène d'entartrage, nous avons utilisé les produits verts suivants préparés au laboratoire LTMGP (Bejaia) notés INFAE, INFUE, EXTUM et EXTAM.

- **Biocides :**

Pour lutter contre le développement des bactéries, il est nécessaire d'orienter le traitement vers l'élimination totale des biofilms en utilisant des biocides. Le choix d'une formulation des biocides est effectué en fonction de différents facteurs tels que la compatibilité avec les inhibiteurs d'entartrage. Dans ce but, nous avons étudié l'effet de certains biocides, utilisés dans l'industrie, sur l'efficacité de l'inhibiteur vert INFAE vis-à-vis de l'entartrage.

Les différents biocides utilisés sont :

*-ODYCIDE B310 :*

B310 est un liquide incolore à jaunâtre, il contient de glutaraldehyde, de masse volumique  $1,07\text{g/cm}^3$ , soluble dans l'eau, son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ . Il est stable dans les conditions normales d'emploi et de stockage.

*-ODYCIDE B320 :*

B320 est un liquide incolore ou jaune, il contient un tetrakis(hydroxyméthyl) phosphonium sulfate, stable dans les conditions normales d'emploi et de stockage, il est soluble dans l'eau. Sa masse volumique  $1,05\text{ g/cm}^3$ , son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ .

*-ODYCIDE B330 :*

B330 est un liquide transparent ou jaune pâle, il contient un mélange de 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazole-3-one et 2-méthyl-2H-isothiazole-3-one, de densité  $1,06\text{g.cm}^{-3}$ , stable à la température ordinaire, son pH 3,4. Il est soluble dans l'eau, son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ .

*-ODYCIDE B340 :*

B340 est un liquide incolore à ambré, stable dans les conditions normales d'emploi et de stockage, il contient de dibromonitrilopropionamide 2-butoxyéthanol. Il est soluble dans l'eau. Sa masse volumique  $1,08\text{ g/cm}^3$ , son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ .

*-ODYZYME NS :*

ODYZYME NS est un produit biodispersant, il est utilisé en complément d'un traitement antitartre/biocide. Son utilisation permet de réduire considérablement les doses en biocide tout en gardant leur efficacité. Il est un liquide jaune, stable à la température ordinaire. Il est soluble dans l'eau, son point d'ébullition est de  $100^\circ\text{C}$ .



## I-2- Méthodes d'études :

### I-2-1- Voltampérométrie :

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant.

Pour une réaction rapide, le courant est entièrement limité par le transport de matière et présente un plateau dit palier de diffusion. Dans le cas d'une électrode à disque tournant, l'intensité du courant limite varie linéairement avec la racine carrée de vitesse de rotation de l'électrode selon l'équation de Levich :

$$I_l = 0,62.n.F.S.D^{2/3}.v^{-1/6}.w^{1/2}.C_\infty = K.w^{1/2} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

n : nombre d'électrons échangés

F : Faraday 96500 (C/mol)

S : surface de l'électrode de travail (cm<sup>2</sup>)

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

w : vitesse de rotation de l'électrode de travail (rad.s<sup>-1</sup>)

v : viscosité cinématique du milieu (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

C<sub>∞</sub> : concentration de l'espèce en solution (mol.cm<sup>-3</sup>)

K : constante de Levich (A/ (rad/s)<sup>1/2</sup>)

Les tests de la voltammétrie et de la chronoampérométrie s'effectuent à l'aide d'un même montage (figure II.2). Ce dernier est composé de :

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

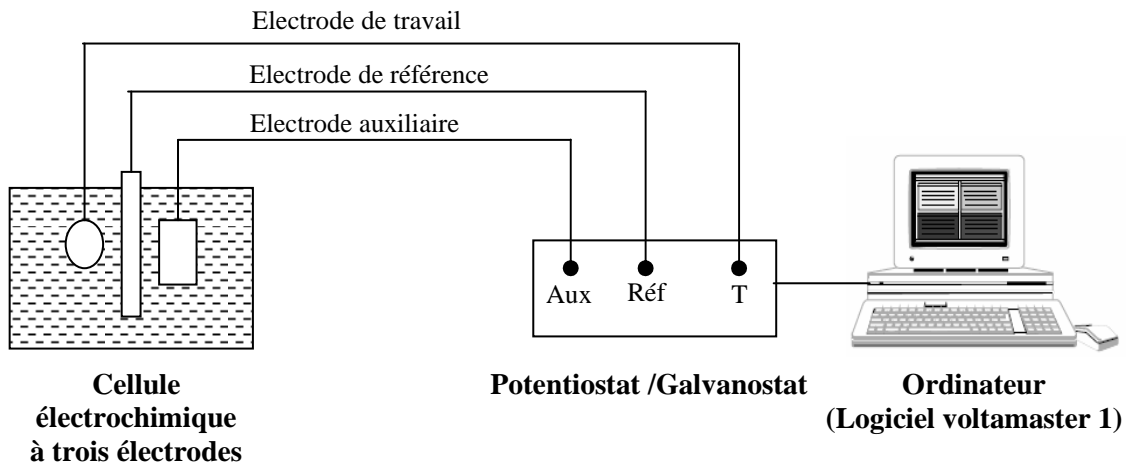


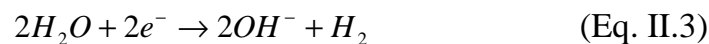
Figure II-2 : Schéma général du dispositif expérimental

### I-2-2- Chronoampérométrie (CA):

Cette méthode, qui porte également le nom « d'essai d'entartrage accéléré », a été appliquée au processus d'entartrage en 1985 par Lédion et al [36, 71] et a fait l'objet de divers développements et de diverses améliorations. Le principe consiste, selon Leroy et al. [72] et Bornhauser et al. [38], à recouvrir de carbonate de calcium une surface métallique portée à un potentiel négatif fixe de  $-1$  V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl. L'application de ce potentiel négatif entraîne à la surface du métal essentiellement la réduction de l'oxygène selon l'équation:



ou

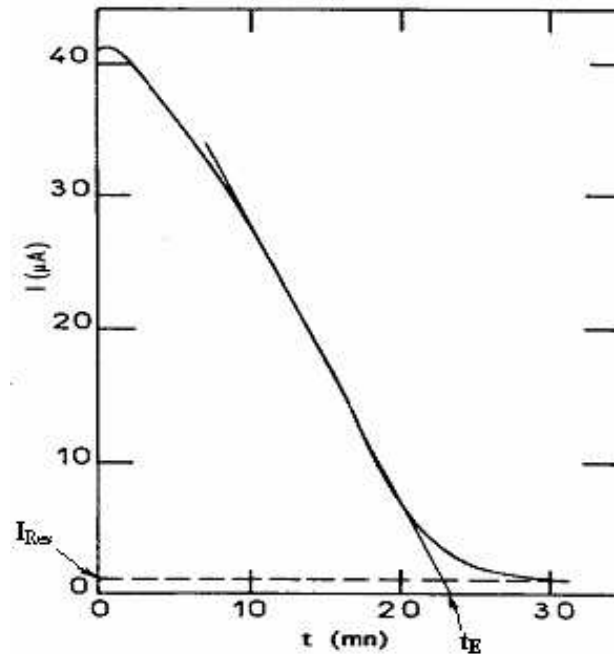


Au voisinage de cette électrode, la présence des ions hydroxydes entraîne une augmentation du pH localement et les ions hydrogénocarbonates peuvent être alors transformés en ions carbonates selon la réaction:



L'augmentation de la teneur en  $CO_3^{2-}$  entraîne alors la précipitation du carbonate de calcium à la surface de l'électrode. Lorsque nous sommes en présence d'une eau

entartrante, la Figure II-3 donne l'allure de la courbe qui représente l'enregistrement de l'intensité du courant en fonction du temps.



**Figure II-3:** Courbe type d'entartrage accéléré [36].

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

Le courant résiduel  $I_{\text{Res}}$  obtenu à la fin de la mesure chronoampérométrie (au delà du temps d'entartrage) dépend de la texture du dépôt : il est d'autant plus faible que le dépôt est compact et adhérent [40].

### I-2-3- Chronopotentiométrie :

La technique de la Chronopotentiométrie a été utilisée pour suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte en fonction du temps à un courant imposé (constant). Lorsque nous travaillons dans les conditions du circuit ouvert ( $I=0$ ), le potentiel mesuré est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique oxydable.

### I-2-4- Microscope électronique à balayage (MEB) :

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

Le microscope utilisé est de marque FEI Company et de type Quanta 200 piloté par le logiciel Genesis .Il est couplé à une microanalyse (EDAX) qui permet l'analyse par rayons X des divers éléments chimiques de l'échantillon. L'échantillon analysé est une électrode en cuivre cylindrique, de surface  $0.196 \text{ cm}^2$  recouverte de tartre.

## II- Partie chimique : Technique de dégazage

### II-1- Principe :

Cette technique, qui porte le nom de LCGE, vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler celle qui est cinétiquement limitante, c'est-à-dire, le plus souvent, le transfert de matière à l'interface liquide/solide ; autrement dit séparation de la phase de germination de la croissance cristalline [42,73].

Le principe de cette méthode est de précipiter le carbonate de calcium par déplacement de l'équilibre calco-carbonique suite au dégazage de  $\text{CO}_2$  dissous dans la solution, par injection d'un gaz pauvre en  $\text{CO}_2$  [74] (l'air atmosphérique dans notre étude) selon la réaction :



L'amplitude de la sursaturation peut être ajustée selon la concentration initiale de la solution, la pression du gaz dégazé et la température. L'évolution du pH et du titre

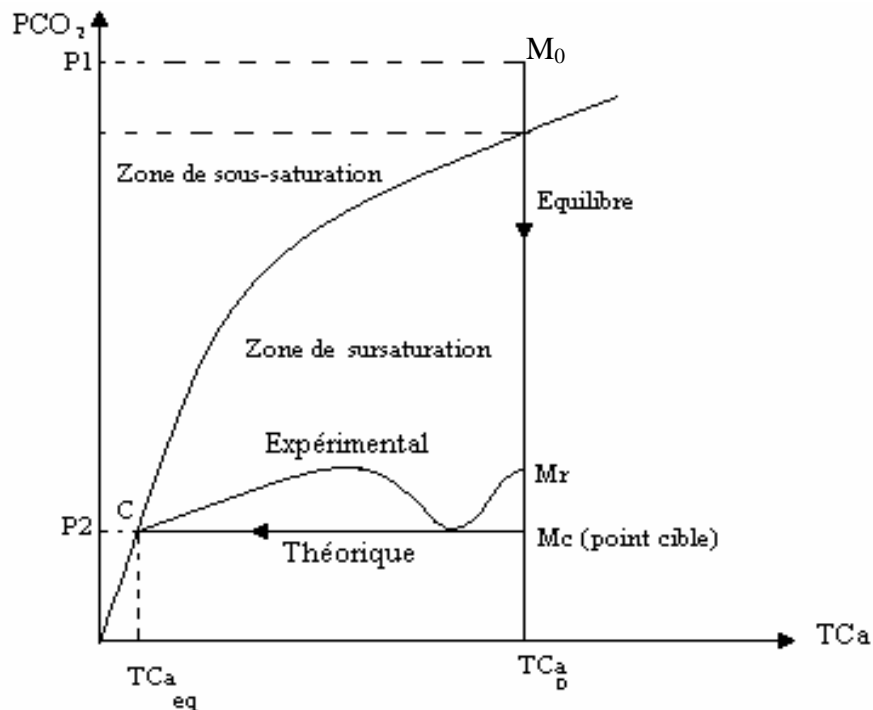
calcique TCa est suivie le long de l'expérience. Le titre calcique TCa est déterminé à l'aide d'un titrage complexométrique des cations  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochrome (le Noir ériochrome) [4, 5, 43].

## II-2- Déroulement d'un essai :

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la figure dans le plan d'équilibre  $\{\text{PCO}_2, \text{TCa}\}$ . Sur le graphe, le TCa est la concentration en calcium exprimée en degré français.

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

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



**Figure II-4 :** chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

Le point de départ  $M_0$  (dans la zone de sous-saturation) correspond à une concentration initial  $[\text{Ca}]_0$  et à la pression partielle  $P_1$  du gaz de bullage initial.

Le gaz (air) de pression  $P_{\text{CO}_2}=P_2$  est choisi de telle façon qu'après dégazage le point figuratif du système évolue très rapidement selon une verticale en direction du point cible noté  $M_c$  qui est situé dans la zone de sursaturation ; expérimentalement, la précipitation commence au point noté  $M_r$  avant que le dégazage ne soit complet.

Après un temps de séjour au voisinage du point Mr égal au temps de germination, la vitesse de formation de  $\text{CO}_2$  suite à la réaction de précipitation de carbonate de calcium excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  en solution sur la courbe expérimentale (figure II-4), puis diminue vers le point C qui correspond à la valeur de TCa d'équilibre.

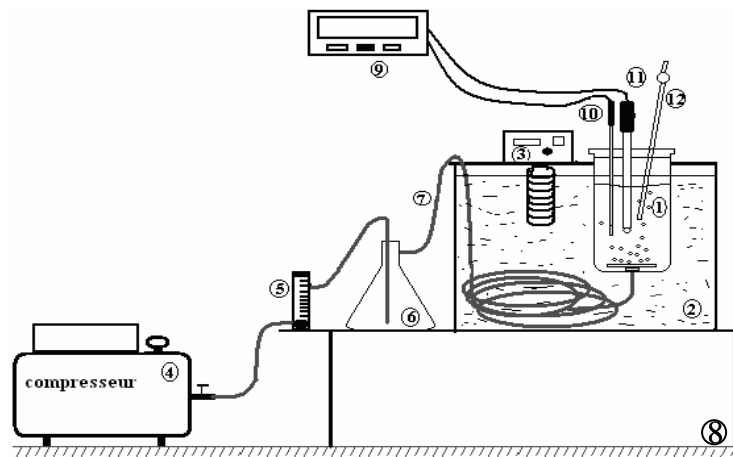
Donc, il est nécessaire de définir le taux de sursaturation  $\delta$  tel que :

$$\delta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_s'} = (\text{Produit ionique/Produit de solubilité}).$$

$\delta$  varie à partir de valeurs faibles ( $<1$ ) dans la zone de sous-saturation, jusqu'à des valeurs beaucoup plus importantes lorsque le point cible passe en dessous de la courbe d'équilibre (dans la zone de sursaturation).

### II-3- Description du dispositif expérimental :

L'installation déjà réalisée [75] est schématisée par la figure ci-dessous :



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



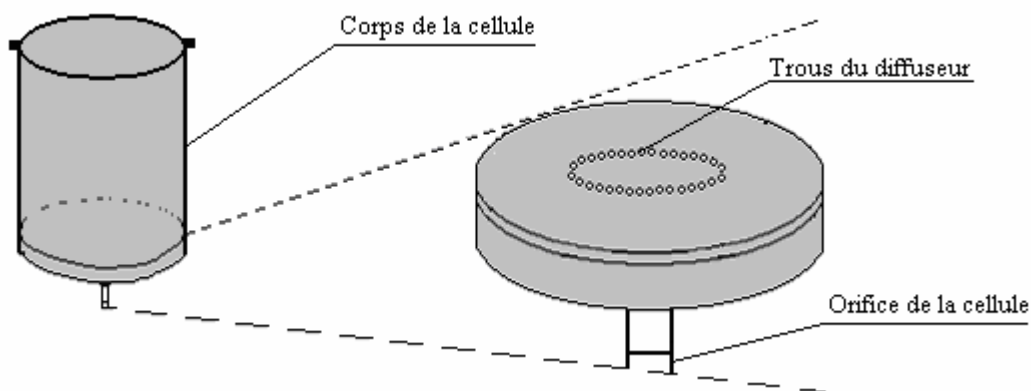
### II-3-1-Cellule de travail :

Plusieurs études [4, 5,74] ont montré que la nature du matériau de la cellule (substrat) a une influence sur le phénomène d'entartrage.

Le matériau le plus utilisé pour les canalisations de transport des eaux d'irrigation et d'assainissement est le PVC.

La cellule est de forme cylindrique de hauteur 16,5cm et de diamètre de 11,5cm. A la partie basse elle reçoit une arrivée d'un gaz (air) à travers un diffuseur poreux qui assure une mise en équilibre très rapide du liquide vis-à-vis de la pression de dioxyde de carbone ( $P_{CO_2}$ ).

La figure suivante représente le schéma détaillé de la cellule de travail et l'agrandissement du diffuseur de la base de la cellule :



*Figure II-5* : Schéma de la cellule de travail.

### II-3-2-Bain thermostaté:

Le bain thermostaté est un récipient de 40 litres de volume environ, muni d'un thermostat qui assure le chauffage et la stabilité thermique à l'intérieur du bain, ainsi que dans la cellule de travail pendant toute la durée de l'expérience. Dans le bain est plongé le tuyau d'alimentation d'air de la cellule pour le préchauffage de l'air avant son entrée dans la cellule.



**II-3-3-Thermostat :**

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

**II-3-4-Compresseur d'air :**

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

**II-3-5-Débitmètre à gaz :**

Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de 500 l/h. Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au divisiculeur. Pour nos essais, le débit est maintenu constant à 480 l/h [75].

**II-3-6-Divisiculeur :**

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

**II-3-7-pH-mètre avec sonde de température :**

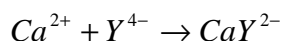
C'est un appareil qui est couplé au dispositif expérimental pour le suivi de la cinétique de formation du tartre. Lors de nos essais, on a utilisé un pH-mètre de marque Hanna et de type 211, avec une précision de  $\pm 0,01$  pour la mesure de pH et  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  pour la température.

**II-4-Préparation des solutions :**

La précipitation de  $\text{CaCO}_3$  a été étudiée dans une eau calcocarboniquement pure (CCP) à  $30^\circ\text{F}$  (même solution utilisée dans la partie électrochimique).

**II-4-2-Solution de l'EDTA à 0,001M :**

Cette solution est utilisée pour le titrage complexométrique fondée sur la formation des complexes entre les cations  $Ca^{2+}$  et l'anion éthylendiaminetetraacétique (EDTA), qu'on symbolise par  $Y^{4-}$  selon la réaction suivante :



Pour préparer cette solution, il faut dissoudre 368,52mg d'EDTA de masse molaire  $M = 372,24\text{g/mol}$  et de pureté de 99 % dans 1l d'eau distillée.

**II-4-3-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 triethanolamine [43].

**II-4-4-Solution tampon d'ammoniaque de pH=10 :**

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

**II-4-5-Solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0,05 M:**

Pour éliminer les dépôts de tartre formés sur les parois de la cellule, cette dernière est rincée après chaque usage avec l'acide sulfurique dilué à 0,05M.

**II-4-6-Inhibiteurs d'entartrage :**

Les inhibiteurs utilisés dans cette partie sont INFAE et EXTUM dont l'efficacité a été mise en évidence dans la partie électrochimique précédente.

**II-5-Procédures expérimentales :**

Après avoir mis en marche tous les appareils, la température du thermostat est réglée de telle sorte à avoir une température de  $30^\circ\text{C}$  dans la cellule.

Pour chasser les gouttelettes d'eau restantes lors de chaque essai dans le tuyau relié à la cellule, nous faisons circuler de l'air à grand débit en fonctionnant le compresseur, pendant un certain temps et puis nous portons la pression du compresseur à une pression de 6 bars afin de pouvoir stabiliser le débit du gaz 8 l/min envoyé à la cellule.

Une fois que toutes les gouttelettes d'eau sont chassées, nous arrêtons le compresseur et nous plaçons la sonde de température et l'électrode de pH dans la cellule après avoir étalonné le pH-mètre avec les deux tampons 4,01 et 7,00.

La solution calco-carboniquement pure utilisée aussi fraîche que possible, est versée dans une cellule d'un volume de 1 litre. Dès que la température de l'eau se stabilise à une valeur désirée nous effectuons le premier prélèvement ; ensuite nous faisons barboter le CO<sub>2</sub> avec un débit de 8 l/min en déclenchant le chronomètre.

Un prélèvement de la solution à doser est effectué à l'aide d'une micropipette chaque minute durant les 20 premières minutes de l'expérience, puis après chaque 5 et 10 minutes selon la variation du pH. Chaque échantillon prélevé est dosé par titrage à l'EDTA afin de déterminer le titre calcique TCa de la solution. En parallèle, à chaque prélèvement nous notons la valeur du pH correspondant.

Pendant le titrage, le dosage est volumétrique par un réactif titrant l'EDTA (éthylène diamine tétra- acétique). Ce dernier a des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles.

A chaque solution prélevée nous ajoutons 2 à 3 goûtes d'indicateur coloré de Net et 2 goûtes de tampon à pH 10. La fin du dosage est décelée par la couleur bleue de l'indicateur coloré.

Nous arrêtons le barbotage après deux heures. Nous déversons le contenu de la cellule. Pour la protéger de phénomène d'entartrage, après chaque usage nous remplissons la cellule deux fois avec l'acide sulfurique à 0,05M pendant 20min, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée.

# Résultats et discussions

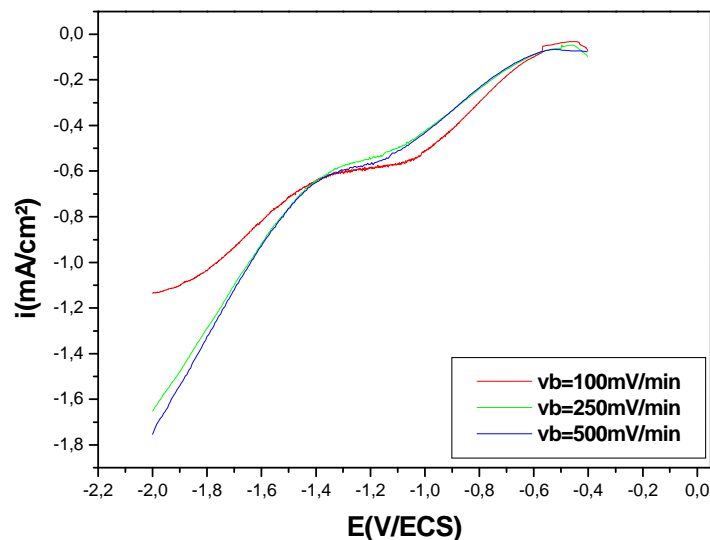
## Résultats et discussions

### Partie électrochimique :

#### I- Effet de l'INFAE et de l'EXTAM sur le comportement du cuivre en eau calcocarboniquement pure :

##### I-1- Détermination du potentiel imposé :

Avant d'entamer notre étude concernant l'effet de l'inhibiteur sur la croissance du tartre, il est nécessaire de déterminer la valeur du potentiel à imposer pour précipiter le carbonate de calcium. Pour ce faire, nous avons étudié la réaction de réduction de l'oxygène dissous sur une électrode de cuivre dans une solution calcocarboniquement pure à 30°F. Le balayage du potentiel est effectué entre le potentiel d'abandon et -2000 mV/ECS avec différentes vitesses de rotation (0, 250, 500 et 1000 tr/min) et avec une vitesse de balayage de 100 mV/min. La vitesse de balayage est optimisée et l'utilisation de la valeur de 100mV/min est dictée par le fait qu'à cette valeur un palier de réduction de l'oxygène dissous est bien marqué (fig.III.1)



**Figure III-1 :** Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une solution CCP à 30°F sur une électrode en Cu à différentes vitesses de balayage, w=500tr/min, T=20°C.

Les courbes obtenues avec l'électrode tournante (fig.III.2) (en rotation) révèlent une augmentation progressive du courant en fonction de la polarisation cathodique appliquée, suivie de l'apparition d'un seul palier ensuite une croissance rapide du courant pour des valeurs du potentiel plus élevées.

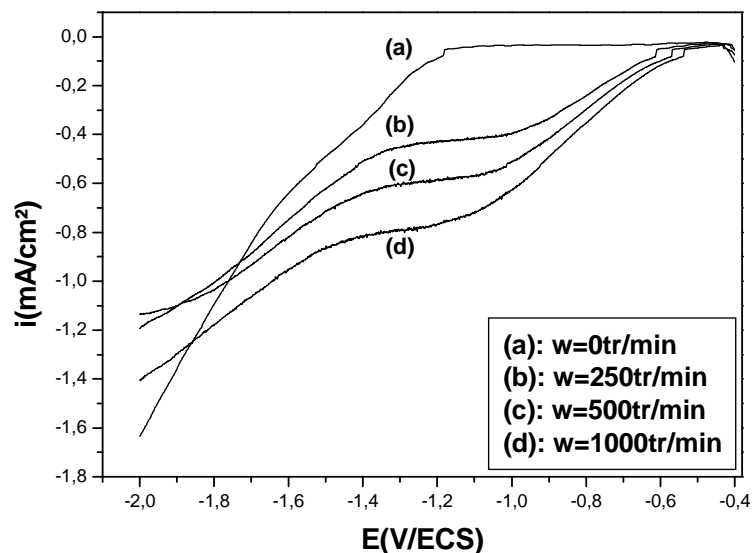
Ce palier est attribué principalement à la réaction de réduction de l'oxygène dissous qui se fait selon un processus de transfert à quatre électrons selon la réaction :



A forte polarisation cathodique, on observe un dégagement d'hydrogène intense dû à la réaction de décomposition de l'eau :



A la vitesse de rotation nulle (fig.III.2 ; courbe (a)), nous n'observons que la réaction de réduction de l'eau. Le courant limite de réduction de l'oxygène est par contre beaucoup plus faible, puisqu'en absence de convection seule la diffusion peut assurer le déplacement de  $O_2$  vers l'électrode. Par contre, l'eau est évidemment toujours disponible en quantité suffisante à l'interface pour que la réaction de réduction de  $H_2O$  se produise [26].



**Figure III-2 :** Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une solution CCP à 30°F sur une électrode en Cu à différentes vitesses de rotation,  $V_b=100\text{mV/min}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  (sans correction de la chute ohmique).

La tension  $E$  enregistrée en figure III.2 n'est pas la tension réellement appliquée. En effet, l'électrolyte se trouvant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence crée une résistance  $R_e$  qui induit une tension ohmique  $R_e.I$ . Dans ce cas, le potentiel du palier correspondant à la réduction de l'oxygène dissous est de  $E = -1,2V/ECS$ .

Après correction de la chute ohmique en utilisant l'équation III.1 basée sur une détermination de la résistance de la solution  $R_e$  par une mesure de la conductivité (Eq.III.2) [24], les nouvelles courbes intensité-potentiel obtenues avec cette correction sont enregistrées en figure III.3. Nous trouvons alors la valeur du potentiel du palier de réduction de l'oxygène égal à  $-1V/ECS$  lequel sera appliqué dans la suite de notre travail. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée dans la littérature [4, 43, 76, 77].

L'élimination de la chute ohmique est donnée par l'équation ci-dessous :

$$E' = E - R_e.I \quad (\text{Eq.III.1})$$

ou  $E'$  : potentiel réel de l'électrode de travail (V/ECS) ;

$E$  : potentiel avec la chute ohmique (V/ECS) ;

$R_e$  : résistance de l'électrolyte (Ohm) ;

$I$  : intensité de courant (A).

La résistance de l'électrolyte est déterminée par la relation suivante :

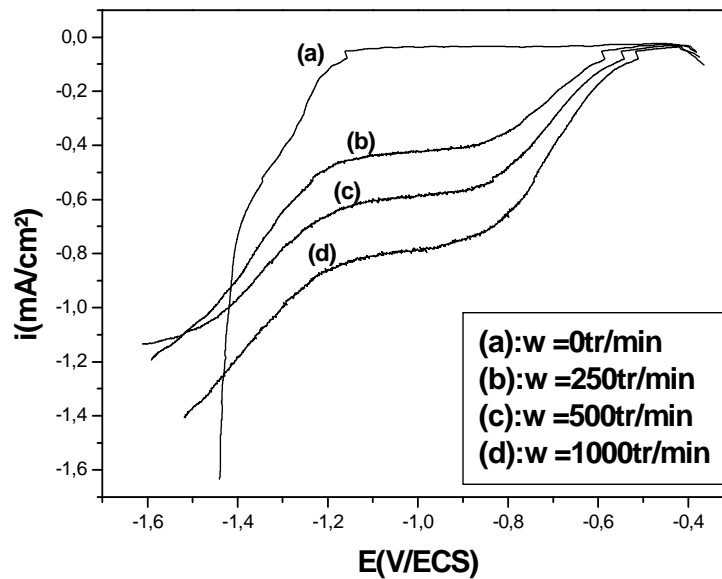
$$R_e = \frac{1}{4.k.r_0} \quad (\text{Eq.III.2})$$

ou  $R_e$ : résistance de la solution (Ohm);

$k$ : conductivité de la solution ( $S.cm^{-1}$ );

$r_0$ : rayon de l'électrode de travail (cm).

Par ailleurs, à titre de comparaison, nous avons utilisé la méthode des impédances électrochimiques pour déterminer la résistance de l'électrolyte  $R_e$ . Les valeurs obtenues avec cette méthode sont très proches de celles obtenues par la méthode conductimétrique.



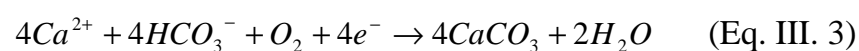
**Figure III-3 :** Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous corrigées de la chute ohmique dans une solution à 30°F sur une électrode en Cu à différentes vitesses de rotation,  $V_b=100\text{mV/min}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

En vue d'avoir un aperçu sur la cinétique de réduction de l'oxygène, nous avons déduit les courbes donnant les variations de  $1/i$  en fonction de  $1/w^{1/2}$  (fig. III.4).

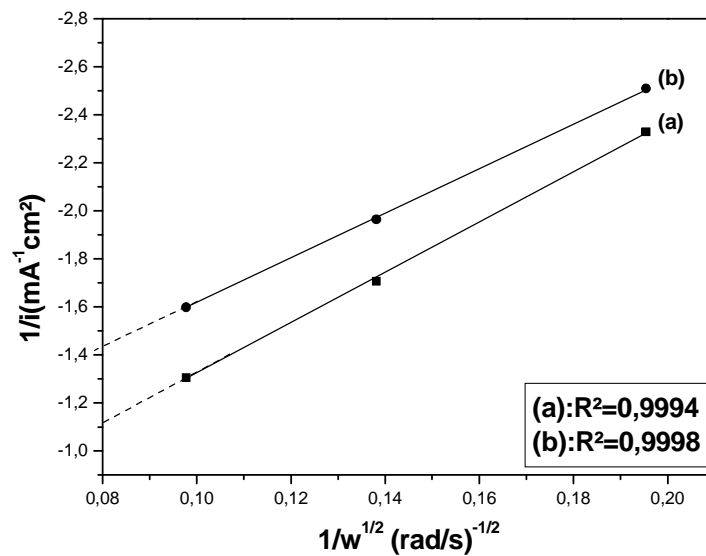
Le tracé  $1/i=f(1/w^{1/2})$  présente une droite qui ne passe pas par l'origine. L'ordonnée à l'origine s'explique généralement dans la littérature [8] par :

- Présence d'une réaction secondaire contrôlée par un transfert de charge.
- présence de la diffusion dans une couche poreuse solide.

Dans notre cas, nous pensons que cette ordonnée non nulle à l'origine est due à la fois au recouvrement de l'électrode par le tartre (diffusion dans la couche poreuse) qui se forme selon la réaction électrochimique (Eq. III. 3), et à la présence d'un dégagement d'hydrogène parallèlement à la réaction principale de réduction de l'oxygène dissous [78]. En effet, le pH de notre solution étant de l'ordre de 6, le potentiel de dégagement de l'hydrogène est atteint aux valeurs des potentiels appliqués.







**Figure III-4 :** Courbe  $1/i = f(w^{-1/2})$  pour la solution de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TH}=30^\circ\text{F}$ ,  $\text{ET}=\text{Cu}$ ,  $\text{Vb}=100\text{mV/min}$ ,  $\text{T}=20^\circ\text{C}$ , (a) : avec chute ohmique à  $E=-1,2\text{V/ECS}$ , (b) : corrigée de la chute ohmique à  $E=-1\text{V/ECS}$ .

## I-2- analyse chronoampérométrique:

### a- Eau calcocarboniquement pure CCP :

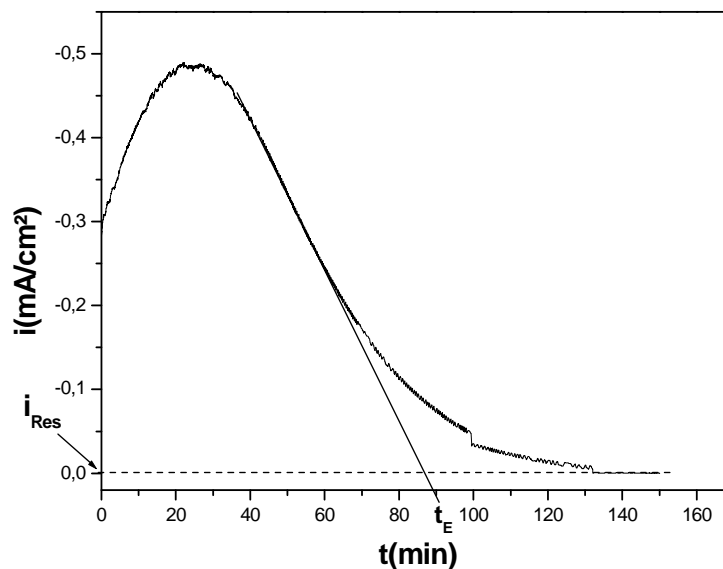
Nous avons réalisé un entartrage électrochimique sur le cuivre dans une solution carboniquement pure de dureté  $30^\circ\text{F}$  à  $\text{T}=20^\circ\text{C}$  et nous avons suivi l'évolution du courant cathodique en fonction du temps au potentiel imposé de  $-1\text{V/ECS}$ .

La variation du courant en fonction du temps (fig.III.5) a une allure décroissante reflétant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. Lédion [36] définit un temps d'entartrage  $t_E$  comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage avec l'axe du temps. Ce temps d'entartrage est une estimation approximative du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement anti-tartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.

La densité de courant résiduel  $i_{\text{Res}}$  (au-delà du temps d'entartrage) dépend de la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus la densité de courant

résiduel est faible. La surface métallique n'est plus accessible à l'oxygène dissous et le carbonate de calcium ne se dépose alors que très lentement.

Dans l'état naturel, les substrats sont recouverts d'une couche d'oxyde. Quand nous appliquons la surtension de réduction de l'oxygène à l'électrode, au début cette surtension sert à réduire les oxydes de la surface (augmentation de la densité de courant) et à libérer des sites de nucléation, l'apparition des premiers germes bloque progressivement la surface et l'entartrage évolue normalement [24, 32, 33,43].



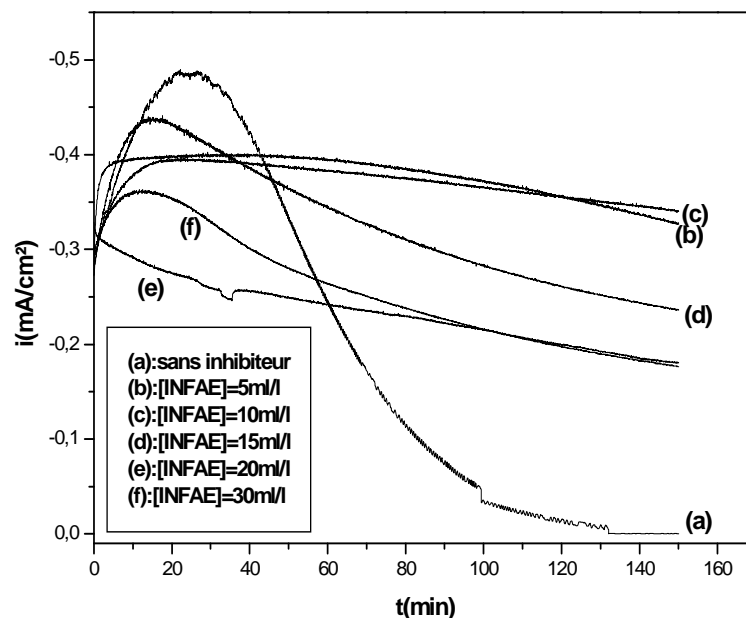
**Figure III-5 :** Courbe chronoampérométrique (CA) pour une solution de  $\text{CaCO}_3$  à potentiel imposé de  $-1\text{V/ECS}$  sur  $\text{Cu}$ ,  $\text{TH}= 30^\circ\text{F}$ ,  $w=500$  tr/min,  $T=20^\circ\text{C}$ .

#### **b- Effet de l'INFAE et EXTAM sur l'inhibition de la formation du tartre :**

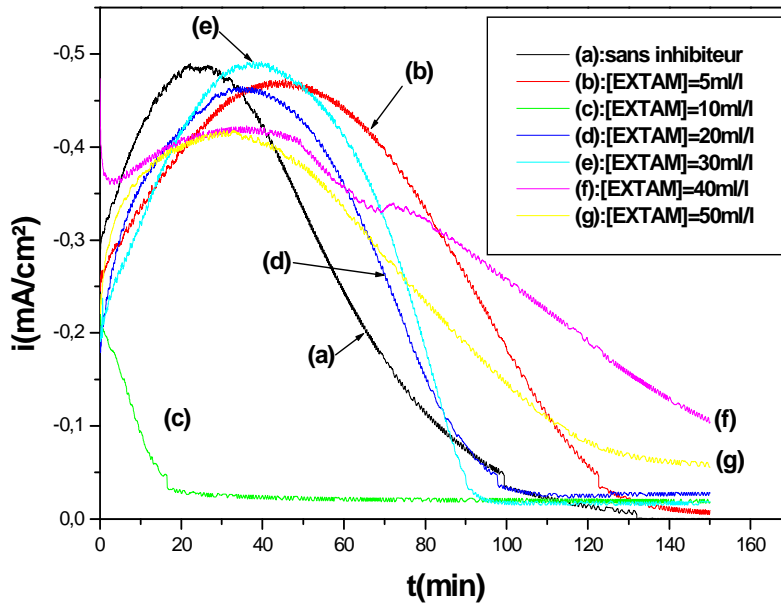
Nous avons mené plusieurs expériences pour étudier l'effet des inhibiteurs sur la cinétique de déposition du carbonate de calcium. Pour ce faire, nous avons testé quatre inhibiteurs mis au point au laboratoire LTMGP (Bejaia) : EXTAM, EXTUM, INFAE et INFUE, et nous les avons comparés à un inhibiteur chimique à base de phosphonate : ATMP (acide amino triméthylène phosphonique (ATMP)) et ce sur une eau calcocarboniquement pure à  $30^\circ\text{F}$ . Ce dernier est connu pour son action efficace sur l'inhibition de tartre [5, 15, 55]. Les courbes obtenues sont présentées sur les figures III.6, III.7, III.8 et III.9.

Les valeurs 10ml/l et 40ml/l correspondent aux concentrations optimales limites de l'INFAE et de l'EXTAM respectivement, pour réduire l'entartrage (fig. III.6 et III.7). La présence de l'inhibiteur au delà et en dessous de ces concentrations ne permet pas un meilleur ralentissement de la précipitation du calcaire.

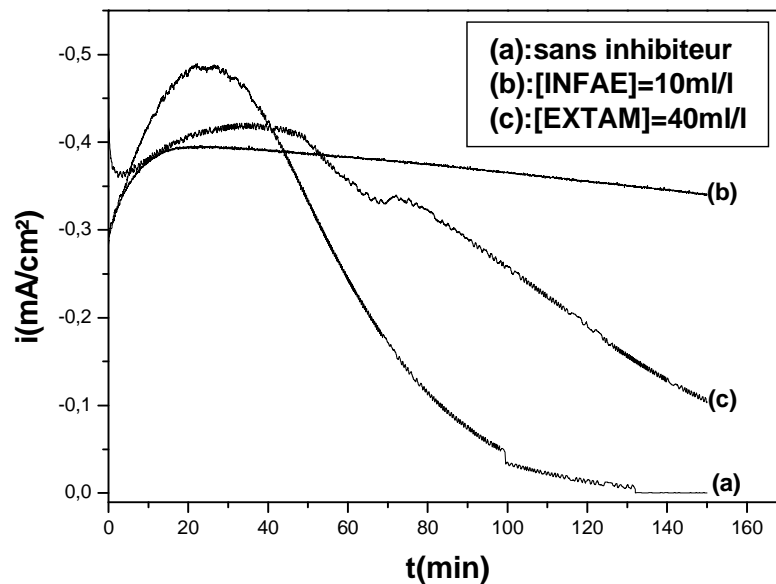
Par comparaison entre les densités de courant résiduelles (fig.III.8) d'une part, et d'autre part, par observation au microscope optique, nous remarquons que l'action inhibitrice est plus efficace avec l'utilisation de l'inhibiteur INFAE comparativement à l'EXTAM. En effet, avec l'EXTAM à la concentration optimale nous avons décelé la présence du tartre. Ainsi dans la suite de notre travail nous avons uniquement utilisé l'INFAE comme inhibiteur efficace d'entartrage.



**Figure III.6 :** Courbe CA d'une eau CCP à 30°F à des différentes concentrations de l'INFAE à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$

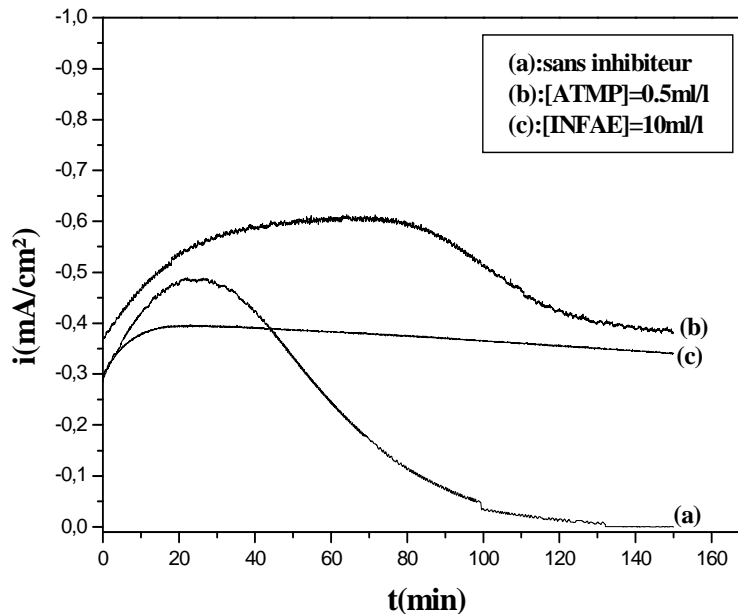


**Figure III.7 :** Courbe CA d'une eau CCP à 30°F à des différentes concentrations de l'EXTAM à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$



**Figure III.8 :** Courbe CA comparative d'une eau CCP à 30°F avec l'INFAE et l'EXTAM à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$

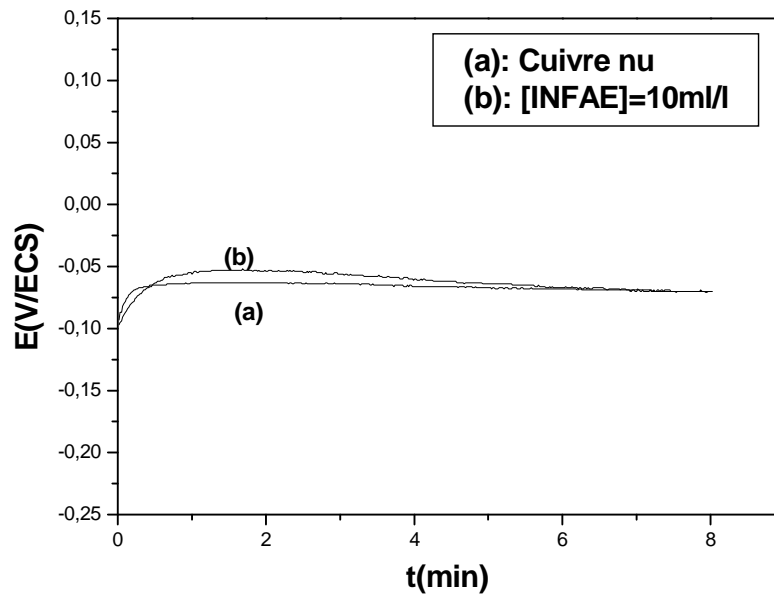
Les résultats obtenus en figure III.9 montrent l'efficacité de l'inhibition de l'entartrage de notre inhibiteur (INFAE) comparativement à celle de l'ATMP. Nous remarquons que les courbes chronoampérométriques obtenues avec les deux types d'inhibiteurs sont proches.



**Figure III.9 :** Courbe CA comparative d'une eau CCP à 30°F en utilisant l'INFAE et l'inhibiteur chimique (ATMP) à potentiel imposé -1V/ECS, w= 500tr/min

### I-3- Chronopotentiométrie :

Le résultat positif de l'inhibition du tartre enregistré précédemment peut être confirmé par deux méthodes: la chronopotentiométrie (à titre qualitatif) et le MEB. La chronopotentiométrie est utilisée dans notre cas pour avoir une idée sur l'état de surface des électrodes utilisées. Dans ce sens nous comparons les potentiels d'abandon d'une électrode de cuivre nue et de l'électrode traitée par notre inhibiteur efficace (INFAE). D'après les résultats obtenus (fig. III.10) nous remarquons que le cuivre traité avec l'inhibiteur a le même état de surface que le cuivre nu et par conséquent l'inhibiteur empêche la formation du calcaire.



**Figure III.10** : Potentiel d'abandon dans une eau CCP à 30°F d'une électrode de cuivre nue et l'électrode traitée avec la concentration optimale en INFAE,  $w=500\text{tr/min}$ .

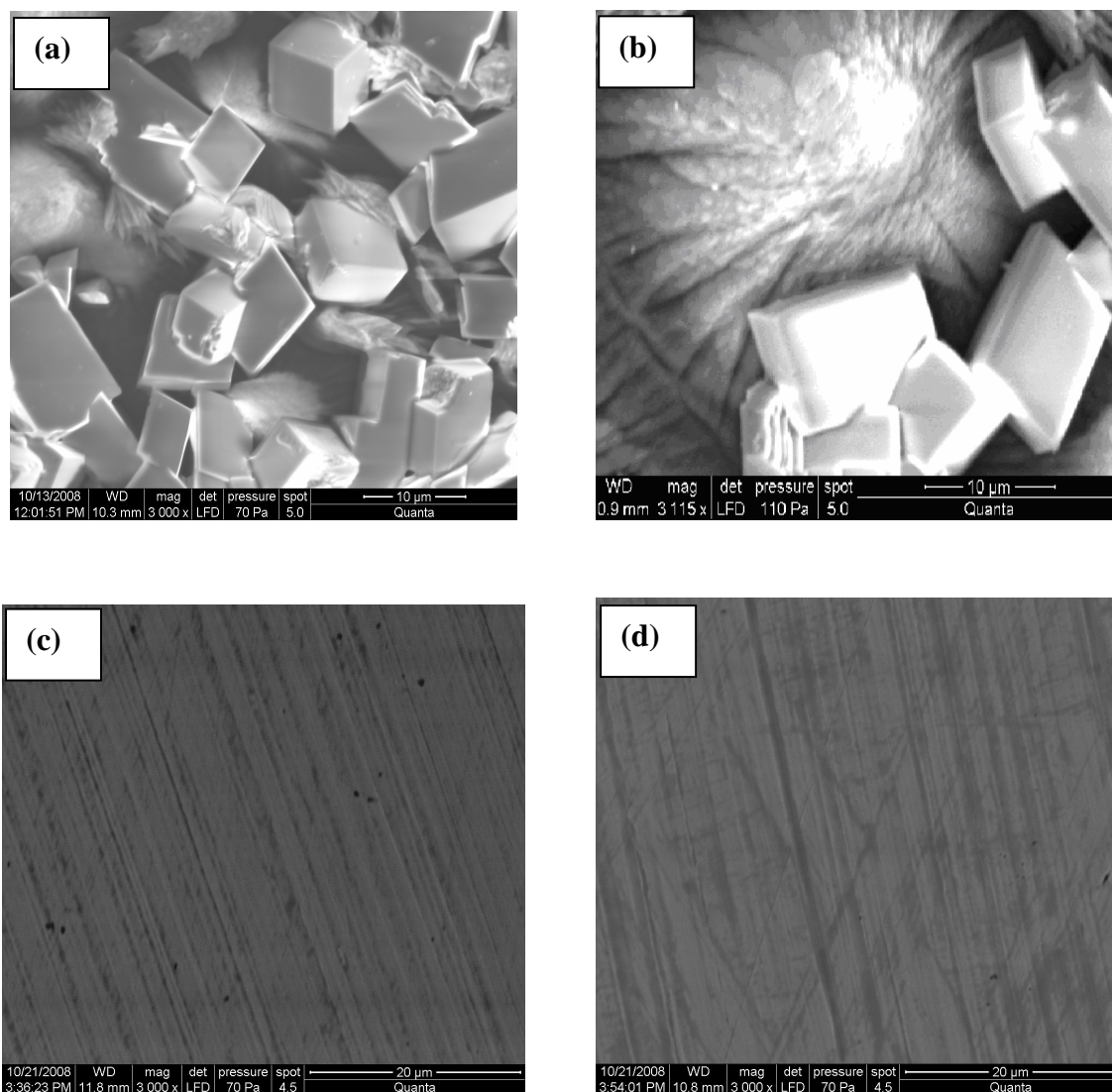
#### I-4- Visualisation des surfaces des électrodes par le MEB:

Après formation d'un dépôts de  $\text{CaCO}_3$  pendant 150 minutes, en présence et en absence d'inhibiteur INFAE, dans une eau calcocarboniquement pure à 30°F, des observations par MEB ont été effectuées avec un grossissement de 3000x pour les deux échantillons préparés.

En absence d'inhibiteur, le recouvrement de l'électrode est bien net avec deux formes cristallines du  $\text{CaCO}_3$  (qui apparaissent en blanc). Nous observons des cristaux d'apparence cubique qui d'après la littérature seraient de la calcite (fig.III.11, a). Le faciès est rhomboédrique et les cristaux généralement très bien formés sans défauts superficiels importants, ils n'ont pas d'orientation privilégiée. La calcite est associée à la vaterite présentant l'aspect de volcans aplanis (fig.III.11, b). Par contre en présence d'inhibiteur, à la concentration optimale de 10ml/l, aucun dépôt n'est observé (fig. III.11, d), la surface de l'électrode est identique à celle de l'électrode nue (fig.III.11, c) ce qui confirme les résultats obtenus par la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.

Nous pensons que l'inhibiteur empêche la formation du tartre en freinant la réaction de réduction de l'oxygène dissous par adsorption sur les sites actifs de l'électrode. Aussi, comme il a été mentionné dans la littérature [43], notre inhibiteur pourrait s'adsorber sur les germes du carbonate de calcium en bloquant la phase de croissance cristalline de ce dernier, ou il peut provoquer des modifications morphologiques de telle façon qu'ils deviennent non adhérents.

En effet Lédion [79] traduit l'efficacité d'un traitement antitartre quelconque comme étant un retard à la précipitation et aussi par une cinétique de croissance plus lente.



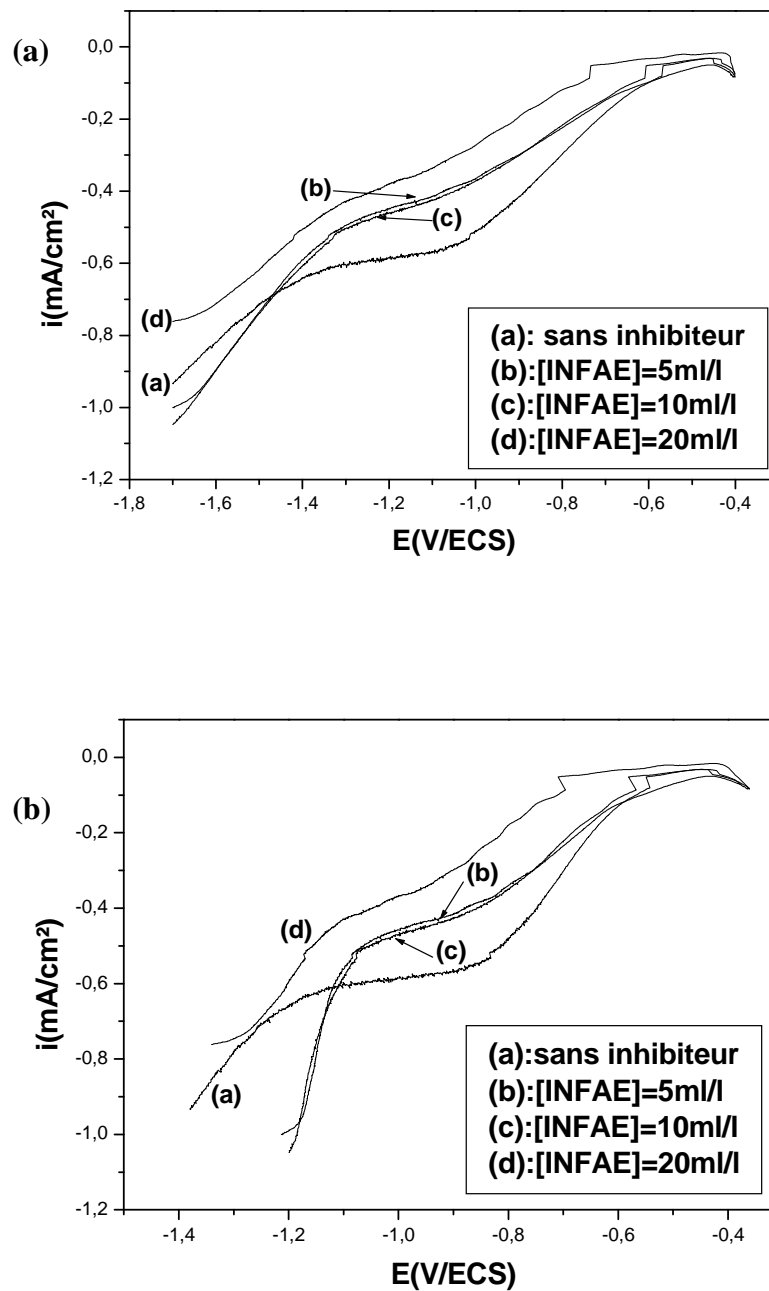
**Figure III-11 :** Observation par MEB sur trois échantillons de CaCO<sub>3</sub> à potentiel imposé de -1V/ECS, TH= 30°F, w=500 tr/min, T=20°C, (a) et (b) : dépôt de tartre, (c) : cuivre nu, (d) : dépôt en présence d'inhibiteur INFAE à 10ml/l.

**I-5- Influence de l'INFAE sur la cinétique de réduction de l'oxygène dissous:**

Pour vérifier notre hypothèse précédente quant au freinage de la réduction de l'oxygène par adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode, nous avons tracé les courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène sur une électrode en cuivre ( $V_b = 100\text{mV/min}$ ) à différentes concentrations en INFAE.

Les courbes intensité-potentiel représentées sur la figure III.12 permettent de distinguer l'effet de l'inhibiteur sur le courant limite de diffusion de l'oxygène  $i_l$ . En effet, nous remarquons que  $i_l$  enregistré en présence de l'inhibiteur est décalé vers des valeurs du courant plus faibles, par rapport au  $i_l$  enregistré sans inhibiteur. Ceci pourrait être dû probablement à l'adsorption de l'inhibiteur sur certains sites préférentiels de la surface de l'électrode qui constitue ainsi une barrière à la diffusion de l'oxygène. Nous remarquons néanmoins ici que la concentration optimale en inhibiteur pour empêcher la formation du tartre (10ml/l) n'est pas forcément la meilleure concentration pour réduire la réaction de réduction de l'oxygène. Cette observation mérite une étude plus approfondie pour proposer un mécanisme réel de l'action de l'inhibiteur.





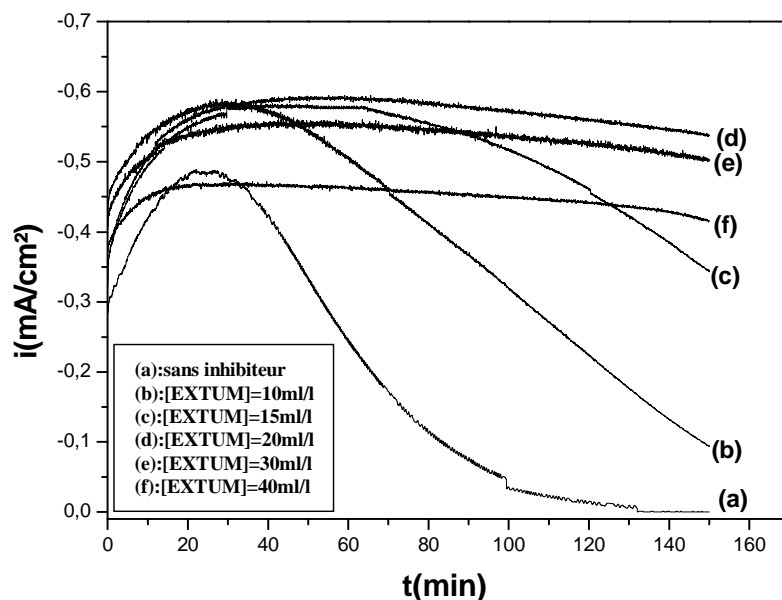
**Figure II-12** : Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une eau CCP à 30°F sur une électrode en Cu à différentes concentrations de l'INFAE,  $w= 500\text{tr/min}$   $V_b=100\text{mV/min}$ , (a) : avec chute ohmique, (b) : corrigé de la chute ohmique.

Une étude similaire concernant l'influence d'un autre type d'inhibiteur de tartre est présentée dans la partie suivante.

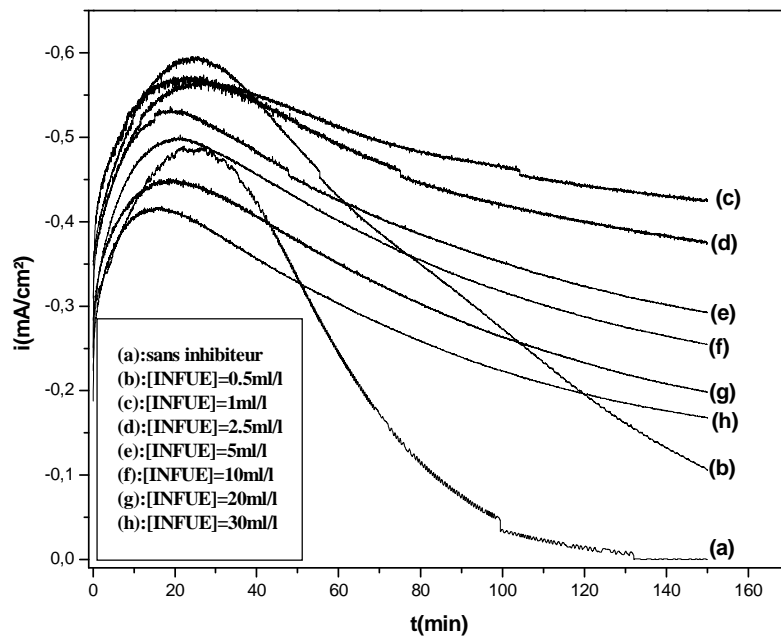
## II- Effet de l'INFUE et de l'EXTUM sur le comportement du cuivre en eau calcocarboniquement pure :

### II-1- analyse chronoampérométrique:

Les courbes obtenues sont présentées sur les figures III.13 et III.14. Les valeurs de 20ml/l et 1ml/l correspondent aux concentrations optimales limites de l'EXTUM et l'INFUE, respectivement, pour empêcher la déposition du tartre. L'ajout de l'inhibiteur au delà de ces concentrations seuils ne permet pas un meilleur ralentissement de la précipitation du calcaire.

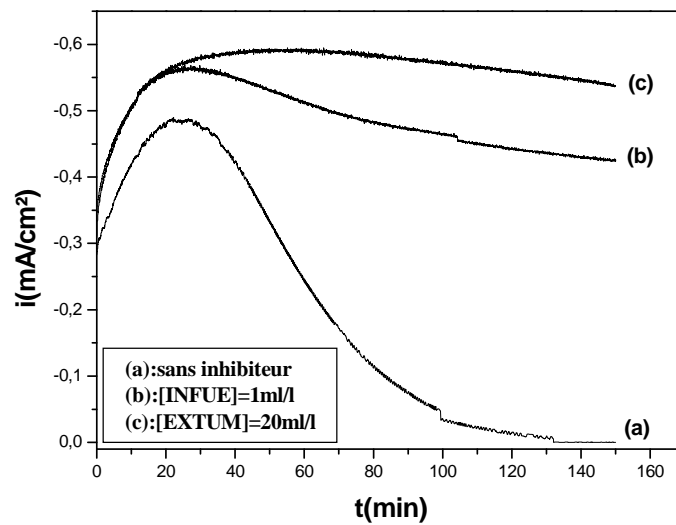


**Figure III-13 :** Courbe CA d'une eau CCP à 30°F à des différentes concentrations de l'EXTUM à potentiel imposé -1V/ECS, w= 500tr/min, T=20°C.



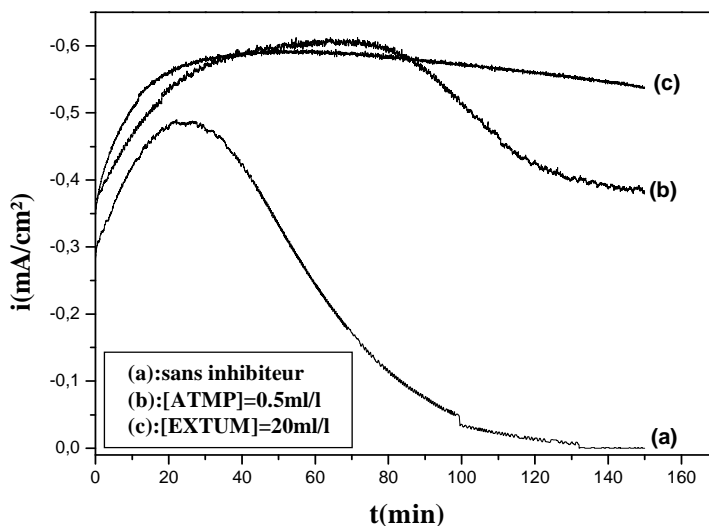
**Figure III- 14 :** Courbe CA d'une eau CCP à 30°F à des différentes concentration de l'INFUE à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

La comparaison de l'efficacité des deux inhibiteurs en comparant leurs courants résiduels est donnée en figure III.15. Au vu de ces résultats, il semblerait que l'EXTUM réagit plus efficacement vis-à-vis de l'inhibition du tartre ; aussi les premières observations visuelles montrent un léger recouvrement de l'électrode traitée avec l'INFUE qui laisse prévoir un dépôt du tartre. La surface de l'électrode traitée par l'EXTUM paraît propre, ainsi, des essais de visualisation au MEB sont effectués sur cette dernière.



**Figure III-15 :** Courbe CA comparative d'une eau CCP à 30°F avec l'INFUE et l'EXTUM à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

Les résultats présentés ci-dessous en figure III.16 nous donnent un aperçu sur le comportement de notre inhibiteur EXTUM (jugé efficace) comparativement à l'inhibiteur commercial (ATMP). Nous pouvons conclure que l'EXTUM agit de manière comparative que l'ATMP.

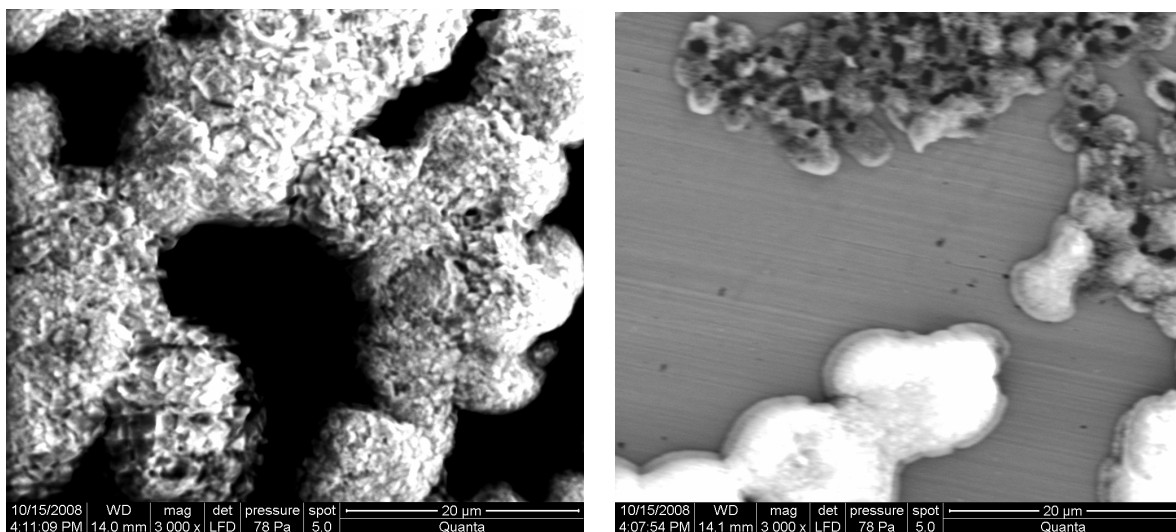


**Figure III.16 :** Courbe CA comparative d'une eau CCP à 30°F en utilisant l'EXTUM et l'inhibiteur chimique (ATMP) à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

## II-2- Observation des surfaces des électrodes par le MEB :

En présence de l'inhibiteur jugé efficace (EXTUM), des observations de la surface de l'électrode par le MEB ont été effectuées, après 150 minutes d'expérience dans une eau CCP à 30°F

Les photos MEB obtenues (fig.III. 17) montrent la présence de cristaux qui sont répartis de manière inhomogène sur la surface de l'électrode. Certaines parties de l'électrode restent nues. Les cristaux n'ont plus la forme rhomboédrique habituelle de calcite, mais une forme atypique. Nous pensons que l'inhibiteur réduit la précipitation de carbonate de calcium en changeant sa morphologie [9 ,73]. Il reste néanmoins à analyser ces dépôts en vue de déterminer leurs compositions ; en d'autres termes, vérifier si les dépôts sont constitués uniquement de  $\text{CaCO}_3$ , d'un mélange de  $\text{CaCO}_3$  et de l'inhibiteur ou de l'inhibiteur seul. A notre connaissance, nous n'avons pas rencontré dans la littérature de structure de tartre similaire ; ainsi l'hypothèse que ce dépôt soit l'inhibiteur seul n'est pas à exclure.



**Figure III-17 :** Observation par MEB de la surface de l'électrode (à deux endroits différents) à potentiel imposé de -1V/ECS.

TH= 30°F, w=500 tr/min, T=20°C, en présence d'inhibiteur EXTUM à la concentration de 20ml/l

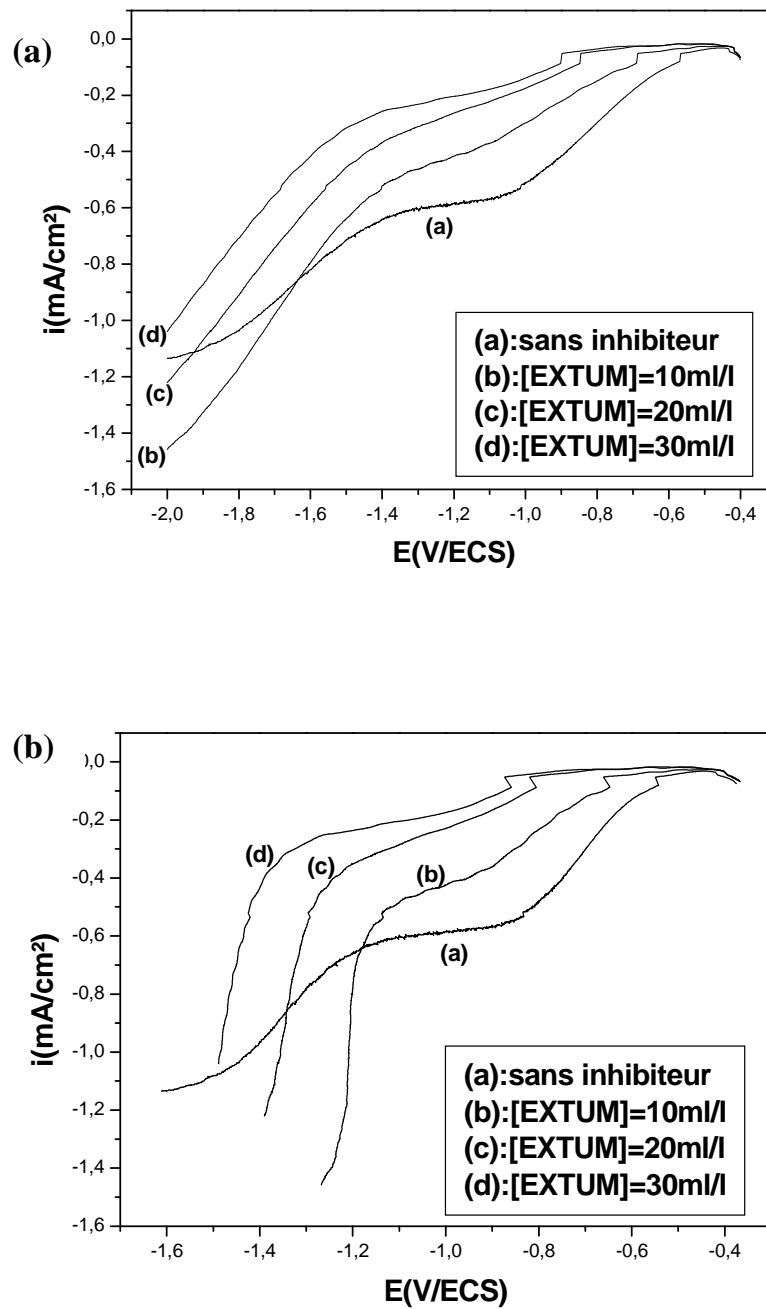
### **II-3- Influence de l'EXTUM sur la cinétique de réduction de l'oxygène dissous:**

Les tracés  $i=f(E)$  de la figure III.18 sont obtenus sur une électrode en cuivre, immergée dans une solution de  $\text{CaCO}_3$  à  $30^\circ\text{F}$  à différentes concentrations en inhibiteur EXTUM.

Comme il a été constaté précédemment (§ I-5), l'ajout de l'inhibiteur fait diminuer le palier du courant limite de diffusion de l'oxygène. Ceci pourrait être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode.

Ici aussi, comme au paragraphe I-5, la concentration optimale en inhibiteur (20ml/l) n'est pas forcément la meilleure concentration pour réduire la réaction de réduction de l'oxygène.

Par ailleurs, nous pensons que l'inhibiteur pourrait s'adsorber sur les germes du carbonate de calcium en bloquant la phase de croissance cristalline du carbonate de calcium, comme il provoque des modifications morphologiques de telle façon qu'ils deviennent non adhérents [43].



**Figure III.18** : Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous sur une électrode en Cu dans une eau CCP à 30°F a des différentes concentrations de l'EXTUM,  $w=500\text{tr/min}$   $V_b=100\text{mV/min}$ , (a) : avec chute ohmique, (b) : corrigé de la chute ohmique.

### **III- Effet des biocides utilisés en industrie sur l'efficacité d'inhibiteur INFAE :**

A ce niveau d'étude, il est à noter que l'INFAE est le composé le plus efficace comme inhibiteur d'entartrage. Ceci étant confirmé par les techniques utilisées. Sachant que dans l'industrie les inhibiteurs sont toujours additionnés aux biocides, nous présenterons dans ce qui suit le comportement de l'INFAE en présence de six biocides ajoutés à la teneur optimisée industriellement (soit 0,1ml/l) et pour des temps de réaction assez longs (24 heures).

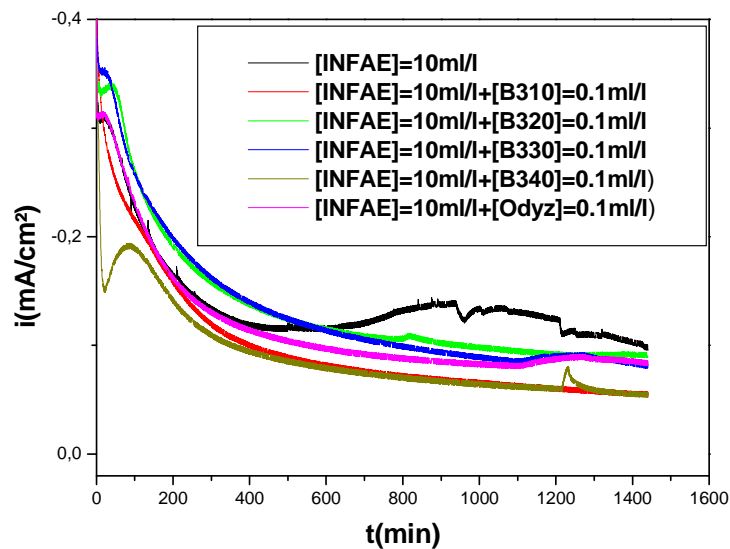
#### **III-1- analyse chronoampérométrique:**

La figure III-19 représente les courbes chronoampérométriques obtenues dans une eau à 30°F après addition de 10ml/l de l' INFAE (concentration optimale) et de différents biocides ; à savoir ODYCIDE B310, ODYCIDE B320, ODYCIDE B330, ODYCIDE 340 et ODYZYME NS tenus à une concentration de 0,1ml/l (concentration optimale utilisée par l'industriel). Nous rappelons que le carbonate de calcium a été déposé pendant 24 heures.

Les courbes chronoampérométriques obtenues avec et sans biocides ont la même allure (fig.III.19) et se stabilisent toutes à une valeur de densité de courant proche de -0,1mA/cm<sup>2</sup>.

Les résultats obtenus par chronoampérométrie sont insuffisants pour élucider le phénomène d'inhibition du tartre. Il est nécessaire de compléter cette étude par une analyse par microscopie électronique à balayage.



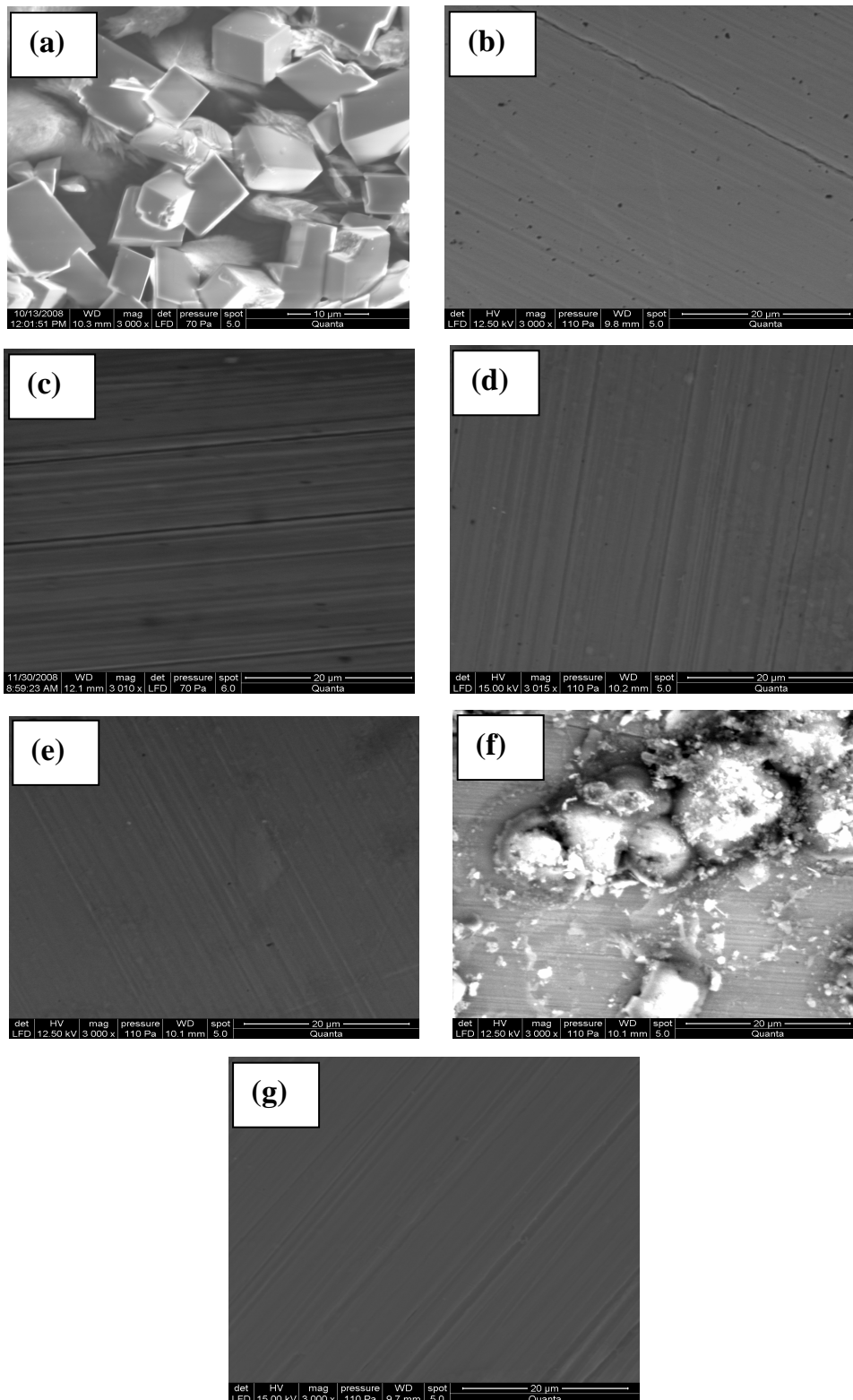


**Figure III. 19 :** Courbe CA d'une eau CCP à 30°F en présence des biocides et de l'INFAE à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$ ,  $t= 24\text{h}$ .

### III-2- caractérisation des surfaces par le MEB :

Des observations par le MEB ont été effectuées avec un grossissement de 3000x pour les différents échantillons obtenus dans les conditions ci-dessus (§ III-1).

En présence de l'inhibiteur INFAE et des biocides (B310, B320, B330 et ODYZYME NS) avec une concentration de 0.1ml/l, aucun dépôt de tartre n'est observé. Par contre en présence du biocide B340, un dépôt est formé. Une analyse élémentaire est nécessaire pour identifier la composition de ce dépôt. Si ce dernier est du tartre, le B340 a donc détruit l'efficacité inhibitrice de notre composé INFAE. Aussi, si c'est le cas, le B340 a modifié la morphologie du  $\text{CaCO}_3$ . L'hypothèse que ce dépôt soit une adsorption de notre inhibiteur et du biocide B430 n'est pas à exclure.



**Figure III-20 :** Photos MEB pour un dépôt de tartre obtenu à partir d'une eau CCP (30°F)  
 (a): En absence de l'INFAE et des biocides, (b): en présence de l'INFAE, (c): en présence d'INFAE et B310 ,(d): en présence de l'INFAE et B320, (e): en présence l'INFAE et B330, (f): en présence de l'INFAE et 340, (g): en présence de l'INFAE et ODYZYM NS

#### IV- Stabilité de l'inhibiteur :

Nous présentons ci après, une étude concernant la stabilité de l'inhibiteur avec la température et la durée de stockage.

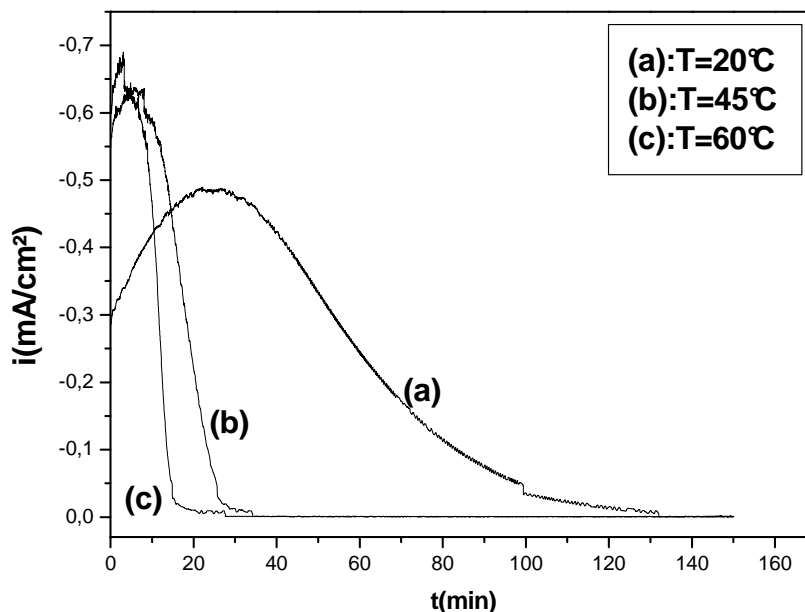
##### IV- 1-Effet de la température sur la stabilité d'inhibiteur INFAE :

- *En absence d'inhibiteur :*

L'effet de la température (20, 45 et 60°C) sur la cinétique de formation du carbonate de calcium dans une solution calcocarboniquement pure au potentiel imposé de -1V/ECS est présenté sur la figure III-21.

L'élévation de la température accélère nettement la déposition du tartre. En effet, le temps d'entartrage est de 89 minutes à 20°C puis passe à 25 et à 14 minutes pour les températures de 45 et 60°C respectivement.

Nous constatons également que le courant initial enregistré est de plus en plus élevé que la température du milieu est plus grande. Ceci peut être expliqué par le fait que la température augmente à la fois, la teneur du milieu en oxygène dissous [46] et aussi la valeur du coefficient de diffusion de ce dernier.

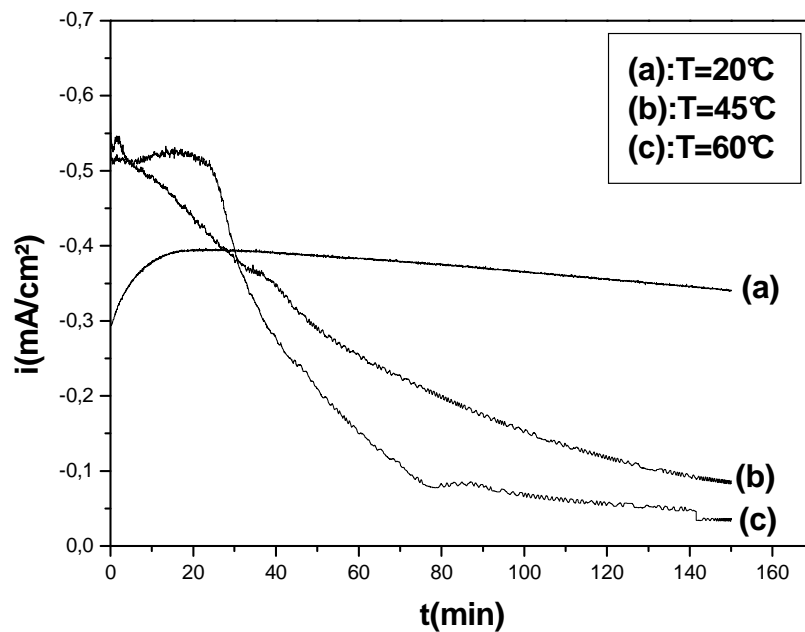


**Figure III-21** : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F, à différentes températures à potentiel imposé -1V/ECS,  $w= 500\text{tr/min}$ .

- En présence d'inhibiteur INFAE :

La concentration optimale de l'inhibiteur INFAE étant déterminée à la température de 20°C (10ml/l) est utilisée pour les températures supérieures (45 et 60°C). D'après la courbe chronoampérométrique enregistrée en figure III.22, les courants initiaux sont de plus en plus forts que la température de travail est plus élevée et ils sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés précédemment. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode ne se fait pas dès l'immersion.

Pour les temps plus longs, les valeurs des courants résiduels sont d'autant plus faibles que la température utilisée est plus forte. L'observation des surfaces des électrodes au microscope montre l'absence totale du tartre (MEB pour la courbe (a), microscope optique pour les courbes (b) et (c)). L'adsorption de l'inhibiteur est accélérée quand la température est élevée. Apparemment l'inhibiteur utilisé est stable et efficace aux températures étudiées.

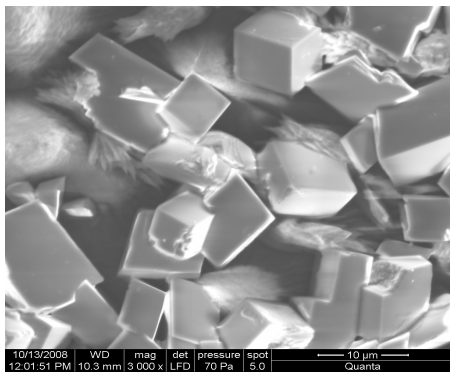


**Figure III-22** : Courbes CA relatives à une solution CCP à 30°F, à différentes températures à potentiel imposé -1V/ECS, en présence de 10ml/l d'INFAE, w= 500tr/min.

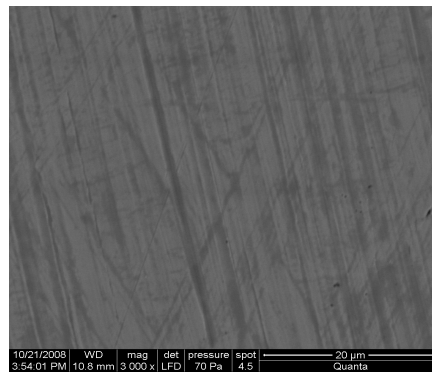
#### IV-2- Effet du temps de stockage sur la stabilité de l'inhibiteur :

L'inhibiteur INFAE a été testé après un stockage de 90 jours dans des récipients en verres à l'abri de la lumière. La réaction de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  en présence de l'inhibiteur a été conduite pendant 24 heures dans les mêmes conditions que celles où l'inhibiteur est fraîchement synthétisé. L'observation par le MEB de la surface de l'électrode avec un grossissement de 3000x dans ces conditions montre l'absence totale du dépôt de tartre. L'état de surface de cette électrode est comparable à celui quand l'inhibiteur utilisé est fraîchement synthétisé (fig.III.23). Ces résultats montrent que l'inhibiteur INFAE est bien stable avec le temps de stockage (avec un minimum de précaution, c'est-à-dire à température ambiante et seulement à l'abri de la lumière) et aussi stable quand la durée de l'expérience de l'entartrage est assez prolongée..

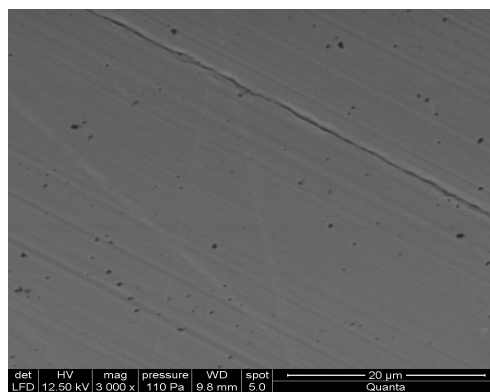
En présence d'inhibiteur INFAE stocké durant 90 jours aucun dépôt n'est observé, cela veut dire que notre inhibiteur se conserve au cours du temps.



*Sans inhibiteur, t = 150min*



*INFAE neuf, t = 150min*



*INFAE conservé pendant 90 jours,  
t = 24heures*

**Figure III-23** : Photos MEB pour un dépôt de tartre, obtenu pendant un temps t (mentionné sur les photos) , à partir d'une eau CCP (30°F), en absence et en présence de l'INFAE (fraîchement synthétisé et stocké pendant 90 jours) à la concentration de 10ml/l.

## **Partie chimique :**

Cette partie concerne l'étude du phénomène d'entartrage rapide provoqué d'une manière artificielle par la méthode LCGE sur la paroi intérieure de la cellule.

Nous rappelons les conditions opératoires de l'expérience:

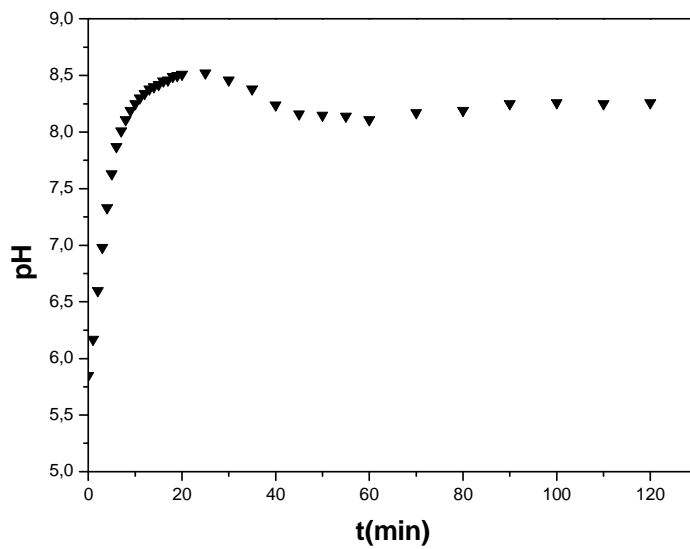
- température,  $T=30^{\circ}\text{C}$ ,
- dureté de la solution  $30^{\circ}\text{F}$ ,
- pression de  $\text{CO}_2$  dans le gaz de dégazage,  $P_{\text{CO}_2}=3.10^{-4}$  atm, avec un débit de 8 l/min,
- cellule de travail en PVC.

Durant la durée de l'expérience nous allons suivre en fonction du temps l'évolution du pH et du titre calcique par dosage complexométrique à l'EDTA. Les inhibiteurs utilisés dans cette partie sont INFAE et EXTUM dont l'efficacité a été mise en évidence dans la partie électrochimique précédente.

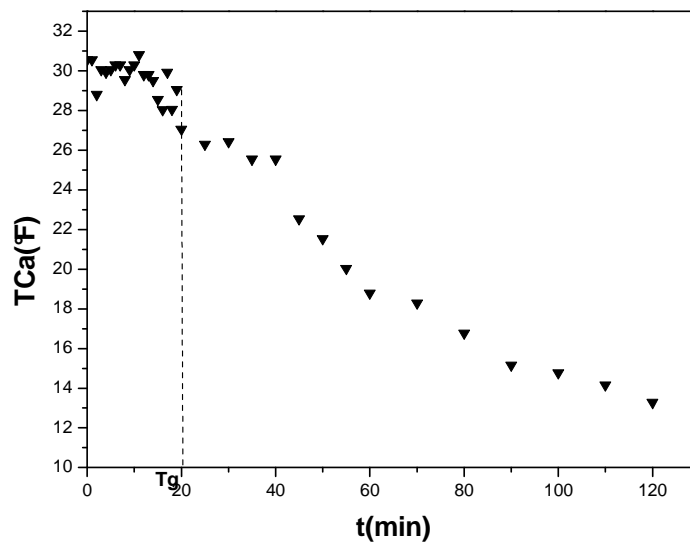
### **I- Précipitation du tartre dans l'eau CCP en absence d'inhibiteur:**

Au début de l'expérience, la solution d'étude contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  est riche en  $\text{CO}_2$ . L'élimination de ce dernier par dégazage (barbotage avec l'air) conduit à l'augmentation du pH (fig. III-24).

Aux instants initiaux de la manipulation, cette hausse de pH est très rapide puis elle passe par une valeur maximale de l'ordre de 8.54 atteinte après 23 minutes d'expérience. Au cours de ce temps le titre calcique reste quasiment constant. A l'instant  $T_g$ , défini comme le temps de germination qui est en fait le temps nécessaire pour former des germes stables ; le pH chute brusquement au moment où la croissance cristalline débute. Cette précipitation s'accompagne naturellement d'une baisse du TCa (fig.III-25).

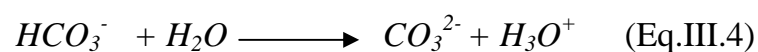


**Figure III-24 :** Variation du pH pendant le dégazage en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, T=30°C



**Figure III-25:** Variation du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, T=30°C

En effet la chute de pH est due à la libération de  $H_3O^+$  lors de la précipitation de  $CaCO_3$  suite à la réaction de transformation des ions  $HCO_3^-$  en ions  $CO_3^{2-}$  avant de pouvoir être inclus dans le cristal :



Cette libération est nécessaire pour des raisons stœchiométriques. Et pour que la neutralité électronique soit respectée, un ion  $\text{Ca}^{2+}$  est associé à deux ions  $\text{HCO}_3^-$ , c'est-à-dire deux atomes de carbone dans la solution alors que dans le cristal qui en est issu, un ion  $\text{Ca}^{2+}$  est associé à un ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , c'est-à-dire un seul atome de carbone, donc il est important d'éliminer l'autre selon la réaction :



## II- Optimisation de la concentration efficace des inhibiteurs :

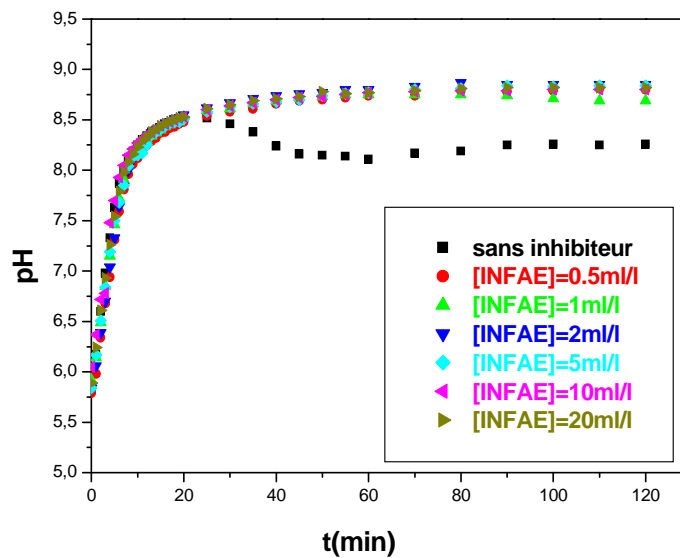
Il est rapporté dans la littérature que la valeur optimale de la concentration en inhibiteur qui freine l'entartrage diffère d'une technique à une autre ; car chaque technique provoque la précipitation du tartre d'une manière différente [42].

- **Inhibiteur INFAE :**

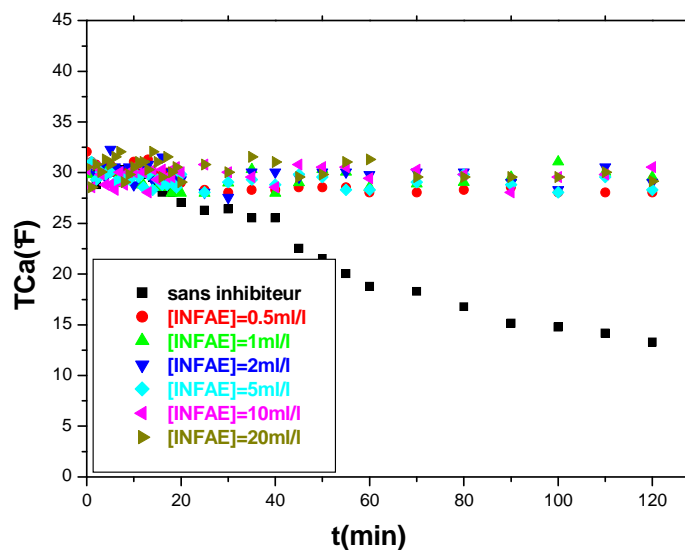
Nous avons commencé notre étude par l'utilisation de la concentration en INFAE égale à 10ml/l qui était déterminée précédemment, dans la partie électrochimique, comme étant la concentration efficace. Ensuite nous avons utilisé d'autres concentrations de part et d'autre de cette valeur.

Les figures III-26 et III-27, montrent respectivement l'allure des courbes de pH et de titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F à différentes concentrations en INFAE et par comparaison, celle sans inhibiteur est également représentée (courbe témoin).





**Figure III.26 :** Variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F en présence de l'INFAE à des différentes concentrations, T=30°C



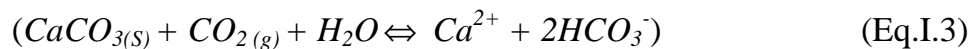
**Figure III-27 :** Variation du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F en présence de l'INFAE à des différentes concentrations, T=30°C

Pour toutes les teneurs en inhibiteur utilisées (0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 et 20ml/l), nous remarquons la disparition de la chute du pH, et la valeur du temps de germination  $T_g$  qui était de 23 minutes en absence d'inhibiteur (courbe témoin), devient infinie quand les inhibiteurs sont utilisés ; sauf pour 0,5ml/l l'inhibition ne semble pas être efficace.

Dans ce cas le titre calcique chute légèrement par rapport aux autres concentrations. Pour confirmer cela, et sachant que le PVC utilisé est de couleur noire, les observations visuelles de la paroi interne de la cellule montrent une couleur blanchâtre ; synonyme d'un dépôt de tartre ; quand la concentration en INFAE est de 0,5ml/l. Pour les autres concentrations, l'état de surface de la cellule reste noir. Nous déterminons ainsi par cette méthode la valeur de la concentration limite de l'inhibiteur égale à 1ml/l. Cette valeur trouvée par la technique de dégazage est plus faible que celle obtenue par la méthode électrochimique.

Un approfondissement de l'observation de la surface du réacteur par le MEB (en utilisant des plots) est prévue dans la poursuite de ce travail.

Nous pensons que le mode d'action de l'inhibiteur agit, soit en bloquant la réaction de libération des protons  $H_3O^+$  (Eq. III. 4) [80], soit en consommant les ions  $Ca^{2+}$  par une probable réaction de chélation [81] ce qui fait déplacer l'équilibre chimique ci-dessous dans le sens de dissociation de  $CaCO_3$ .



- **Inhibiteur EXTUM :**

Nous avons procédé de la même manière que ci-dessus dans la démarche de la recherche de la concentration optimale de l'inhibiteur EXTUM.

Les figures III-28 et III-29, montrent respectivement l'allure des courbes de variation du pH et titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F et à différentes concentrations de l'EXTUM. La courbe sans inhibiteur est également présentée (courbe témoin).

L'ajout de l'inhibiteur EXTUM pour toutes les teneurs utilisées (5,10, 20 et 30ml/l) fait disparaître la chute du pH observée sur la courbe témoin. Aussi, le titre calcique enregistré avec cet inhibiteur reste sensiblement constant le long de l'expérience ce qui dénote d'un freinage relatif de la précipitation du tartre. Néanmoins, à part pour la concentration de 10 ml/l en inhibiteur, les observations visuelles de la paroi interne de la cellule montrent des traces de dépôt blanchâtre. Cette concentration efficace de 10ml/l reste inférieure à celle trouvée par la méthode électrochimique.

Notons que l'INFAE présente des caractéristiques inhibitrices meilleures que celles de l'EXTUM et ce par les deux méthodes utilisées.

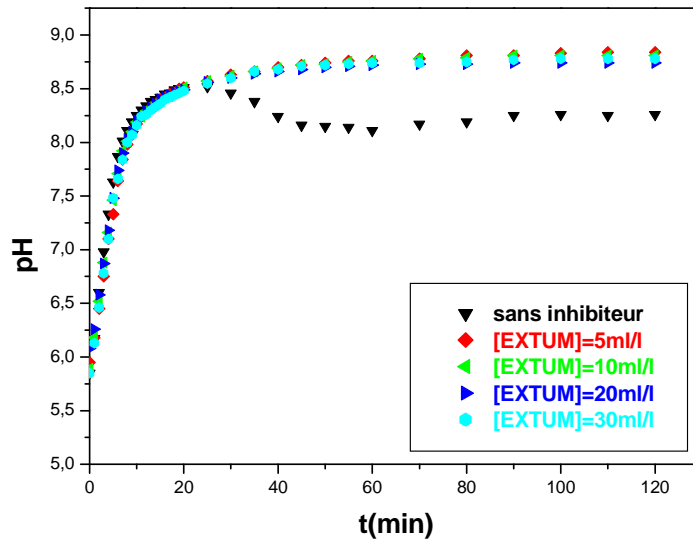


Figure III-28 : Variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F en présence de l'EXTUM à des différentes concentrations, T=30°C

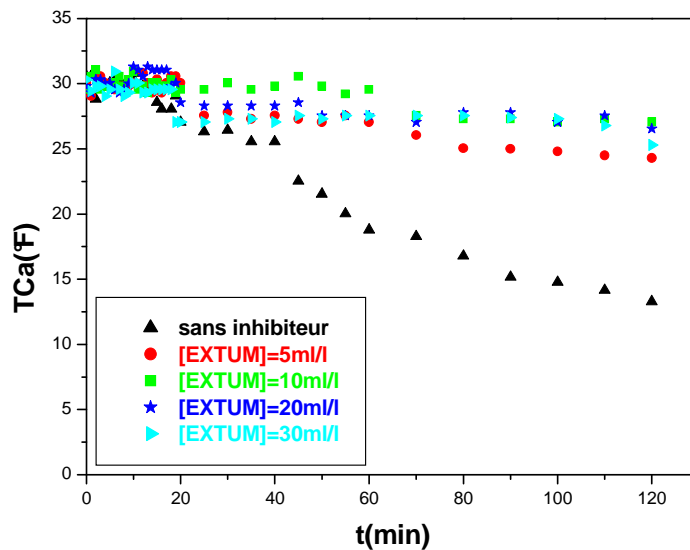


Figure III-29 : Variation du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F en présence de l'EXTUM à des différentes concentrations, T=30°C

# Conclusion

## **Conclusion**

Le travail présenté dans ce mémoire a été consacré à l'étude de l'effet des inhibiteurs verts, synthétisés et conditionnés au laboratoire LTMGP (Bejaia), sur le phénomène d'entartrage.

Pour cela, nous avons fait appel à la chronoampérométrie pour l'obtention de l'entartrage accéléré quand la méthode électrochimique est utilisée, et le dégazage contrôlé de la solution du CO<sub>2</sub> qu'elle contient (technique LCGE) dans le cas de l'utilisation de la méthode chimique.

Pour ces deux méthodes nous avons optimisé les concentrations efficaces seuil qui permettent d'inhiber la formation de tartre. Nous avons notamment trouvé que l'inhibiteur dénommé INFAE est efficace à 100% pour des concentrations estimées à 10ml/l et à 1ml/l quand les méthodes électrochimique et chimique sont utilisées respectivement. Quant au deuxième inhibiteur, l'EXTUM, il réduit aussi l'entartrage mais les observations MEB font ressortir la présence de certains dépôts dont l'identification reste à confirmer.

Sachant que dans l'industrie les inhibiteurs sont toujours additionnés aux biocides, nous avons testé le comportement de l'INFAE (inhibiteur jugé plus efficace) en présence de six biocides ajoutés à la teneur optimisée industriellement (soit 0,1ml/l) et pour des temps de réaction assez longs (24 heures). En présence de cet inhibiteur et les biocides (B310, B320, B330 et ODZYME NS), aucun dépôt de tartre n'est observé. Par contre en présence du biocide B340, un dépôt est formé. Une analyse élémentaire est nécessaire pour identifier la composition de ce dépôt. La présence de l'EXTAM et l' INFUE ne réduit pas la précipitation de tartre.

La stabilité de l'inhibiteur efficace INFAE a été mise en évidence avec le temps de stockage et la température.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du substrat et probablement la consommation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par cet inhibiteur sont les mécanismes d'inhibition proposés dans cette étude.

En perspective de la continuité de ce travail, il est recommandé d'isoler et d'identifier la molécule active de l'inhibiteur brut et d'analyser l'effet synergétique des différents corps présents. Il est aussi intéressant d'étudier l'influence du substrat et les conditions hydrodynamiques sur l'efficacité de notre inhibiteur.

# **Références bibliographiques**

## Références Bibliographiques

[1] : C.Hort

*Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1994).*

[2]: C. Amrhein, M. F. Zahow, D. L. Suarez

«Calcite supersaturation in soil suspensions »; *Soil Science, 156, 163-170 (1993).*

[3] : S. Ghizellaoui , M. Euvrard , J. Lédion , A. Chibani

«Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes»; *Desalination 206, 185–197 (2007).*

[4] : M. M. Tlili

« Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage »; *Thèse de Doctorat, Université de SFAX, Tunisie (2002).*

[5]: M. Ben Amor, D. Zgolli, M. M. Tlili, A. S. Manzela

« Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation »; *Desalination 166, 79-84 (2004).*

[6] : H. Roques

« Fondements théoriques du traitement chimique des eaux » ; *Technique et Documentation, Paris, 333-346 (1990).*

[7] : H. Elfil, H. Roques

« Rôle de la microbalance à quartz dans l'étude de la germination du carbonate de calcium » ; *Entropie 231, Vol. 37, 28-37 (2001).*

[8] : H. Teghidet

«Contribution et l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence des paramètres sur la cinétique de dépôt du tartre » ; *Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2004).*

[9] : C. Garcia

« Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal » ; *Thèse de Doctorat, Université Paris VI (2000).*

[10]: F. Krauss, W. Schriever

«Die hydrate des calciumcarbonats»; *Z. Anorg. Allgem. Chem., 188, 259-273 (1930).*

[11]: D. Kralj, L. Brevecic

«Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 96, 287-293(1995).*



**[12]: J.Y. Gal, Y. Fovet, N. Gache**

«Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model»; *Water Research* 36, 755-763 (2002).

**[13]: L. Brecevic, A. E. Nielsen**

«Solubility of amorphous calcium carbonate»; *J. Crystal Growth* 98, 504—510 (1989),

**[14]: A.Szczes, E. Chibowski, L. Holysz**

«Influence of ionic surfactants on the properties of freshly precipitated calcium carbonate»; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 297, 14–18 (2007).

**[15] : A. Khalil**

« Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de d'efficacité des produits antitartre » ; *Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1994).*

**[16]: H. Elfil, H. Roques**

«Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon »; *Desalination* 137,177-186 (2001).

**[17]: E. Loste, R. M. Wilson, R. Seshadri, F. C.Meldrum**

«The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies»; *J.Crystal Growth* 254, 206-218 (2003).

**[18] : C. Barchiche, C. Deslouis , O. Gil, P. Refait, B. Tribollet**

«Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature»; *Electrochimica Acta* 49, 2833–2839 (2004).

**[19]: M. M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, H. Perrot and B. Tribollet**

«Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO<sub>3</sub> precipitation»; *J. Electrochemical Society* 150, 765-771 (2003).

**[20] : P. Cailleau, C. Jacquin, D. Dragone, A. Girom, H. Roques, L. Humbert**

« Influence des ions étrangers et la matière organique sur la cristallisation de carbonate de calcium »; *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 83-112(1979).

**[21]: T. Chen, A. Neville, M. Yuan**

«Influence of Mg<sup>2+</sup> on CaCO<sub>3</sub> formation-bulk precipitation and surface deposition»; *Chemical Engineering Science* 61, 5318-5327 (2006).

**[22]: T. Chen, A. Neville, W.Yuan**

«Assessing the effect of Mg<sup>2+</sup> on CaCO<sub>3</sub> scale formation-bulk precipitation and surface deposition»; *J. Crystal Growth* 275, 1341-1347 (2005).

- [23]: Ch. Barchiche , C. Deslouis , D.Festy ,O. Gil ,Ph. Refait , S. Touzain ,B. Tribollet.**  
«Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques 3- Deposit of CaCO<sub>3</sub> in the presence of Mg (II) »; *Electrochimica Acta* 48, 1645-1654 (2003).
- [24] : G. Poindessous**  
« Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique - influence de la teneur en oxygène et du transport de matière »; *Thèse Doctorat, Université de Paris VI, France (1998).*
- [25]: A. Manzola, M. Ben Amor**  
« Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influences des compagnons de cristallisation » ; *J. Phys. IV. France 11(2001).*
- [26]: C. Barchiche**  
« Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calco- magnésiens sur acier en eau de mer artificielle »; *Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle (2004).*
- [27]: Y. Qingfeng**  
«Inhibition of CaCO<sub>3</sub> scaling in reverse osmosis system by zinc ion»; *Chinese. Chem. Eng.* 14(2), 178-183 (2006).
- [28]: D. Lisitsin , Q. Yang ,D. Hasson , R. Semiat**  
«Inhibition of CaCO<sub>3</sub> scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions»; *Desalination* 183, 289-300 (2005).
- [29]: H.J. Meyer**  
«The influence of impurities on title growth rate of calcite»; *J. Crystal Growth* 66, 639- 646 (1984), North Holland, Amsterdam.
- [30]: R.E. Herzog, Q. Shi, JN. Patil & JL. Katz**  
«Magnetic water treatment: The effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth»; *Langmuir* 5, 861–867 (1989).
- [31]: M. M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin**  
«Calcium carbonates precursors during scaling ». *1st International Water Association conference on scaling and corrosion in water and wastewater systems, Cranfield University, March 25-27 (2003).*
- [32] :R. Jaouhari**  
« Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux »; *Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat (2000).*

**[33]: C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset**

« Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process »; *J. Crystal Growth* 200, 236-250 (1999).

**[34] : S. Douville**

« L'adoucissement électrochimique des eaux de distribution »; *Thèse de Doctorat, Université de Paris VI* (1998).

**[35] : R.Rosset**

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

**[36]: F. Hui, J. Lédion**

« Evaluation methods for the scaling power of water »; *J. European of Water Quality*, T.33, Fasc. 1 (2002).

**[37]: H. F. Chausson, G. Bancon, J. Baron, C. J. Meignen**

« The gentle solution with the water hardness: How to avoid the incrustations in net without chemicals-an electro-physics technique effective and innottvating »; *Colloque Italy* (2003).

**[38]: F.Bornhauser, E. Revault, J. Baron et J. Ledion**

« Influence des  $Fe^{2+}$  sur le pouvoir entartant de l'eau » ; *J. European of Water Quality*, T. 31, Fasc.2 (2000).

**[39]: J. Lédion, S. Mebrouk, C. Seznec, H. Jullien**

«Modification du pouvoir entartrant de l'eau par chauffage micro-ondes »; *J. European of Water Quality*, T. 30, Fasc.1, 13-34 (1999).

**[40] : S. Ghizellaoui, J. Lédion, A. Chibani**

«Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré»; *Desalination* 166, 315–327(2004).

**[41] : D. Keddache et Z. Balit**

«Étude de l'efficacité d'un inhibiteur d'entartrage à base de phosphonate par la méthode de dégazage contrôlé LCGE. Effet du substrat»; *Mémoire de DUEA, Université A. Mira, Bejaia* (2008).

**[42]: M. M. Tlili, H. Elfil, M. Ben Amor**

« L'inhibition chimique de l'entartrage : Détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG »; *Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé, Volume 6-N°1, 29 - 39*(2001).

**[43] : M. Zidoune**

« Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques »; *Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1996)*.

**[44]: C.Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, B. Tribollet**

«Characterization of calcareous deposits in artificial sera water by impedance techniques. Deposit of CaCO<sub>3</sub> without Mg (OH)<sub>2</sub> »; *Electrochemical Acta 43 (N°12-13), 1891-1901(1998)*.

**[45]: I. Atamanenko, A. Kryoruchko, L. Yurlova**

«Study of the scaling process on membranes»; *Desalination 167, 327-334(2004)*.

**[46] : K. Walha**

« Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales de sud Tunisien »; *Thèse de Doctorat, Université de SFAX (1999)*.

**[47]: S. Patel, M. A. Finan**

«New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants»; *Desalination 124, 63-74 (1999)*.

**[48] :S. Kehal**

« Rétrospective et perspective du dessalement en Algérie »; *Desalination 136,35-42 (2001)*.

**[49] :** «les procédés d'adoucissement en traitement de l'eau potable» ; *Memotec N°6 (2006)*.

**[50] : R. Rosset, F. Nguyen, K. Walha, M. Ben Amor, A. Daoud**

« L'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant des phosphates disodique et trisodique par chronoélectrogravimétrie sur l'eau de forage de El Hamma »; *Techniques Sciences Méthodes 11, 67-73 (1996)*.

**[51] : L. Benhaddad, N. Mimi**

«Étude de phénomène d'entartrage par voie électrochimique »; *Mémoire d'Ingénieur, Université A. Mira, Bejaia (2003)*.

**[52] : B. Tremillo**

« Electrochimie analytique et réaction en solution » ; *T.2, Ed.Masson, Paris (1993)*.

**[53]: W. J. Liu · F. Hui · J. Lédion · X. W. Wu**

«Inhibition of Scaling of Water by the Electrostatic Treatment»; *Water Research Manage (2008)*.

**[54] : R. Rosset, S. Douville, M. Ben Amor et K. Walha**

«L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud - tunisien. Etude sur site»; *Revue des Sciences de l'Eau, Vol 12, N°4, 753- 764 (1999)*.

**[55]: C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune**

« Characterisation of efficiency of antiscalant treatment of water. Part I: Chemical process »; *J. Applied Electrochem* 26, 1125-1132 (1996).

**[56]: A. M. Hartley, W. A. House, M. E. Callow et S. C. Leadbeater**

« Coprecipitation of phosphate with calcite in the presence of photosynthesizing. Green algae »; *Water Research* 31, N° 9, 2261-2268 (1997).

**[57]: R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. Ben Amor, K. Walha**

« Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie »; *J. Electrochimie et photochimie, Série II*, 751-759 (1998).

**[58]: M.M. Tlili, A.S. Manzola, M. Ben Amor**

« Optimization of the preliminary treatment in a desalination plant by reverse osmosis »; *Desalination* 156, 69-78 (2003).

**[59]: A. Szczes**

« Influence of SDS on particle size and adhesion of precipitating calcium carbonate »; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering* (2008).

**[60]: M. Gloede, T. Melin**

« Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms »; *Desalination* 199, 26-28 (2006).

**[61]: A. Morizot, A. Neville**

« A study of inhibitor film formation using an electrochemical technique »; *Corrosion* 2000, Paper N° 108.

**[62]: A. Morizot, A. Neville, T. Hodgkiess**

« Studies of the deposition of CaCO<sub>3</sub> on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique »; *J. Crystal Growth* 198/199, 738-743 (1999).

**[63]: A. Jadaa, R. Ait Akboura, C. Jacquemetb, J.M. Suaub, O. Guerretb**

« Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate »; *J. Crystal Growth* 306, 373-382 (2007).

**[64]: L. Zhenfa, W. Yanji, G. Yuhua, Z. Lihui**

« Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field »; *Front. Chem. Eng. China* 1(3), 261-265 (2007).

**[65]: D. Darling, R. Rakshpal**

« Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors »; *Materials performance*, 42-45 (1998).

**[66]:E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou,K. D. Demadis**

«Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology»; *Desalination* 210, 257–265(2007).

**[67]: H.Tong, M. Wentao , L. Wang, P. Wan, J. Hu, L. Cao**

«Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via an l-aspartic acid inducing process»; *Biomaterials* 25, 3923–3929 (2004).

**[68]:G. R. Compton, C. A. Brown**

« The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1, 2-Dicarboxylic acids»; *J. Colloid and interface Science* 170, 586-590 (1995).

**[69]: A. Martinod, M. Euvrard, A. Foissy, A. Neville**

«Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors»; *Desalination* 220, 345–352 (2008).

**[70]: I. Drela, P. Falewicz and S. Kuczkowska**

« New rapid test for evaluation of scale inhibitors»; *Water Research* 32, N°10, 3188-3191(1998).

**[71]: J. Lédion, M. Moreau**

«Electrodéposition de CaCO<sub>3</sub> à partir d'eau douce et en eau de mer»; *Matériaux et Techniques*, N°11-12, 9-13 (1978).

**[72] P. Leroy, W. Lin, J. Lédion et A. Khalil**

«Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition, étude comparative de plusieurs méthodes» ; *Aqua* 42(1), 23–29 (1993).

**[73] : H. Elfil, H. Roques**

«Contribution à l'étude du phénomène d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : étude du phénomène sur site et comparaison avec le système calcocarbonique pur » ; *J. La Société Chimique de Tunisie*, Vol.4, N°9, 1063-1077 (2001).

**[74] :N. Ghemmit, C. Krauss, B. Riffault, H. Khireddine, O. Gil, D. Chateigner**

«Calcareous precipitation in synthetic seawater by the degasification method study of homogeneous and heterogeneous precipitation», *1er Colloque Maghrébin sur le Traitement et le Dessalement des Eaux: CMTDE 2007*.

**[75] : S. Chamebrek, M. Bezzi**

« Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE. Influence de certains paramètres »; *Mémoire d'ingénieur, Université A. Mira, Bejaia* (2005).

**[76]: O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet**

«Nucleation-growth process of scale electrodeposition—Influence of the mass transport»; *Electrochimica Acta* 52, 285–291(2006).

**[77]: C. Gabrielli, G. Maurin, H. Francy-Chausson, P. Thery, T. T. M. Tran, M.Tlili**

« Electrochemical water softening: principle and application»; *Desalination* 201,150–163 (2006).

**[78]: R. Ketrane, L. Leleyter, F. Baraud, O. Gil, B.Saidani**

« Effet de la température et du potentiel de polarisation sur les courants d'hydrogène mis en jeu lors de la déposition du tartre par voie électrochimique », *12ème Colloque National de la Recherche en IUT, Brest, 1-2 juin 2006*.

**[79] J. Lédion, B. Francois et J. Vienne**

« Caracterisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide » ; *J. European of Water Quality* 28 (1), 15-35 (1997).

**[80]: H. El Fil**

« Contribution à l'étude des eaux géothermales de sud Tunisien, étude des mécanismes et de la prévention de phénomène d'entartrage »; *Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse (1999)*.

**[81]: A. Marfak**

«Radiolyse gamma des flavonoides. Étude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools : formation de depsides »; *Thèse de Doctorat, Université de limoges (2003)*.

# Annexes



## Annexe I

### Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :

#### Principe:

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

#### - produits chimiques :

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

#### - Mode opératoire :

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

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

#### - Mode de calcul :

Si on appelle C la concentration du calcium en mol/l, et  $V_{\text{EDTA}}$  le volume d'EDTA versé on a, d'après la stoechiométrie de la réaction :

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

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

$$C(^{\circ}F) = \frac{0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) * 40,08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10,02 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml})}{1(\text{ml})}$$

## **Annexe II**

### **Mesure de la conductivité :**

La mesure de la conductivité d'une solution s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes de platine. Le conductimètre affiche directement la valeur de la conductivité en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Le conductimètre utilisé est de marque Hanna et de type 215 avec une précision de  $\pm 0,01$ .