

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique
(LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

Madouni Chanez & Ichallal Ouarda

Thème

Dosage et application d'extraits aqueux de coquilles de noix (*Juglan regia* L.) et feuilles de laurier (*Laurus Nobilis* L.) En tant qu'inhibiteurs d'entartrage des eaux de la wilaya de Bejaia.

Soutenue le 02/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mme ALIOUANE Nabila	Pr	Université de Bejaia	Présidente
Mme BRINIS Naima	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme BEY Zakia	MCA	Université de Bejaia	Invité
Mme TIGHIDET Hassiba	MCB	Université de Bejaia	Encadrante
Mme Sait Naima	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciements

REMERCIEMENTS

Nous remercions le bon Dieu tout puissant de nous avoir incarné le courage et la foi afin de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVÉ) de la Faculté de la Technologie de université de Bejaïa sous la direction de Dr. H. TIGHIDET et Dr. N. SAIT. Nous souhaitons les remercier pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont réservé à notre travail, pour leur compétence, leur remarques et critiques constructives

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer le contenu de ce projet, en occurrence Pr. N. ALIOUANE, Dr. N. BRINIS et Dr. Z. BEY. Que Mme BEY trouve, à travers ces quelques lignes, notre plus profonde reconnaissance pour tout le temps fourni, matériels et conseils donnés.

Nos remerciements vont également à :

- *Mme HIBER, technicienne de laboratoire d'électrochimie, pour nous avoir procurer le nécessaire pour travailler dans de bonnes conditions.*
- *Mme BRADAI, pour les analyses de spectroscopie infrarouge..*
- *Mesdames A. HABI et N. SIFAOUI pour les analyses de spectrophotométrie UV-Visible.*
- *Mme ZAAMOUCHE qui a eu la gentillesse de nous aider.*

Il est particulièrement agréable d'exprimer notre reconnaissance envers tous les membres du laboratoire d'électrochimie en commençant par Dyhia, Katia, Sylia pour leurs coups de mains appréciables durant la préparation de notre mémoire de fin d'études.

Finalement, nous désirons remercier tous ceux qui nous ont aidé et encouragé de près ou de loin.

Espérons bien que ce modeste effort concrétisé dans le contenu de ce mémoire sera utile pour toutes personnes et pour toutes recherches.

Dédicaces

Je dédie ce projet

A ma chère mère,

A mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé de formuler de prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères, Sofiane, Rafik et Ahmed pour leurs soutins moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A ma chère binôme Ouarda pour son entente et sa sympathie.

Je dédie ce travail à tout ce qui ont participé à ma réussite et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

MADOUNI Chanez

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

A mon père pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A mes chères sœurs Souhila, Linda et mes chers frères Bilal, Abbas, Fares, Adel, Hani qui n'ont pas cessés de me conseiller. Une dédicace particulière à mes sœurs et mon Frère Fares, qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études.

Que Dieu les protèges et leurs offre la chance et le bonheur.

A toutes mes amies Nacima, Sylia, dyhia, Karima et tous les autres sans exception.

Sans oublier ma binôme Chanez pour son soutien moral et sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

ICHALLAL Ouarda

Table de matières

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction générale 1

Partie I : Entartrage

1. Définition de l'entartrage 4

2. Origine de l'entartrage: 4

3. Causes de l'entartrage 5

4. Conséquences de l'entartrage 5

4.1 Conséquences hydrauliques 5

4.2 Conséquences technologiques 6

4.3 Conséquences thermiques et énergétiques 6

4.4 Conséquences économiques 6

5. Carbonate de calcium 6

5.1. Calcite 7

5.2. Aragonite 7

5.3. Vatérite 7

6. Cristallisation des carbonates de calcium 8

6.1. Germination (nucléation 8

6.1.1. Germination homogène 8

6.1.2. Germination hétérogène 9

6.2. Croissance cristalline	9
7. Classification de la dureté des eaux.....	9

Partie II : Inhibiteurs d'entartrage

1. Définition	10
2. Application de différents types d'inhibiteurs dans le traitement antitartre.....	10
2.1. Inhibiteurs organiques.....	10
2.2. Inhibiteurs minéraux	11
2.3. Inhibiteurs d'origine naturelle	13

Partie III : Description des plantes utilisées en tant qu'inhibiteurs d'entartrage

1. Noix (Juglans Regia).....	15
1.1. Hitorique:	15
1.2. Nom botanique	16
1.3. Classification botanique.....	17
1.4. Caractéristiques morphologiques	17
1.5. Composition des écorces de noyer et propriétés	18
1.6. Production en Algérie	19
1.7. Caractéristiques nutritionnelles	19
1.8. Les divers domaines d'utilisation.....	20
2. Laurier (Laurus Nobilis.L)	21
2.1. Définition	21
2.2. Description de la plante	21
2.3. Laurier en Algérie.....	22
2.4. Principales propriétés.....	22
2.5. Composition chimique	23
2.6. Usage et propriétés thérapeutiques	23
2.7. Étude toxicologique	23

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

II.1. Matériel végétal	24
II.1.1. Préparation des deux poudres	25
II.1.1.1. Récolte	25
II.1.1.2. Nettoyage	25
II.1.1.3. Séchage	25
II.1.1.4. Broyage	25
II.1.1.5. Conservation	25
II.1.2. Préparation des extraits	26
II.1.2.1. Préparation de la solution mère de 20 g/l	26
II.1.2.2. Préparation de solution fille	26
II.2. Méthodes de détermination de la composition des deux plantes	27
II.2.1. Teneur en humidité	27
II.2.2. Détermination de la teneur en matière sèche	27
II.2.3. Pouvoir antioxydant DPPH	27
II.2.4. Dosage des polyphénols	28
II.2.5. Dosage des flavonoïdes	29
II.3. Dispositif expérimental	30
II.3.1. Cellule électrochimique	30
II.3.2. Solution électrolyte	32
II.3.3. Montage Potentiostatique	33
II.3. Méthodes d'études	33
II.3.1. Voltampérométrie	33
II.3.2. Chronoampérométrie	33
II.3.3. Précipitation contrôlée rapide PCR	35
II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	36
II.3.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)	37
II.3.6. Spectrophotométrie UV-Visible	37

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Détermination de la composition des plantes	39
III.1.1. Teneur en humidité	39
III.1.2. Teneur en matières sèches	40
III.1.3. Dosage des polyphénols totaux	40
III.1.4. Dosage des flavonoïdes	41
III.1.5. Activité antioxydante	41
III.1.6. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)	42
III.2. Étude du pouvoir entartrant de l'eau de Bejaïa	43
III.2.1. Choix des paramètres électrochimiques	43
III.2.1.1. Vitesse de balayage du potentiel	43
III.2.1.2. Vitesse de rotation de l'électrode	45
III.2.2. Évaluation du pouvoir entartrant de l'eau de Bejaïa	49
III.2.2.1. Par chronoampérométrie	49
III.2.2.2. Par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
III.2.2.3. Par essai de Précipitation Contrôlée rapide (PCR)	52
III.2.3. Influence du potentiel imposé:	54
III.2.4. Influence du temps d'immersion	56
III.3. Évaluation du pouvoir inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium par les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier	58
III.3.1. Par chronoampérométrie	59
III.3.2. Par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	61
III.3.3. Par Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)	64
Conclusion générale	67
Références bibliographiques	69

Liste des abréviations :

Abs Control négatif : Absorbance du control négatif.

Abs Echantillon : Absorbance de l'échantillon.

AlCl₃ : chlorure d'aluminium.

Ba²⁺ : ion baryum.

CA : Chronoampérométrie.

Ca²⁺ : calcium.

CaCl₂ : Chlorure de calcium.

CaCO₃ : carbonate de calcium.

Cd²⁺ : Ion cadmium.

CE: contre-electrode.

Cl⁻ : chlorure.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

CO₃²⁻ : Ion carbonate.

Cu²⁺ : cuivre.

DPPH: 2,2'-diphényl-1-picrylhydrazyl.

DSC: Analyse thermique différentielle (ou ATD).

ECS : électrode au calomel saturé.

ER: électrode de référence.

ET : électrode de travail.

Fe²⁺: fer.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.

H% : teneur en humidité exprimée en % .

H₃PMo₁₂O₄₀ : acide phosphomolybdique.

H₃PW₁₂O₄₀ : acide phosphotungstique.

HCO₃⁻ : ions bicarbonates.

IE: indice d'entartrage.

I_{eff} : indice d'efficacité.

I_{res} : courant résiduel.

MEB : microscopie électronique à balayage.

Mg EAG/g MS : milligramme équivalent acide gallique par gramme de matière sèche.

Mg QE/g MS : milligramme équivalent quércentine par gramme de matière sèche.

Mg²⁺: magnésium.

MgSO₄ : Sulfate de magnésium (sel d'Epsom).

Ms : matière sèche .

n: Ordre de la réfraction .

Na⁺: Ion sodium.

Na₂CO₃ : Carbonate de sodium.

Na₅P₃O₁₀ : Tripolyphosphate de sodium.

NaHCO₃ : Bicarbonate de sodium (bicarbonate de soude).

Ni²⁺ : Ion nickel.

O₂ : Dioxygène (molécule d'oxygène).

PCR : Précipitation Contrôlée Rapide.

PH : potentiel hydrogène.

SiC : carbure de silicium.

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

SO_4^{2-} : Ion sulfate.

Sr^{2+} : Ion strontium.

TAC : Titre alcalimétrique complet.

t_E : temps d'entartrage.

TGA : Analyse thermogravimétrique.

tr/min : Tours par minute.

VL : Voltamétrie linéaire.

XRD : X-Ray diffraction.

Zn^{2+} : zinc.

Liste des figures :

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1 : Photo de dépôt de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation	4
Figure I.2 : Clichés obtenus au Microscope Électronique à Balayage (MEB) pour les trois formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b) aragonite et (c) vatérite	8
Figure I.3 : L'arbre de noyer.....	16
Figure I.4 : Fruit de Juglans Regia.....	18
Figure I.5 : Morphologie de noyer	19
Figure I.6 : L'arbre de Laurus Nobilis.L	22
Figure I.7 : Feuilles de Laurus Nobilis.L.....	23

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale :

Figure II.1 : Coquilles de noix.....	25
Figure II.2 : Feuilles de laurier	25
Figure II.3 : Poudre de coquilles de noix	27
Figure II. 4 : Poudre de feuilles de laurier.....	27

Chapitre III : Résultats et discussions :

Figure III.1 : Teneur en humidité des coquilles de noix et de feuilles de laurier.....	39
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	40
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de la quercétine	41
Figure III.4 : Spectre FTIR des poudres issues de coquilles de noix et de feuilles de laurier	42
Figure III.5 : Courbes $I=f(E)$ enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de balayage du potentiel.....	45
Figure III.6 : Courbes intensité-potential enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de rotation de l'électrode	47

Figure III.7 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $\omega^{1/2}$ sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia	49
Figure III.8: Courbe chronoampérométrique enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia	50
Figure III.9: Diagramme d'impédance électrochimique obtenue sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia	52
Figure III.10 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l'eau de Bejaia ...	54
Figure III.11 : Évolution du courant en fonction du potentiel de dépôt	55
Figure III.12 : Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia à différents temps d'immersion	57
Figure III.13 : Évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt	58
Figure III.14 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en présence de différentes concentrations en extrait aqueux de coquilles de noix	60
Figure III.15 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en présence de différentes concentrations en extrait aqueux de feuilles de laurier	60
Figure III.16 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau traitée avec différentes concentrations de l'extrait de coquilles de noix	62
Figure III.17: Courbes d'impédancemétrie de l'eau traitée avec différentes concentrations de l'extrait de feuilles de laurier	62
Figure III.18 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en absence et en présence de concentrations efficaces en extraits aqueux	63
Figure III.19 : Courbes de SIE de l'eau de Béjaia en absence et en présence de concentrations efficaces en extraits aqueux	64
Figure III.20 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l'eau de Bejaia contenant 800 ppm en extrait aqueux de coquilles de noix	65
Figure III.21 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l'eau de Bejaia contenant 250 ppm en extrait aqueux de feuilles de laurier	65

Liste des tableaux :

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau II.1: Proportions de la dilution pour la mesure de la DPPH	28
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de l'eau de Bejaia.	32
Tableau II. 3 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.....	35

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Paramètres caractéristiques de la figure III.10	51
Tableau III.2 : Paramètres caractéristiques de la figure III.12	54
Tableau III.3: Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage en fonction de temps	56
Tableau III.4 : Évolution d'épaisseurs des films pour différents temps de dépôt.....	58
Tableau III.5 : Paramètres caractéristiques des figures III.16 et III.17	61
Tableau III.6 : Paramètres caractéristiques de la figure III.20	63

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une source de vie très importante. C'est un élément essentiel de notre quotidien, que ce soit pour boire, cuisiner ou effectuer nos tâches ménagères. Sa qualité physico-chimique a une influence considérable sur la durée de vie des ouvrages et des équipements hydrauliques qui l'alimente.

L'inconvénient majeur de l'utilisation de eaux chaudes est la précipitation du tartre dans les canalisations de distribution et les ouvrages de régulation et de refroidissement lorsqu'elle contient des minéraux dissous tels que le calcium et le magnésium [1]. D'ailleurs, à l'état actuel des choses, la majorité des refroidisseurs se trouvent en arrêt et des dizaines de milliers de mètres de conduites sont obstruées. Ces dépôts peuvent avoir des conséquences préjudiciables et irréversibles conduisant à des surcoûts parfois spectaculaires [2].

L'entartrage est un phénomène de précipitation ou d'adhésion simple du carbonate de calcium sur les parois en contact avec de l'eau contenant des sels de calcium et du magnésium en solution. L'entartrage est essentiellement lié à la formation de carbonate de calcium (CaCO_3) et il peut contenir d'autres résidus tels que : algues, sulfate de calcium, argiles et hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Mais c'est toujours du carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous forme colloïdale, car sa solubilité est inférieure à celle d'autres sels [3,4].

Pour protéger les installations métalliques contre ce phénomène, des inhibiteurs tels que les composés organiques à base de phosphore ont longtemps constitué un moyen de lutte efficace, notamment pour les installations industrielles et celles de dessalement des eaux. A cause de leurs caractères nocifs, d'autres alternatives ont été recherchés et plusieurs études ont été axées sur des inhibiteurs non toxiques et naturels en raison de leur disponibilité et de leur aspect respectueux de l'environnement [5,6].

Depuis ces dernières années, l'être humain a utilisé les plantes aromatiques qui se trouvent dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies. Ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires, qui possèdent un très large éventail d'activités biologiques [7].

C'est dans cette optique que nous avons choisi d'expérimenter, dans notre travail, les extraits aqueux de *coquilles de noix* et de *feuilles de laurier* comme inhibiteurs du phénomène

d'entartrage. Le choix de ces deux substances naturelles est dicté, tout d'abord, par leur richesse en tanins (qui sont généralement responsable de l'effet antitartre) et sont aussi très énergétiques du fait de leur teneur élevée en matières grasses. Ils sont riches en protéines, en antioxydants comme la vitamine E et sont pauvres en glucides. Ils auraient un effet protecteur du système cardiovasculaire en raison de leur richesse en acides gras polyinsaturés [8]. Un autre aspect bénéfique de l'utilisation des coquilles de noix revient à la gestion de déchets car cette partie du fruit est jetée.

Les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier ont été testés dans l'eau du réseau de distribution de la Wilaya de Bejaia reconnue pour son caractère dur. Le procédé adopté pour cette étude est électrochimique. Il consiste à imposer à l'électrode de travail en or de surface $0,196 \text{ cm}^2$, un potentiel de -1 V/ECS correspondant au potentiel de réduction de l'oxygène dissout. Différentes concentrations en extraits de plantes ont été testées et les méthodes utilisées sont la voltamétrie linéaire (VL), la chronoampérométrie (CA), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Visible et la diffraction des rayons X (DRX).

Notre manuscrit est subdivisé en trois parties :

Le **premier** chapitre sera consacré aux notions générales sur l'entartrage, ses principales causes et conséquences, le carbonate de calcium et son inhibition ainsi que des généralités sur les différentes plantes testées.

Le **deuxième** chapitre sera dédié au protocole expérimental suivi pour la préparation des deux extraits de plantes (coquilles de noix et feuilles de laurier) ainsi que des électrodes utilisées pour les essais électrochimiques. Les techniques expérimentales mises en œuvre seront décrites aussi bien les méthodes électrochimiques exploitées (Voltammétrie linéaire, chronoampérométrie et impédancétrie), ainsi que les celles de caractérisation physico-chimique et structurale (Spectrophotométrie UV-Visible, Spectroscopie Infrarouge et Diffraction des rayons X).

Enfin, le **troisième** chapitre sera consacré au récit et à la discussion des principaux résultats trouvés, à savoir le dosage des extraits aqueux des coquilles de noix et des feuilles de laurier. Une partie sera consacrée à la formation du dépôt de calcaire (tartre) en absence des extraits afin d'évaluer le pouvoir entartrant de l'eau de Bejaia. Des paramètres électrochimiques seront déterminés (vitesse de balayage, potentiel imposé). Par la suite, une étude d'inhibition

du dépôt de calcaire sera traitée dans laquelle l'influence de la concentration des extraits aqueux de plante sera détaillée.

Le manuscrit sera clôturé par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail ainsi que les perspectives.

Chapitre I :
Revue bibliographique

Chapitre I

Revue bibliographique

Introduction :

L'entartrage est un phénomène courant dans les systèmes de plomberie et des équipements industriels qui utilisent de l'eau dure. Les dépôts de tartre peuvent obstruer les tuyaux, réduire le débit d'eau, augmenter la consommation d'énergie et causer des dommages coûteux aux équipements. Pour éviter cela, les inhibiteurs sont souvent utilisés pour protéger les métaux contre les dépôts de tartre. Ces inhibiteurs sont souvent des substances minérales telles que les chromates, les nitrites, les sulfures, les phosphates, les polyphosphates [8] et des substances organiques, qui agissent en empêchant la formation de couches de tartre et en dispersant les particules de tartre dans l'eau, ce qui permet de réduire leur accumulation dans les tuyaux et les équipements.

Partie I : Entartrage

1. Définition de l'entartrage :

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est à dire susceptible d'entraîner la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles le composé susceptible de précipiter en premier est le carbonate de calcium [9].



Figure I.1 : Photo de dépôt de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation [10]

2. Origine de l'entartrage [11]:

Le facteur principal de la formation du tartre est le CO₂ atmosphérique. Celui-ci se dissout au contact des eaux naturelles puis s'hydrate et s'ionise jusqu'à donner lieu à une réaction acide. Cette réaction contribue à l'altération chimique et l'érosion des roches. En effet, les eaux contiennent des matières en suspension et des éléments dissous tels que des cations (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺), des anions (CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), des gaz dissous (CO₂ et O₂) ou encore des matières organiques. Les eaux chargées en éléments dissous entraînent la formation de dépôts de tartre sur les parois en contact. La nature chimique du tartre varie selon la nature des roches que l'eau a traversé mais il est fréquemment constitué de :

- Sels de calcium (carbonates, sulfates) ;
- Sels de magnésium (carbonates, hydroxydes) ;
- Silice et silicate (silico-aluminates de calcium et de magnésium).

Néanmoins, le carbonate de calcium reste le composé majoritaire dans la formation du tartre

3. Causes de l'entartrage [12-14] :

Le principal moteur de toute précipitation du carbonate de calcium est essentiellement l'échange de CO₂ entre la phase liquide (eau) et la phase gazeuse (air). La dureté de l'eau a pour conséquence la formation, lorsque certaines conditions sont remplies, des précipités plus au moins compacts et adhérents. En effet, lors d'une concentration en certains sels dissous ou, plus généralement, d'une augmentation de la température, d'une élimination de CO₂ dissous, d'une augmentation de la concentration en certains sels dissous ou plus généralement, d'une modification des équilibre chimiques, des matières chimiques peuvent cristalliser.

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

- Il faut que la limite de solubilité soit dépassée, c'est-à-dire qu'il y a sursaturation, c'est l'aspect thermodynamique.
- Il faut ensuite que la vitesse de dépôt soit suffisamment rapide, c'est l'aspect cinétique.

4. Conséquences de l'entartrage:

4.1 Conséquences hydrauliques:

En réduisant les sections et en dégradant l'état des surfaces, ces tartres fortement adhérents, augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques

liées à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent les conduites enterrées [15].

4.2 Conséquences technologiques [16]:

L'entartrage peut avoir pour conséquences technologiques :

- Le blocage des organes de manœuvre des robinetteries,
- L'impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège - clapet des robinetteries,
- Le blocage des soupapes de sécurité,
- La diminution du volume utile des réservoirs, des dégradations des états de surface des appareils sanitaires,
- L'entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives.

4.3 Conséquences thermiques et énergétiques :

Les tartres ont des conductivités thermiques très faibles en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs : acier ou cuivre. Les matériaux ne sont pas tous sensibles à l'entartrage de la même façon. Pour qu'un entartrage puisse se produire il faut :

- Une précipitation de sels minéraux,
- Un accrochage des sels aux parois.

4.4 Conséquences économiques :

La formation du tartre reste un problème économique majeur aussi bien dans l'industrie que dans les installations domestiques du fait qu'il engendre des surcoûts économiques considérables, dus aux coûts de maintenance et renouvellement de ces installations [17, 11].

5. Carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium est le constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries [18].

Le carbonate de calcium est un composé qui existe sous six différentes formes allotropiques: hydratées et anhydres, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite,

l'aragonite, la vatérite, le CaCO_3 monohydrate, le CaCO_3 hexa hydraté et le CaCO_3 amorphe. [19]. Dans ce qui suit, seules les trois formes cristallines anhydres de carbonate de calcium sont présentées.

Les trois polymorphes de carbonate de calcium cristallisent dans des systèmes différents, rhomboédrique pour la calcite (a), orthorhombique pour l'aragonite et hexagonal pour la vatérite [20].

5.1. Calcite :

Du point de vue thermodynamique, la calcite est la variété cristalline la plus stable des trois polymorphes anhydres du carbonate de calcium. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à faces centrées [9]. Sa structure cristallographique consiste en une alternance entre des couches de calcium et les ions carbonates. Si les ions carbonates présentent la même orientation dans chaque couche, ils sont opposés dans deux couches successives. L'ion carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions Ca^{2+} sont entourés par 6 atomes d'oxygène chacun. Les liaisons C-O sont considérées comme covalentes et donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison O-Ca).

5.2. Aragonite :

L'aragonite présente une forme moins stable, du point de vue thermodynamique, que la calcite. Sa structure cristalline est un peu différente de la calcite avec une maille orthorhombique pseudo-hexagonale [9].

Contrairement à la calcite, les plans de calcium sont séparés par deux plans d'ions carbonate. Ainsi chaque ion calcium est entouré par 9 atomes d'oxygène. L'aragonite se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation pour des températures supérieures à 60 °C.

5.3. Vatérite :

La vatérite présente des faciès, dits en « lentilles, en « fleurs » et en « rose de sables » qui est un groupement de lentilles (c). Il est facile d'observer la transformation de la vatérite en aragonite ou en calcite par le fait que la vatérite est la moins stable des trois formes anhydres. [21].

Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vatérite dans des minéraux naturels [9].

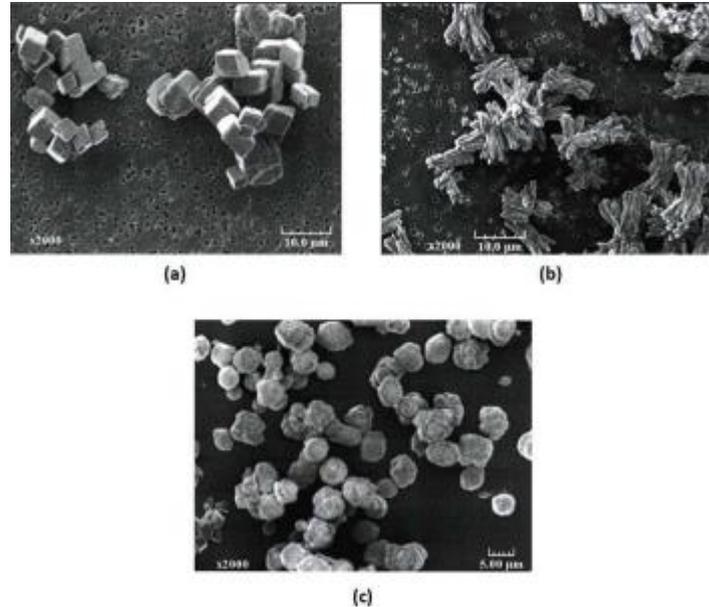


Figure I.2 : Clichés obtenus au Microscope Électronique à Balayage (MEB) pour les trois formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b) aragonite et (c) vatérite [21].

6. Cristallisation des carbonates de calcium

6.1. 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 différents processus: homogène et hétérogène.

6.1.1. Germination homogène :

La germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [22].

L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [23,24].

6.1.2. Germination hétérogène :

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (métal, polymère), elle est dite hétérogène. Selon Roques [16], la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance. Si le produit de solubilité de CaCO_3 amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. Alors que si le produit d'activité ionique (Ca^{2+}). (CO_3^{2-}) au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et celui de l'amorphe, la germination est hétérogène [25].

6.2. Croissance cristalline :

La croissance cristalline est le développement des germes qui aboutit à des cristaux de taille micrométrique. Elle intervient au niveau des échanges de matière à l'interface liquide/solide, après l'étape de germination. La croissance des dépôts sur les parois métalliques, comme dans le cas des parois isolantes contenant du polymère, est plus importante en présence d'une couche de carbonate de calcium [26].

Les premiers germes adsorbés peuvent être utilisés comme site de croissance pour les excès de CaCO_3 propres à la sédimentation. La couche de carbonate calcium, pourra être utilisée comme site de croissance ou continuer à piéger les germes de CaCO_3 par effet électrostatique. La croissance de la couche continue selon ce mécanisme [24].

7. Classification de la dureté des eaux

La dureté de l'eau en contact avec les parois de canalisations simule la création de revêtements mécaniquement résistants, très adhérent et parfois très durs, connus sous le nom de tartre, et c'est le plus gros problème de l'eau en Algérie [27].

Une eau est dite "dure" lorsqu'elle est chargée en ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) et, par opposition, "douce" lorsqu'elle contient peu de ces ions [28].

On classe la dureté d'une eau en deux types : dureté calcique ou dureté magnésienne (classification selon les ions métalliques présents) et dureté carbonatée ou dureté non carbonatée (classification selon les anions associés à ces ions métalliques) [29].

Partie II : Inhibiteurs d'entartrage

1. Définition :

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui retardent ou réduisent la formation de minéraux. Ils peuvent augmenter leur solubilité en modifiant la force ionique du milieu, réduire leur adsorption en modifiant la tension de surface du matériel ou directement perturber l'une des trois étapes de la formation qui sont la nucléation, la croissance et l'agrégation [30-34].

Un **inhibiteur** est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il doit être non toxique, non coûteux et disponible [35].

2. Application de différents types d'inhibiteurs dans le traitement antitartre:

2.1. Inhibiteurs organiques:

Pour protéger les installations métalliques contre le phénomène d'entartrage, les inhibiteurs organiques tels que les composés à base de phosphore ont longtemps constitué un moyen de lutte efficace, notamment dans les installations industrielles et de dessalement des eaux [36].

Ces composés sont des polymères organiques linéaires obtenus par la polymérisation de l'acide acrylique ou encore par la copolymérisation d'acide acrylique et d'acide maléique, caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates [37].

Miksic et al. [38] ont mis en évidence l'effet inhibiteur des composés organiques tels que les polyacrylates, polysulfonates, les polycrylamides et les poly-crylonitrilles. L'utilisation de polymères biodégradables et solubles dans l'eau est aussi un moyen de lutte contre l'entartrage le plus fréquemment employé aujourd'hui [39,40].

Ces polymères sont caractérisés par leur forte stabilité thermique et n'entraînent pas de perturbations notables sur la qualité de l'eau traitée. Tous ces composés agissent au sein de l'eau soit par réaction chimique, notamment par complexation des cations précurseurs du tartre, soit par inhibition des étapes de germination et de croissance cristalline. Au même temps, la surface du métal ne subit aucun traitement.

2.2. Inhibiteurs minéraux:

L'utilisation des inhibiteurs minéraux consiste à injecter des substances chimiques dans l'eau à traiter avec une concentration efficace de quelques milligrammes par litre. Ce procédé s'attaque directement au temps et au type de germination. Ces minéraux ont notamment pour propriétés de s'adsorber et de modifier la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de croissance des cristaux [41].

Une étude plus ancienne a été menée par **Gutjahr et al.** [42]. Elle a montré, par la méthode pH-statique, l'influence des cations divalents Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} sur la morphologie des cristaux formés de CaCO_3 . Les quantités croissantes des additifs sont ajoutées dans une solution de $90,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de CaCl_2 et de $68,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de NaHCO_3 . L'ajout de ces additifs peut entraîner des modifications sur les taux de croissance ainsi que sur la dissolution de la calcite et de l'aragonite. À l'exception de Cu^{2+} , ces cations cristallisent sous forme de carbonates. Ces auteurs ont utilisé les modèles de Langmuir-Volmer et de CabreraVermilyea pour l'interprétation de l'adsorption de ces impuretés. Le premier modèle montre qu'avec les ions Fe^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} , l'inhibition devient moins efficace en fonction du temps. Pour le deuxième modèle, en présence des ions Fe^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} , le taux de croissance est réduit environ de moitié en fonction de la sursaturation. L'effet des ions Mg^{2+} , qui inhibent fortement la croissance de la calcite, n'est observé que pour des concentrations supérieures à $256,3 \text{ mg.L}^{-1}$ alors qu'ils n'ont aucun effet sur la croissance ou la dissolution de l'aragonite. De plus, une inhibition et une transformation de l'aragonite en calcite est également observée en présence de Fe^{2+} . Cependant aucun effet sur la croissance ou la dissolution de l'aragonite n'est relevé pour des concentrations inférieures à 4 mg.L^{-1} .

Wada et al. [43] ont étudié l'influence des impuretés de 7 cations métalliques bivalents (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Cd^{2+}) sur la germination, la croissance et la transformation des polymorphes de CaCO_3 . Ils ont trouvé que la présence de ces ions dans le milieu réactionnel favorise la formation de l'aragonite, alors que les ions Cd^{2+} n'ont aucun effet significatif sur la morphologie des cristaux.

Rosset et al. [44] ont confirmé qu'une concentration de $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ de triphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) permet d'inhiber la formation de carbonate de calcium dans les eaux géothermales du sud Tunisien. L'influence des ions Mg^{2+} sur le phénomène d'entartrage a fait l'objet de plusieurs études [41, 45, 46].

Ces dernières ont montré que l'ajout de sels de magnésium retarde la précipitation en augmentant le palier de germination et en diminuant la vitesse de précipitation. L'ion Mg^{2+} entraîne généralement la précipitation de l'aragonite [47].

Les sulfates sont fortement présents dans les eaux naturelles et les eaux de mer. **Elfil et al.** [25] ont montré que de fortes concentrations (entre 300 et 1200 $mg.L^{-1}$) en SO_4^{2-} retardent la germination et ralentissent la précipitation de l'eau de Gabes. Les sulfates favorisent la précipitation de carbonate de calcium sous forme de vaterite et inhibe partiellement la formation de la calcite [48].

Meyer [49] a évalué l'effet de différents additifs organiques et inorganiques sur le processus de croissance de $CaCO_3$. Les ions Fe^{2+} inhibent la croissance de la calcite et favorisent l'apparition de l'aragonite. Une gamme de concentration allant de 1,10 à 6 $mg.L^{-1}$ d'ions Fe^{2+} s'avère efficace pour réduire drastiquement (80%) la vitesse de croissance de la calcite. L'influence des cations métalliques, tels que Zn^{2+} et Cu^{2+} , sur la précipitation du carbonate de calcium a toujours attiré l'attention des chercheurs. Les techniques adoptées pour examiner l'effet de ces cations sont généralement basées sur les essais d'entartrage chimiques et électrochimiques. Ces cations sont également ajoutés aux milieux récepteurs pour empêcher la formation de carbonate de calcium en solution. En 2004, **Ghizellaoui et al. [50]** ont utilisé la méthode de précipitation contrôlée rapide pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux qui alimentent la ville de Constantine. La dureté totale de ces eaux était de l'ordre de 60°F. Les essais de précipitation ont été réalisés à une température de 30 °C pour différentes concentrations de cuivre et de zinc. L'efficacité totale est obtenue en dopant l'eau brute avec 0,20 $mg.L^{-1}$ en zinc ou 1,75 $mg.L^{-1}$ en cuivre. Ces teneurs sont suffisantes pour inhiber la germination et la croissance du carbonate de calcium. L'effet du zinc est plus prononcé que celui du cuivre, car il agit à de plus faibles concentrations pour une efficacité totale d'inhibition. L'analyse au MEB, sous plusieurs grossissements, des précipités obtenus à partir de l'eau brute et de l'eau dopée avec des ions cuivre et zinc a été effectuée. Avec l'eau brute, le dépôt de $CaCO_3$ obtenu présente un faciès qui indique qu'il s'agit de calcite avec une cristallisation classique en rhomboèdres enchevêtrés avec des arêtes vives. Par contre la cristallisation est différente pour les précipités dopés par rapport à la référence (sans inhibiteur). Il a été montré que la répartition des ions cuivre et zinc n'est pas homogène sur le carbonate de calcium.

Pour **MacAdam et Parsons [51]**, l'ion zinc est apparu comme étant l'inhibiteur le plus efficace. La précipitation du carbonate de calcium a été réduite à 35% pour une concentration de 5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} .

A leur tour, **Lisitsin et al. [52]** ont étudié l'effet inhibiteur des ions zinc sur le phénomène d'entartrage dans les systèmes de membrane d'osmose inverse. La solution d'alimentation était constituée de CaCl_2 , de NaHCO_3 et de MgSO_4 avec une concentration de 220 mg.L^{-1} pour les ions Ca^{2+} et 370 mg.L^{-1} pour les ions HCO_3^- . L'efficacité d'inhibition est évaluée en comparant la diminution de la perméabilité de la membrane avec le temps en présence et en l'absence d'ions Zn^{2+} . Ce suivi a montré qu'une concentration de l'ordre de 2 mg.L^{-1} en Zn^{2+} était suffisante pour provoquer une inhibition remarquable de la précipitation de CaCO_3 . L'effet antitartre de ces cations a également été examiné par **Ghizellaoui et al. [24]** sur des eaux qui alimentent la ville de Constantine. L'adoucissement chimique en présence de métaux a été réalisé à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une agitation de 72 h. Les résultats obtenus ont montré que ces ions métalliques sont des inhibiteurs très efficaces à 5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} et 3 mg.L^{-1} de Cu^{2+} . Par ailleurs le microscope électronique à balayage (MEB) a montré que la variété cristalline dominante est la calcite et que les distributions du cuivre et du zinc n'est pas homogène sur le carbonate de calcium. **D'autres auteurs [53]** ont étudié quatre types d'ions métalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+}) comme inhibiteurs antitartres par la méthode de la précipitation contrôlée rapide. Ils ont également examiné leur éventuel effet synergique. Les résultats obtenus montrent une fois de plus que les ions zinc et cuivre sont de bons inhibiteurs d'entartrage.

2.3. Inhibiteurs d'origine naturelle:

Malgré la grande efficacité des tartrifuges d'origine organique, ils ont demeuré que se sont des produits chimiques, qui peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, notamment dans le cas du traitement de l'eau potable ou l'eau destinée à la consommation.

Avec l'augmentation de la sensibilisation des gens à la protection de l'environnement, des recherches sont en cours pour de nouvelles formulations inhibitrices qui doivent être compatibles avec l'environnement communément appelées « inhibiteurs verts ». Un produit chimique est défini comme « vert » selon trois critères: toxicité, bioaccumulation et biodégradation.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelles, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques et peu onéreuses. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont testé le pouvoir inhibiteur d'extraits aqueux de produits naturels ou encore de produits de synthèse [54, 55].

Les extraits les plus souvent testés sont ceux des arbres qui poussent dans des conditions de sols calcaires dans la zone côtière de la Méditerranée [56, 57, 58]. En effet, ces plantes ont une forte capacité à accumuler le calcium, qui constitue un pourcentage élevé de la masse minérale dans les parties aériennes de ces arbres. Les plantes contenant des composés qui peuvent complexer les ions calcium ont attiré également l'attention des chercheurs. Les polyphénols et les polysaccharides [59], qui possèdent des groupements hydroxyle et carboxyle et qui peuvent complexer les ions divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) peuvent assurer un rôle antitartre relativement important.

Actuellement, des extraits de plantes sont utilisés comme inhibiteurs afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les extraits de plantes sont considérés comme une source incroyablement riche de composés chimiques naturellement synthétisés qui peuvent être extraits par des procédures d'extraction simples à faible coût [56].

L'effet des extraits de plantes dans l'inhibition du tartre a été largement démontré par différentes études:

Abdel-Gaber et al [56] ont étudié l'effet de l'extrait aqueux des feuilles de figue (*Ficus carica L.*) comme un inhibiteur d'entartrage dans une solution de CaCl_2 alcalin à 40°C. Ils ont trouvé que la surface occupée par les dépôts de tartre diminue avec l'augmentation des concentrations d'extrait des feuilles de figue, la concentration critique requise pour inhiber la formation de tartre était de 75 ppm. L'extrait des feuilles de figue empêche la sursaturation du CaCO_3 et augmente le temps de nucléation.

L'effet de l'extrait aqueux des écorces et des feuilles de grenadier (*Punica granatum*), dans une solution alcaline de CaCl_2 à 40°C, en tant qu'inhibiteurs verts pour la formation de tartre de carbonate de calcium a été également étudié [58].

Belarbi et al ont étudié l'effet antitartre de l'extrait aqueux de la plante *Paronychia argentea* pour une eau calcocarboniquement pure contenant 120 mg.L^{-1} de calcium. Une inhibition

complète du tartre a été obtenue avec une concentration de 70 ppm d'inhibiteur à 20°C et 45°C. Cependant, l'efficacité de la plante a diminué à 60°C, où l'inhibition totale a été obtenue avec 140 ppm [60].

Dans le volet de l'inhibition du phénomène d'entartrage, le laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'université de Bejaia a contribué par plusieurs études à la recherche de substances naturelles susceptibles d'éliminer, ou néanmoins de retarder, la précipitation du tartre. Nous citons certains travaux:

Ziani B. et Haddadi L. [61] ont étudié l'effet de la Lavande sauvage cultivée dans la région de Boukhelifa (Bejaia) et ont testé son efficacité en utilisant deux électrolytes, à savoir l'eau calco-carboniquement pure de dureté 30°F et l'eau du réseau de distribution de la wilaya de Bejaia sur des électrodes de cuivre et d'or. Les résultats obtenus montrent que quelque soit la nature du substrat, l'extrait de la lavande donne des résultats satisfaisants et que la concentration de 250 ppm est suffisante pour inhiber la formation du tartre.

Alouache S. et Yahiaoui S.[62] ont utilisé les différentes parties du Grenadier 'Punica Granatum' (Feuilles, Écorce du fruit et racines) en tant que tartrifuges. Les résultats électrochimiques rendent compte de l'effet inhibiteur appréciable de ces extraits du grenadier à 20°C. En augmentant la température, ces inhibiteurs perdent un peu de leurs efficacités mais restent néanmoins meilleurs par rapport au cas d'absence de tartrifuge.

Hannat Y. et Benbellil H.[63] ont travaillé avec les feuilles de Persil 'Petroselinum Crypsum' et l'on testé en tant qu'inhibiteur d'entartrage. Les résultats révèlent un pouvoir anti-dépôt très significatif et que la concentration efficace est de 25 ppm.

Abdoune S. et Amir A. [64] ont, à leur tour, choisit de tester le pissenlit 'Taraxacum Officinale' et ce dernier s'avère être un excellent inhibiteur de la précipitation du tartre à de faibles concentrations (25 ppm).

Partie III : Description des plantes utilisées en tant qu'inhibiteurs d'entartrage:**1. Noix (Juglans Regia):****1.1. Hitorique:**

Les noix sont l'un des plus anciens types de fruits à coque cultivés. Les noix sont originaires de l'Europe du Sud-Est, de l'Asie de l'Est et de l'Amérique du Nord. Comme de nombreux produits végétaux, les noix ont été utilisées à des fins médicinales en Chine et en Europe. Au XVIe siècle, les noix étaient principalement prescrites pour les blessures à la tête. Étant donné que les noix ont une ressemblance visuelle avec le cerveau humain, les Grecs croyaient que manger des noix soulagerait les traumatismes crâniens [65].



Figure I.3 : L'arbre de noix [66].

1.2. Nom botanique:

Il existe trois principales espèces de noyers : *Juglans regia* Linn, *nigra* Linn et *J cinerea* Linn [67].

Juglans regia Linn est dérivé des mots latins *Juglan*, qui signifie "noix de Jupiter", et *regia*, qui signifie "royal". *Juglan regia* est apparemment originaire de Perse et c'est pourquoi les noix sont communément appelées noix persanes. Les noix persanes sont également connues sous le nom de noix d'Angleterre car les marchands marins anglais ont échangé des noix persanes dans le monde entier [68].

Juglans nigra, communément appelé noyer noir d'Amérique, est une espèce d'arbre originaire de l'est de l'Amérique du Nord. On le trouve dans le sud de l'Ontario et du Québec jusqu'en Floride, et vers l'ouest jusqu'au Texas, l'Oklahoma et le Dakota du Sud. Il peut atteindre une hauteur de 30 à 40 mètres. Les feuilles sont composées et alternés, avec une forme de plume. Les fleurs sont de couleur verte et regroupées en chatons. Les noix sont de taille moyenne à grande, avec une coque dure et rugueuse [69].

Juglans cinerea : Également appelé noyer cendré, est originaire de l'est de l'Amérique du Nord. C'est un arbre de taille moyenne à grande, qui produit des noix comestibles. Les noix du noyer cendré sont plus douces que celles du noyer noir, mais elles sont moins couramment cultivées commercialement. Il a une apparence similaire au noyer commun, mais les feuilles sont plus petites, de 20 à 30 centimètres de long. Les fleurs sont regroupées en chatons et les noix sont de taille moyenne, avec une coque lisse et mince. Il est souvent cultivé comme arbre d'ornement [70].

1.3. Classification botanique:

Selon Spichiger et al. (2004) [71], la classification du *Juglans regia* est la suivante :

Règne : Végétal.

Embranchement : Spermaphytes.

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Eudicotylédones.

Ordre : Fagales.

Famille : Juglandaceae.

Genre : *Juglans*.

Espèce : *Juglans regia*.



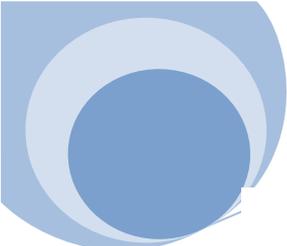
Figure I.4 : Fruit de Juglans Regia [72].

1.4. Caractéristiques morphologiques:

Le *Juglans regia* est également nommé Noyer royal ou Noyer commun. Cet arbre feuillu à l'écorce d'abord brune prend une teinte grisâtre avec l'âge. Il peut atteindre jusqu'à 30 m de hauteur. Il est constitué de:

- **Feuilles** : Il développe des feuilles caduques et alternes. Composées de 7 à 9 folioles à bordure lisse qui peuvent chacune mesurer 15 cm de longueur. Ses feuilles amères et astringentes sont portées par des branches très ramifiées à la cime touffue. Plantes monoïques à sexes séparés ; leur pollinisation se fait par le vent [73].
- **Fleurs** : *Juglans regia* est un arbre monoïque, ce qui signifie qu'il produit à la fois des fleurs mâles et des fleurs femelles sur le même arbre, bien que sur des parties différentes. Les fleurs mâles sont regroupées en chatons pendulaires de couleur verte, tandis que les fleurs femelles sont plus petites et regroupées en grappes à l'extrémité des nouvelles pousses.
- **Fruits** : Les fruits de *Juglans regia* sont des noix, qui sont enveloppées dans une coquille dure et ridée. Les noix sont globuleuses, avec un diamètre de 3 à 5 cm, et sont de couleur brun clair à brun foncé. Elles contiennent une graine comestible à l'intérieur, qui est utilisée pour la consommation humaine et animale.
- **Racines** : Le système racinaire de *Juglans regia* est profond et étendu, avec des racines pivotantes et latérales bien développées, lui permettant de puiser l'eau et les nutriments dans le sol de manière efficace [74].



**Figure I.5 : Morphologie de noyer [75].**

1.5. Composition des écorces de noyer et propriétés :

Les écorces de noyer (*Juglans regia*) sont composées de diverses substances chimiques qui leur confèrent différentes propriétés. Voici un aperçu des composants courants des écorces de noyer et de leurs propriétés :

- **Juglone** : La juglone est un composé chimique présent dans les écorces de noyer qui possède des propriétés antibactériennes, antifongiques, antioxydantes et anticancéreuses. Elle est également connue pour son activité insecticide et herbicide, ce qui peut affecter la croissance et la survie d'autres plantes à proximité des noyers. La juglone est considérée comme l'un des principaux métabolites secondaires du noyer et est responsable de nombreuses propriétés bénéfiques et toxiques associées à cette plante [76].
- **Tanins** : Les écorces de noyer contiennent également des tanins, qui sont des composés phénoliques ayant des propriétés antioxydantes, astringentes et anti-inflammatoires. Les tanins peuvent aider à réduire l'inflammation et à protéger les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres [77].
- **Flavonoïdes** : Elles renferment également des flavonoïdes, qui sont des antioxydants naturels. Les flavonoïdes peuvent contribuer à la protection contre les maladies cardiovasculaires, l'inflammation et certains types de cancer.
- **Composés volatils** : Elles contiennent également des composés volatils tels que des terpènes et des composés aromatiques, qui contribuent à leur odeur caractéristique [78].

La composition chimique des écorces de noyer peut varier en fonction de plusieurs facteurs, tels que la variété de noyer, la saison de récolte, le lieu de croissance et les méthodes d'extraction et d'analyse utilisées dans les études scientifiques.

1.6. Production en Algérie:

Le noyer commun est cultivé traditionnellement en Algérie et sa culture n'a pas connu une grande extension, car elle est confrontée à plusieurs problèmes entravant son développement. Il se trouve souvent sous forme de peuplement dans différentes régions de l'Algérie constituées généralement d'hybrides naturels [79].

1.7. Caractéristiques nutritionnelles :

Les noix sont de petites graines riches en nutriments qui sont couramment consommées dans le monde entier. Elles sont une source importante de graisses saines, de protéines, de fibres, de vitamines et de minéraux. Voici les caractéristiques nutritionnelles communes des noix :

- **Graisses saines** : Les noix sont riches en graisses saines, principalement des acides gras monoinsaturés et polyinsaturés, tels que les oméga-3 et les oméga-6, qui sont bénéfiques pour la santé cardiaque. Par exemple, les noix de macadamia contiennent environ 75% de graisses, dont 59% d'acides gras monoinsaturés et 12% d'acides gras polyinsaturés [80].
- **Protéines** : Les noix sont une bonne source de protéines végétales, qui sont essentielles pour la croissance, la réparation et le maintien des tissus corporels [81].
- **Fibres** : Elles sont également riches en fibres alimentaires, qui sont importantes pour la digestion et la santé digestive globale. Par exemple, les noix de cajou contiennent environ 3,3% de fibres [82].
- **Vitamines** : Les noix sont une source de vitamines essentielles, notamment la vitamine E, qui est un antioxydant puissant. Par exemple, les noix du Brésil sont riches en vitamine E, avec une teneur d'environ 24 mg pour 100 g [83].
- **Minéraux** : Elles sont également riches en minéraux tels que le magnésium, le phosphore, le cuivre et le zinc, qui sont nécessaires pour de nombreuses fonctions corporelles [83].

La teneur nutritionnelle des noix peut varier légèrement en fonction du type de noix et des conditions de culture. Il est donc toujours recommandé de consulter des sources fiables pour obtenir des informations nutritionnelles spécifiques sur un type de noix particulier.

1.8. Les divers domaines d'utilisation:

Les noix sont utilisées dans de nombreuses cuisines du monde entier en raison de leur texture croquante, de leur saveur riche et de leurs bienfaits nutritionnels. Parmi les principales utilisations des noix, nous citons:

- **Alimentation quotidienne** : Les noix sont souvent consommées seules comme une collation saine et énergisante. Elles peuvent également être ajoutées à une variété de plats, tels que les salades, les céréales, les yaourts, les smoothies, les desserts, les sauces et les plats de viande ou de poisson pour ajouter du croquant, de la saveur et des nutriments [84].

- **Pâtisserie** : Elles sont souvent utilisées dans la pâtisserie pour ajouter du goût, de la texture et de la valeur nutritive aux biscuits, aux gâteaux, aux brownies, aux tartes et aux autres produits de boulangerie [85].
- **Confiserie** : Les noix sont également utilisées dans la confiserie pour fabriquer des bonbons, du chocolat aux noix, du praliné et d'autres friandises sucrées [86].
- **Cuisson** : Les noix peuvent être utilisées dans diverses préparations culinaires, comme les panures, les farces, les sauces et les garnitures pour ajouter de la saveur et de la texture. Par exemple, les noix de pin sont souvent utilisées dans la cuisine italienne pour préparer le pesto, une sauce à base de basilic, d'ail, de fromage, d'huile d'olive et de noix de pin [87].
- **Lait et beurre végétal** : Certaines noix peuvent être utilisées pour fabriquer du lait végétal et du beurre végétal [88].
- **Huiles de noix** : Certaines noix sont utilisées pour produire des huiles de noix, qui sont utilisées dans la cuisine et la cosmétique pour leur saveur, leur valeur nutritive et leurs propriétés bénéfiques pour la peau et les cheveux. Par exemple, l'huile de noix de coco est couramment utilisée dans la cuisine et les produits de soins de la peau pour sa saveur exotique et ses propriétés hydratantes [89].

2. Laurier (*Laurus Nobilis*L.):

2.1. Définition :

Le laurier sauce (*L. nobilis*) est un arbre pouvant atteindre 15 m de haut. Son écorce est lisse et noire et son feuillage est persistant.

Les feuilles sont alternes, allongées, lancéolées ayant 10 cm de long sur 3 à 5 cm de large. Elles sont courtement pétiolées. Le limbe est coriace, glabre et entier. Les feuilles sont d'un vert foncé et luisant, à leur partie supérieure, et pâles à leur partie inférieure. Les inflorescences sont des ombelles axillaires blanc jaunâtres [90].



Figure I.6 : L'arbre de Laurus Nobilis.L [91].

2.2. Description de la plante:

Venu d'Asie, Laurus nobilis ("EL-Rand") a envahi l'Europe et est aujourd'hui dans tous les jardins. Cet arbuste de 2 à 10 mètres de hauteur possède une tige glabre à écorce lisse noire et au bois jaune pâle. Les rameaux dressés portent des feuilles vert foncé, brillantes dessus, mates dessous. Elles sont coriaces, lancéolées, ondulées au bord, alternes et persistantes. Les fleurs blanc jaunâtres (avril – mai) sont à l'aisselle des feuilles par 4 à 6 en ombrelles, longues de 16cm sur 8cm de large [92, 91].



Figure I.7 : Feuilles de Laurus Nobilis.L [93].

2.3. Laurier en Algérie[94]:

En Algérie, le laurier est largement répandu et apprécié pour ses utilisations culinaires, médicinales et ornementales.

1. Utilisation culinaire : Les feuilles de laurier sont largement utilisées comme épice dans la cuisine algérienne. Elles sont ajoutées aux plats pour leur donner une saveur aromatique distincte. Les feuilles de laurier sont notamment utilisées dans la préparation du couscous, des tajines, des soupes et des sauces.

2. Utilisation médicinale : En médecine traditionnelle algérienne, le laurier est utilisé pour ses propriétés antiseptiques, digestives et diurétiques. On prépare des infusions ou des décoctions à base de feuilles de laurier pour traiter des affections telles que les problèmes digestifs, les rhumatismes et les douleurs articulaires.

3. Utilisation ornementale : Le laurier est également cultivé comme plante ornementale en Algérie. Ses feuilles brillantes et son port dense en font un choix populaire pour la décoration des jardins, des parcs et des espaces publics.

2.4. Principales propriétés :

En infusion, il aide à digérer. Mais attention pris en début de repas, il a plutôt tendance à couper l'appétit. C'est un excellent antiseptique, antiviral et antibactérien. Utile en cas de rhume, de grippe ou pour toute autre infection. Il soulage les rhumatismes et toutes les douleurs articulaires ou musculaires [95].

2.5. Composition chimique:

De nombreuses études ont été réalisées pour la détermination de la composition chimique des feuilles de *Laurus nobilis* ainsi que les fleurs et plusieurs ont prouvé la richesse de ses dernières en substances actives. Par hydro distillation, les feuilles fournissent environ 10-30 ml/Kg (1-3%) d'huile essentielle [96]. Quant au fruit, ce dernier est riche en huile grasse [97].

2.6. Usage et propriétés thérapeutiques:

Laurus nobilis L. est une plante médicinale utilisée en raison de ses propriétés pharmacologiques et ses avantages potentiels pour la santé liés à plusieurs composés présents dans la plante. Les feuilles et les fruits du Laurier noble sont stimulants, carminatifs, stomachiques, emménagogues et pédiculaires ; ils servent d'aromate dans les cuisines. La décoction de feuilles à la dose de 20g par litre d'eau est utile contre les bronchites chroniques,

l'hydropisie, les fermentations intestinales, l'insomnie ... Les baies, s'emploient toujours à l'état sec, jouissent des mêmes propriétés que les feuilles mais avec plus d'énergie. Pour l'usage externe, on emploie les feuilles pour des bains aromatiques antirhumatismaux, en gargarisme et bains de bouche contre les angines, infections bucco-pharyngées, en compresses sur les fronts contre la sinusite. L'huile essentielle du Laurier noble est utilisée en friction comme stimulant local, sur les foulures, les engorgements indolents des articulations, sur les hémorroïdes, les douleurs rhumatismales. L'huile du Laurier s'emploie en liquostrie, en parfumerie, dans la fabrication des savons. Elle compte parmi les meilleurs moyens d'éloignement des insectes gênants [98].

2.7. Étude toxicologique:

Les feuilles du Laurier ne semblent pas avoir d'effets toxiques significatifs. Mais ces derniers peuvent provoquer des réactions de sensibilisation (dermatite de contact allergique) puisqu'elles renferment des lactones ses quiterpéniques dont le principale est le costunolide [99].

Chapitre II :
Mise en œuvre
expérimentale

Chapitre II

Mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrirons, en premier lieu, les étapes à suivre pour préparer les deux extraits aqueux: coquilles de noix et laurier. Nous aborderons également les méthodes utilisées pour leur dosage afin de déterminer leur composition, à savoir, l'activité antioxydante (DPPH), la teneur en humidité et en matière sèche, le dosage des polyphénols et des flavonoïdes. Par la suite, nous mettrons l'accent sur l'aspect électrochimique de notre étude, en mettant en avant la préparation des électrodes et la description du dispositif expérimental employé en expliquant en détail les méthodes mise en œuvre (Voltamétrie Linéaire VL, Chronoampérométrie CA et Spectroscopie d'Impédance Électrochimique SIE). Ce chapitre se terminera par une présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées telles que la Spectrophotométrie UV-Visible et la Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

II.1. Matériel végétal :

Les produits testés sont des extraits aqueux de coquilles de noix et le feuilles de laurier (Figures II.1 et II.2). Le choix de ces inhibiteurs végétaux, communément appelés inhibiteurs verts, est dicté d'une part par leur disponibilité et leur aspect respectueux de l'environnement et d'autre part, pour la gestion des déchets car les coquilles de noix sont jetées généralement.

Ces extraits seront utilisés en tant que tartrifuges (inhibiteurs du phénomène d'entartrage) en étant incorporé dans l'eau du réseau de distribution de la Wilaya de Bejaia qui jouera le rôle d'électrolyte. Cette eau est réputé pour sa dureté élevée.

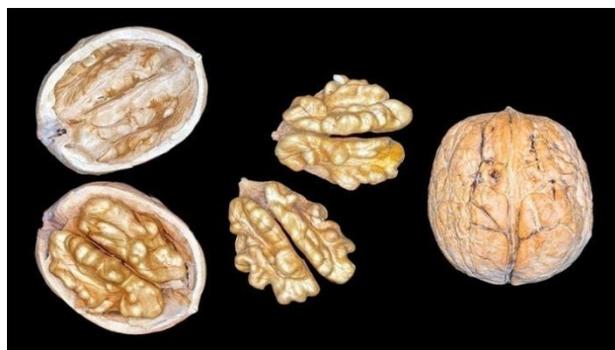


Figure II.1 : Coquilles de noix.



Figure II.2 : Feuilles de laurier.

II.1.1. Préparation des deux poudres :

II.1.1.1. Récolte :

Les coquilles de noix utilisées dans le cadre de notre travail sont issues de noix commerciales (achetées) tandis que les feuilles de laurier sont fraîchement cueillies d'un arbre situé à Igran Harath dans la commune de Sidi Ayad, Wilaya de Bejaia. La cueillette est effectuée au printemps 2023.

II.1.1.2. Nettoyage :**a) Coquilles de noix :**

Tout d'abord, les coquilles de noix ont été débarrassé de toute matière organique susceptible de s'être coller et ce à l'aide d'une brosse. Ensuite, elles sont rincées avec de l'eau pour éliminer les résidus restants.

b) Les feuilles de laurier :

Les feuilles de laurier ont été lavées soigneusement à l'eau froide pour éliminer toutes poussières ou autres impuretés.

II.1.1.3. Séchage :

Les coquilles de noix sont prises totalement sèches et mûres tandis que le séchage des feuilles de laurier est effectué en les dispersant sur un plateau ou une surface plane en s'assurant qu'elles ne sont pas placées les unes sur les autres. Cette opération est faite à l'abri de la lumière.

II.1.1.4. Broyage:

Une fois secs, les deux végétaux ont été broyé une fine poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon puis passée au tamis pour obtenir des poudres de granulométrie micrométrique (Faut bien s'assurer de porter des gants et un masque de protection pendant le processus de broyage pour éviter toute inhalation des deux poudres).

II.1.1.5. Conservation :

Les poudres ont été stocké dans des sacs en papier opaques propres et préserver à l'abri de la lumière pour prolonger leurs durées de conservation.

**Figure II.3** : Poudre de coquilles de noix**Figure II.4** : Poudre de feuilles de laurier

II.1.2. Préparation des extraits:

II.1.2.1. Préparation de la solution mère de 20 g/l :

20gdes poudres ont été pesé à l'aide d'une balance analytique, puis introduites séparément dans deux fioles de 1L et complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ensuite, le mélange est agité magnétiquement pendant 4 heures et laissé en repos pendant 48heures pour recueillir le maximum d'extraits. Enfin, le filtrat est récupéré sous vide. A partir de ces deux solutions mères, deux solutions filles de 250mlont été préparé dont la concentration est de 2,5 g/L.

II.1.2.2. Préparation de solution fille :

Pour préparer les solutions filles, les solutions mères des deux plantes sont diluées en prenant un volume approprié de la solution mère et le diluer avec de l'eau distillée pour obtenir le volume final désiré. Pour calculer le volume de la solution mère que nous avons utilisé pour préparer la solution fille, nous utilisons la formule :

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad \text{Eq. II.1}$$

Où :

C_1 est la concentration de la solution mère;

V_1 est le volume de la solution mère que nous avons utilisé;

C_2 est la concentration de la solution fille;

V_2 est le volume final de la solution fille.

II.2. Méthodes de détermination de la composition des deux plantes :

II.2.1. Teneur en humidité:

Le taux d'humidité est un paramètre qui peut être déterminé par une simple expérience en suivant la perte de masse en fonction du temps à une température de 103°C. Le séchage à l'air libre, par simple évaporation, n'élimine pas totalement l'eau contenue dans le solide, donc un séchage à de plus fortes températures s'impose [101].

Le test d'humidité a été réalisé selon la méthode décrite par (Doymaz et al) [102] Une pesée de 2 g de la poudre est étuvée à 103± 2°C. Des prises de poids ont été effectuées jusqu'à stabilisation finale de la masse.

Le résultat du taux d'humidité est exprimé par l'équation ci-dessous :

$$H\% = \left(\frac{P_1 - P_2}{PE} \right) * 100 \text{ Eq. II.2}$$

H% : teneur en humidité exprimée en % ;

P₁ : masse du creuset contenant l'échantillon avant étuvage (g) ;

P₂ : masse du creuset contenant l'échantillon après étuvage (g);

PE : prise d'essai.

II.2.2. Détermination de la teneur en matière sèche [103]:

La teneur en matières sèches est le volume de solides résiduels obtenu après étuvage, exprimé en pourcentage en poids.

La matière sèche (MS) est obtenue comme suit :

$$MS\% = 100 - H\% \text{ Eq. II.3}$$

II.2.3. Pouvoir antioxydant DPPH :

Le test DPPH a été largement utilisé pour évaluer l'efficacité de piégeage des radicaux libres de diverses substances antioxydantes [104]. Cette méthode est basée sur la capacité des antioxydants à réduire le radical libre 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl, soit par un mécanisme de libération d'un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle, soit par libération d'un électron. Le radical a un maximum d'absorption mesurable par spectrophotométrie à 517 nm

et sa neutralisation par un antioxydant peut-être facilement suivie par spectrophotométrie UV/Visible [105].

L'avantage de cette méthode est que le radical libre de DPPH peut rester lentement en contact avec la totalité de l'échantillon pendant suffisamment de temps, lui permettant ainsi de réagir même avec des antioxydants faibles [106].

La mesure de l'efficacité d'un antioxydant se fait en mesurant la diminution de la coloration bleue, due à une recombinaison des radicaux DPPH. Comme il n'existe pas de mesure absolue de la capacité antioxydante d'un composé, les résultats sont souvent portés par rapport à un antioxydant de référence [107].

Avec une dilution de 1/5, on obtient (Tableau II.1):

Tableau II.1: Proportions de la dilution pour la mesure de la DPPH.

Extrait (ml)	5/5	4/5	3/5	2/5	1/5
Solvant (éthanol) (ml)	0	1	2	3	4

- **Principe**

L'évaluation du pouvoir antioxydant des différents extraits issue est réalisée par le test DPPH qui est considéré comme un radical libre relativement stable. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure du piégeage des radicaux libres de DPPH (1,1-diphényle-2-picrylhydrazyl) de couleur violette en un composé jaune [108].

- **Méthode**

1mL de chaque extrait est ajouté à 2mL de DPPH. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 minutes et la lecture de l'absorbance est faite contre un blanc (Ethanol + Eau distillée) à 517 nm et le contrôle (DPPH + Eau distillée) dont absorbance est mesuré dans les mêmes conditions que les extraits.

Les résultats du test DPPH sont exprimés en pourcentage d'inhibition (I%) selon l'équation ci-dessous :

$$\text{Activité antioxydante (\%)} = \frac{A_{\text{contrôle}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{contrôle}}} \times 100 \quad \text{Eq. II.4}$$

II.2.4. Dosage des polyphénols:

Les composés phénoliques ou les polyphénols sont des produits du métabolisme secondaire des plantes, largement distribués possédant plusieurs groupements phénoliques, avec ou non

d'autres fonctions et comportant au moins 8000 structures connues différentes [109]. Allant de molécules phénoliques simples de bas poids moléculaire, tels que les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés comme les tannins, ils font partie intégrante de l'alimentation humaine et animale [110]. La teneur phénolique totale est habituellement déterminée colorimétriquement avec le spectrophotomètre UV-Visible en utilisant l'essai de Folin-Denis ou généralement Folin-Ciocalteu. Ces essais sont basés principalement sur la réduction du réactif acide phosphotungstique phosphomolybdique (réactif de Folin) dans une solution alcaline [111].

Le dosage des polyphénols dans les extraits étudiés (coquilles de noix et feuilles de laurier), est effectué selon la méthode de Follin Ciacalten [112]. Le réactif utilisé est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$) de couleur verte. Le principe de la méthode est basé sur l'oxydation des composés phénoliques par ce réactif, qui entraîne la formation d'un nouveau complexe d'oxydes métalliques de tungstène et de molybdène de couleur bleu. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans les extraits [113].

▪ Méthode:

Dans des tubes à essais et à l'aide d'une micropipette, 200 μ L de chaque extrait est ajouté à 1mL du réactif Follin-Ciacalteu (dilué 1/10), puis agité pendant 1minute. Après 8 min d'incubation à température ambiante, 1mL de carbonate de sodium 7,5% (Na_2CO_3) sont additionnés au mélange. Puis les tubes sont maintenus à une température ambiante et à l'obscurité pendant 1 heure. L'absorbance est ensuite lue à $\lambda=765$ nm par un spectrophotomètre UV-Visible. La concentration en polyphénols est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard. Les concentrations sont exprimées en mg Equivalent Acide Gallique/g de matière sèche d'extraits aqueux. Une courbe d'étalonnage à été réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'acide gallique.

II.2.5. Dosage des flavonoïdes [114]:

La méthode du trichlorure d'Aluminium est utilisée pour quantifier les flavonoïdes dans les différents extraits. La méthode de dosage des flavonoïdes repose sur la capacité de ces composés à former des complexes chromogènes avec le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$).

Le protocole de dosage est effectué comme suite : 1mL de chaque échantillon ou de standard quercétine (dilué dans l'éthanol), est ajouté à 1mL de la solution d' AlCl_3 (2%). Après 10 minutes d'incubation, l'absorbance est lue à 430 nm par un spectrophotomètre UV-Visible.

II.3. Dispositif expérimental:

II.3.1. Cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique est un dispositif permettant de convertir une réaction chimique en courant électrique, ou inversement, de convertir une source de courant électrique en une réaction chimique. Elle est composée de deux électrodes (une électrode d'oxydation et une électrode de réduction) plongées dans un électrolyte qui permet le transfert d'ions entre les deux électrodes. La réaction chimique se produit à l'interface des deux électrodes et génère un courant électrique qui peut être utilisé pour alimenter des dispositifs électriques externes.

Notre cellule électrochimique est constituée d'une électrode de travail en or, d'une électrode de référence au calomel saturé et d'une contre électrode en platine.

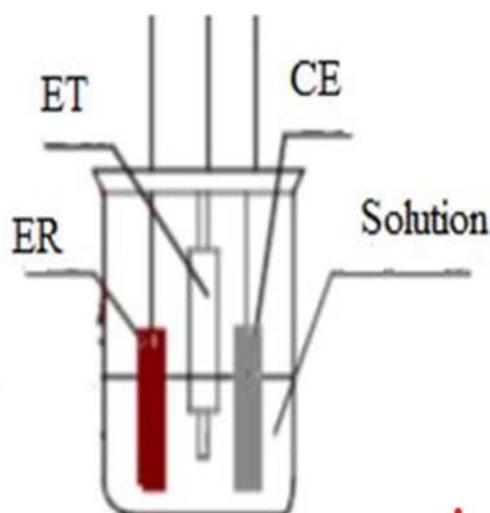


Figure II.5 : Cellule électrochimique.

Pour le nettoyage des électrodes, la littérature propose différentes procédures mais nous avons adopté la suivante pour toutes nos expériences.

Électrode de travail:

La surface mise en contact avec la solution de travail est un disque en Or (99, 997%) de surface $0,196 \text{ cm}^2$. L'électrode elle-même est sous forme d'un cylindre enrobée par une résine (téflon) de manière à isoler les parois latérales et ne permettre que le contact de la surface de

la base de ce cylindre avec l'électrolyte. L'embout est relié à une tige 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.

Avant de procéder à la manipulation, l'électrode en or subit diverses étapes de polissage. Tout d'abord, nous effectuons un polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse Metaserv 2000, en utilisant du papier émeri de grain 2400 en carbure de silicium (SiC). Ensuite, nous procédons à un polissage chimique en utilisant des solutions d'acide acétique à faible concentration. Enfin, les électrodes sont soigneusement rincées à l'eau distillée et séchées à l'aide de papier absorbant.

Électrode de référence (ER):

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. C'est une électrode non polarisable. Elle est caractérisée par une composition chimique stable et possède un potentiel pratiquement invariable au cours d'un processus électrochimique. Elle est utilisée pour mesurer les potentiels de l'électrode de travail suite aux perturbations électriques du système considéré.

L'électrode de référence est nettoyée après chaque manipulation à l'eau distillée mais après chaque fin de journée, elle est plongée dans une solution d'acide acétique de faible concentration pour laver le filtre puis rincer à l'eau distillée.

Contre-électrode ou électrode auxiliaire :

La contre-électrode ou électrode auxiliaire fournit un moyen d'appliquer un potentiel d'entrée à l'électrode de travail. Le but de ces électrodes est de compléter le circuit et de permettre à la charge de circuler. Par conséquent, ils doivent être fabriqués à partir d'un matériau inerte tel que le carbone ou le platine, et leur taille doit être beaucoup plus grande que l'électrode de travail pour éviter toute limitation de courant. Le terme « contre-électrode » est mieux utilisé dans le cadre d'expériences à deux électrodes et l'électrode auxiliaire est inversée pour les expériences à trois électrodes.

II.3.2. Solution électrolyte :

Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé l'eau provenant du réseau d'alimentation de la wilaya de Bejaia, plus précisément de la région des quatre chemins. Les informations détaillées sur la composition et les propriétés de cette eau sont présentées dans le tableau II.1. Ces données sont fournies gracieusement par l'Algérienne des Eaux de la wilaya de Bejaia.

Le choix de cette électrolyte est dicté par des faits observés en utilisant cette eau, à savoir l'odeur un peu désagréable, son goût inapproprié, l'obstruction des conduites d'alimentation et aussi les problèmes des calculs rénaux subis par certaines personnes de la population de Bejaia.

Paramètres	Unité	Résultat
Concentration en ions hydrogène	pH	7,85
Température	°C	20,5
Conductivité	μS/cm	1784
Calcium (Ca ²⁺)	mg/l	112
Magnésium (Mg ²⁺)	mg/l	48
Dureté totale (TH)	mg/l CaCO ₃	480
Sodium (Na ⁺)	mg/l	159,5
Potassium (K ⁺)	mg/l	7,6
Chlorures (Cl ⁻)	mg/l	259
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	mg/l	360
Nitrates (NO ₃ ⁻)	mg/l	2,22
Bicarbonate	mg/l	146,4
Titre Alcalimétrique complet (TAC)	mg/l CaCO ₃	120

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques de l'eau de Bejaia.

II.3.3. Montage Potentiostatique :

Le potentiostat est un amplificateur suiveur de tension qui commande et mesure la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence en solution. Pour une tension donnée, il mesure aussi le courant qui traverse la solution entre l'électrode de travail et une contre électrode [115].

Nous avons réalisé les mesures électrochimiques à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGP 201 contrôlé par le logiciel Voltmaster. Ce dispositif nous a permis d'enregistrer les courbes de polarisation courant-tension ($i=f(E)$) ainsi que les courbes chronoampérométriques ($i=f(t)$).

II.4. Méthodes d'études :

II.4.1. Voltampérométrie :

La voltamétrie à balayage linéaire est la forme la plus simple de voltamétrie. Elle est généralement réalisée dans des solutions agitées ou à l'aide d'électrodes tournantes, ce qui permet d'obtenir un état stationnaire de diffusion convective. La méthode consiste à appliquer un potentiel sur l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, qui varie linéairement dans le temps, et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. C'est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions d'oxydo-réduction et assurer le transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. D'autre part, c'est une technique électrochimique qui permet de mettre en évidence la génération du courant électrique par réaction d'oxydo-réduction [116].

II.4.2. Chronoampérométrie :

Entraîne la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction chimique. La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [117].

L'électrodéposition par chronoampérométrie consiste à déposer du carbonate de calcium à la surface d'une électrode inattaquable d'or ou de platine portée à un potentiel suffisamment réducteur auquel on observe les réactions électrochimiques suivantes :

a) Réduction de l'oxygène dissous:



b) Réduction de l'eau:



Ledion (1977) [118] montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à - 1V/ECS ce qui privilégie la réaction (Eq. II.6). La production des ions hydroxydes provoque une élévation locale du pH à la surface de l'électrode ce qui entraîne la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction chimique:



Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et ce dépôt isole progressivement le métal de l'eau [119].

La figure suivante donne l'allure d'une courbe chronoampérométrique.

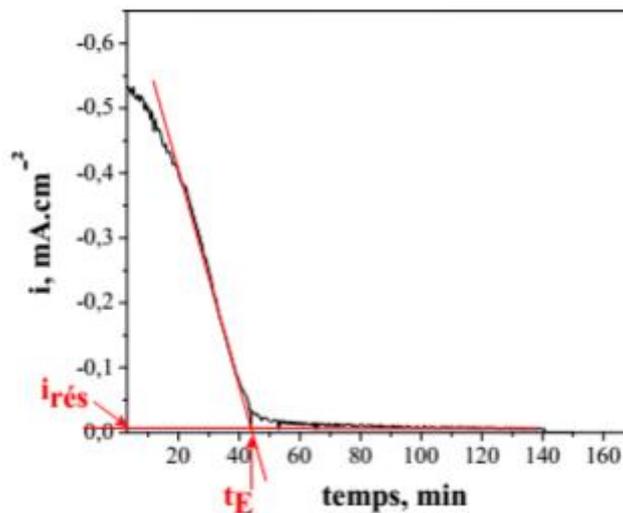


Figure II. 6 : Courbe d'entartrage accéléré.

❖ Temps d'entartrage (t_E):

Il est défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré (chronoampérométrie) et l'axe du temps. Il est une estimation du temps nécessaire au

recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.

❖ **Courant résiduel ($i_{rés}$):**

Le courant résiduel dépend des caractéristiques du dépôt de tartre formé. Plus le dépôt est compact et adhérent, plus le courant résiduel est faible. Le pouvoir entartrant d'une eau peut être déterminé par le temps d'entartrage (t_E en min). Ce paramètre est utilisé pour calculer l'indice d'entartrage (IE en min^{-1}), qui permet de classer une eau selon son pouvoir entartrant. Ledion et al [119] ont défini l'indice d'entartrage par l'équation suivante :

$$IE = 1000/t_E \quad \text{Eq. II.8}$$

Plus la valeur de l'indice d'entartrage est grande plus l'eau étudiée est entartrante (Tableau II.3).

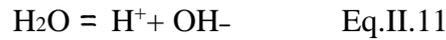
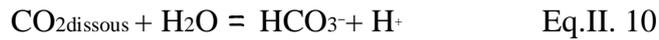
Tableau II. 3 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.

Indice d'entartrage (min^{-1})	Type de l'eau
$0.5 < I_E < 5$	Eau peu entartrante
$5 < I_E < 15$	Eau moyennement entartrante
$15 < I_E < 100$	Eau très entartrante
$100 < I_E < 1000$	Eau extrêmement entartrante

II.4.3. Précipitation contrôlée rapide PCR :

La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) est une méthode d'entartrage accéléré qui permet de comparer le pouvoir entartrant de l'eau en absence et en présence d'inhibiteur. Elle permet de suivre la précipitation du carbonate de calcium en solution. Le suivi des valeurs de pH et de la conductivité au cours du temps permet de contrôler la cinétique de germination et de précipitation massive en solution. Cette méthode est constituée de deux étapes [120]. Cette technique est basée sur le dégazage modéré du CO_2 dissous dans l'eau, ce qui engendre une augmentation du pH conduisant à la formation du carbonate de calcium selon les équilibres suivants :





Lors de l'agitation, les équilibres calco-carboniques sont dirigés vers la droite, de sorte que la concentration en ions OH^- augmente entraînant une augmentation du pH de la solution. Les ions hydroxydes OH^- réagissent avec les ions hydrogencarbonates HCO_3^- pour former des ions carbonate CO_3^{2-} (Eq.II.13) qui réagissent à leur tour avec les ions Ca^{2+} pour former, une fois que les conditions thermodynamiques sont satisfaites, le précipité de CaCO_3 (Eq.II.12).

Le pouvoir entartrant de l'eau est alors caractérisé par une mesure simultanée du pH et de la résistivité en fonction du temps. Comme dans le phénomène naturel d'entartrage, la germination et la croissance du carbonate de calcium sont initiées et le coefficient de sursaturation de la solution augmente.

II.4.4. 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 [121, 122]. La SIE permet de suivre en continu, la cinétique de formation des dépôts, de caractériser leurs compacités et d'évaluer leur caractère d'adhérence [121, 123]. L'impédancemétrie permet de caractériser la compacité et l'épaisseur des dépôts de carbonate de calcium formés électrochimiquement par entartrage accéléré [124].

Cette technique est basée sur l'application d'une petite tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale puis l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (en revanche, le signal d'entrée peut être le courant et le signal de réponse, le potentiel). Le rapport de la grandeur tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$. Le déphasage entre la tension et le courant complète l'information, permettant d'accéder aux parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe Z . Lors d'une mesure, une gamme (généralement large) de fréquences ou de spectre est balayée. C'est de là que vient son nom spectroscopique. Cette méthode permet d'accéder à une variété d'informations. D'un point de

vue électrique, il permet de modéliser les électrodes par un circuit dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacité peuvent être calculées. L'exploitation des spectres d'impédance permet aussi l'obtention de nombreuses grandeurs telles que les paramètres cinétiques, les coefficients de diffusion, les conductivités, les capacitances et les constantes diélectriques.

II.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) [125] :

La spectroscopie IR est basée sur le fait que toutes les liaisons d'une molécule vibrent. Ces vibrations peuvent être excitée par l'absorption de radiations électromagnétiques et l'observation des fréquences d'absorption donne des informations précieuses sur l'identité de la molécule et fournit des informations quantitatives sur la flexibilité des liaisons. Les méthodes spectroscopiques sont non - destructrices et peuvent être utilisées en complément d'autres techniques classiques (TGA, DSC, XRD) pour les analyses quantitatives des poudres.

Les nombres d'ondes associés aux divers modes de vibrations des composés chimiques sont compris entre $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Ces modes peuvent être directement observables sur leur spectre infrarouge. Le spectre IR d'un solide reflète. Les détails de la structure cristalline. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations.

- **Vibrations d'élongation:** Elles sont généralement intenses. C'est les vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison. On distingue des vibrations symétrique et asymétrique.
- **Vibrations de déformation:** ce sont des vibrations au cours desquelles l'angle formée par deux liaisons contigües varie où l'on distingue les déformations dans le plan.

Parmi les conditions de l'obtention des pics, la mécanique quantique nous montre que seules les transitions vibrationnelles au cours desquelles il y variation du moment dipolaire de la molécule peuvent faire apparaître un pic d'absorption en IR.

II.4.6. Spectrophotométrie UV-Visible [126] :

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse et d'identification des espèces chimiques ainsi que la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon. Elle se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. L'absorption dans le domaine de l'UV-visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation. Au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure.

Chapitre III:
Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce dernier chapitre, qui constitue la pièce maîtresse de notre mémoire, sera consacrée au récit des résultats trouvés et leur discussion. Il sera subdivisé en trois principaux axes:

- ✧ Étant donné que le point fort de notre travail est la valorisation des ressources naturelles et l'application de substances biodégradables respectueuses de l'environnement, il est judicieux de commencer par une analyse de la composition des deux inhibiteurs, à savoir, la coquille de noix (*Juglans Regia L.*) et les feuilles de laurier (*Laurus Nobilis*) afin d'identifier l'espèce responsable de l'effet procuré. Pour se faire, plusieurs méthodes de dosage et de caractérisation ont été utilisées. La teneur en humidité, la teneur en matières sèches, le dosage des polyphénols totaux, le dosage des flavonoïdes et la détermination de l'activité antioxydante seront abordés. Les poudres issues des deux inhibiteurs seront analysées par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).
- ✧ Le second intérêt de notre étude est le choix de l'électrolyte (eau d'alimentation de la wilaya de Bejaia). Cette eau possède une dureté élevée qui la classe parmi les eaux très entartrantes. De plus, c'est une eau que nous consommons alors autant traiter le problème que rencontre notre région. Cela va de soit qu'avant de tester l'effet inhibiteur du phénomène d'entartrage causé par cette eau, il est important d'évaluer son pouvoir entartrant et d'estimer sa capacité à déposer rapidement des couches de carbonate de calcium. Pour cela, une méthode couramment utilisée dans ce genre d'études sera adoptée. Il s'agit de la méthode dite «d'entartrage accéléré» qui consiste à déposer électrochimiquement et d'une manière contrôlée du tartre sur une électrode de travail (or) en imposant un potentiel qui doit être bien choisit et qui est le potentiel de réduction de l'oxygène dissous. Plusieurs paramètres seront fixés dans cette partie. Nous citons, la vitesse de balayage du potentiel, la vitesse de rotation de l'électrode de travail et le potentiel qu'on doit imposer pour les essais chronoampérométriques. Pour mieux estimer le pouvoir entartrant de l'eau d'alimentation de la wilaya de Bejaia, des mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ainsi que des essais de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) seront effectuées. La cinétique de précipitation du tartre sera ainsi évalué en absence d'inhibiteur.

- ✧ Une fois les deux inhibiteurs analysés et le pouvoir entartrant de l'électrolyte déterminé, vient l'étape de l'application de ces plantes en tant que tartrifuges. Cet effet sera évalué par le biais de trois méthodes: la Chronoampérométrie (CA), la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) et les essais de la Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).

III.1. Détermination de la composition des plantes :

III.1.1. Teneur en humidité:

Les végétaux sont riches en eau et les plantes fraîches renferment 60 à 80 % d'eau. Pour assurer une bonne conservation, la teneur en eau doit être inférieure ou égale à 10 % [122]. Dans le cas des noix, les noix fraîches à coque doivent avoir un taux d'humidité naturelle d'au moins 20 % [123].

Nous avons utilisé la méthode pondérale pour déterminer la teneur en eau dans les poudres issues des coquilles de noix et de feuilles de laurier. La teneur en humidité de nos deux extraits sont respectivement 14% et 4,75% (Figure III.1).

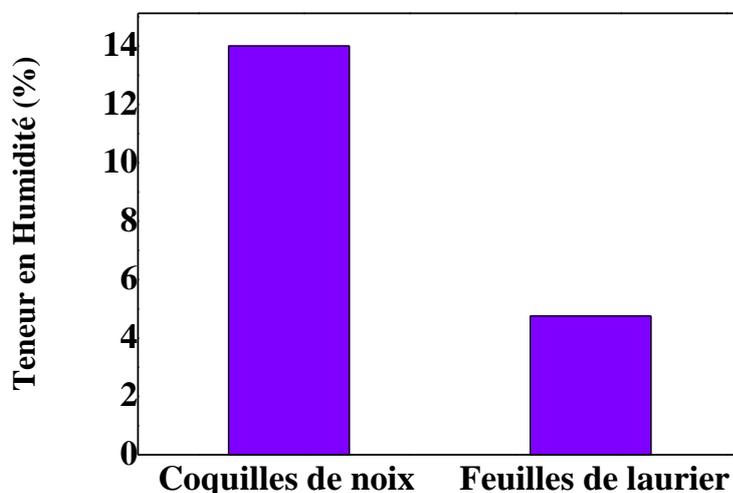


Figure III.1 : Teneur en humidité des coquilles de noix et de feuilles de laurier.

La faible teneur en humidité est le facteur le plus important pour la conservation des grains lors du stockage. Les grains, stockés avec le contenu d'humidité élevé, sont soumis à des pertes élevées causées par l'attaque des insectes et des champignons [124]. Elle favorise la respiration des grains et accentue en conséquence le dégagement de chaleur au sein des grains stockés [125].

III.1.2. Teneur en matières sèches :

La teneur en matières sèches de l'extrait de coquilles de noix et de feuilles de laurier sont respectivement 86% et 95,25%.

III.1.3. Dosage des polyphénols totaux:

La méthode de folin-ciocalteu a été employée pour déterminer la teneur des polyphénols totaux [126]. Le changement de couleur est le principal indicateur déterminé au spectrophotomètre à 765 nm provoqué par la réduction du réactif de folin-ciocalteu par des phénolates produits en présence du carbonate de sodium [127].

Une coloration bleue a été obtenue, après l'ajout du réactif de folin-ciocalteu et du carbonate de sodium, dont l'intensité varie en fonction de la concentration phénolique des extraits.

La figure III.2 montre la courbe d'étalonnage établit en utilisant l'acide gallique comme référence et les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par gramme de matière sèche (mg EAG/g MS). La courbe d'étalonnage est tracée avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.990$

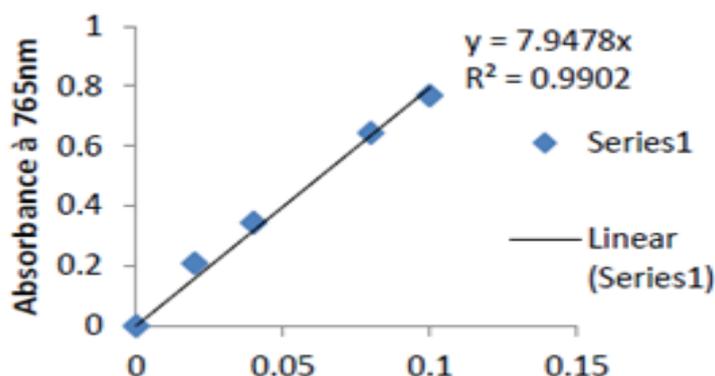


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

La quantité de polyphénols totaux calculée à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage ($Abs = 7,947[AG]$) permet d'aboutir à 5,352 mg EAG/g MS \pm 0,038 pour l'extrait de coquilles de noix et de 91,763 mg EAG/g MS \pm 0,524 pour les feuilles de laurier.

Abou Rayya et al. [128] et **Beyano et al.** [129] ont montrés que le fruit de noix contient une quantité de polyphénols pouvant aller de 2,499 à 50 mg EAG/ g MS. Les écorces de *Juglans regia* renferment une teneur de 31.27 \pm 5.24 mg EAG/g de MS d'après les travaux de **Rusu (2018)** [130]. Cette différence dans les teneurs peut être expliquée par la nature du solvant

utilisé, les conditions expérimentales, environnementales, climatiques ainsi que les conditions de stockage, la période de collecte, la maturité et les facteurs génétiques [131].

III.1.4. Dosage des flavonoïdes:

En présence du chlorure d'aluminium ($AlCl_3$), les flavonoïdes révèlent l'apparition de coloration jaune, qui est due à la formation d'un complexe entre le chlorure d'Aluminium et les atomes d'oxygènes présents sur les carbones des flavonoïdes [132].

La courbe d'étalonnage tracée pour déterminer la teneur en flavonoïdes est obtenue en prenant la Quercétine comme composé de référence. La courbe établie, présentée dans la figure III.3 a un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9981$. Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent de quercétine par gramme de matière sèche (mg QE/g MS).

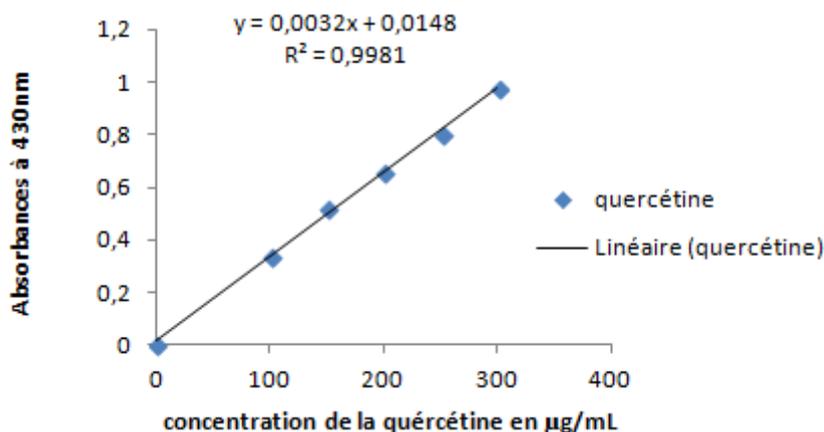


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de la quercétine.

La teneur en flavonoïdes calculée à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage ($Abs = 0,0032 [QE] + 0,0148$) est de 3,0791 mg QE/g MS \pm 0,0036 pour l'extrait de coquilles de noix et de 26,433 mg QE/g MS \pm 0,262 pour les feuilles de laurier.

Les flavonoïdes sont d'excellents antioxydants. Outre leur pouvoir antioxydant, se sont des antiulcéreux, antitumoraux, antispasmodiques, antisécreteurs et antidiarrhéique. Aussi, ce sont de parfaits anti-allergiques, anti-inflammatoires, hypotenseurs et protègent du cancer.

III.1.5. Activité antioxydante:

L'activité antioxydante est déterminée par neutralisation du radical 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH). Ce composé est largement utilisé pour évaluer la capacité des substances d'agir en tant que piègeurs de radical ou donateurs d'hydrogène [133]. Ce radical

est stable à température ambiante et accepte un électron ou un hydrogène pour devenir une molécule diamagnétique stable.

L'analyse des poudres montre une activité antioxydante de 77,037% pour les coquilles de noix et 84,768 % pour les feuilles de laurier. Ces importantes valeurs peuvent être à l'origine de l'effet que pourra procurer ces deux extraits.

III.1.6. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) :

Le résultat d'analyse des poudres de coquilles de noix et de feuilles de laurier par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformé de Fourier (FTIR) est représenté sur la figure III.4. Le spectre obtenu enregistre une multitude de pics, reflétant la complexité de la nature de la poudre. Nous citons les bandes les plus apparentes :

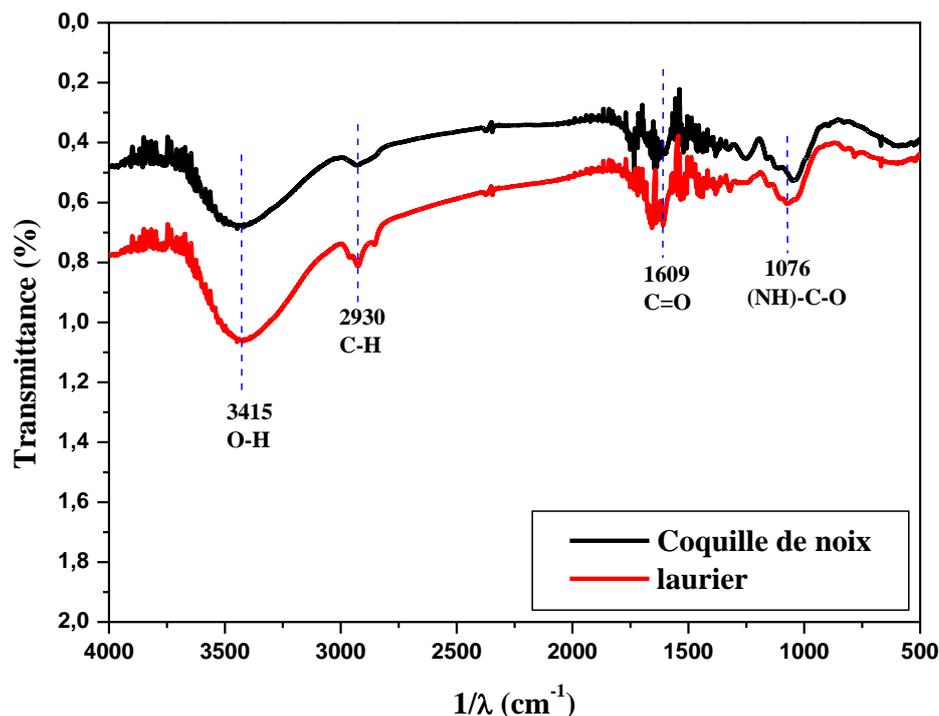


Figure III.4 : Spectre FTIR des poudres issues de coquilles de noix et de feuilles de laurier.

- Bande large et intense située à 3415 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H.
- La bande située vers 2930 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H.

- Les pics d'intensités moyennes et faibles entre 1700 et 1500 cm^{-1} , qui peuvent être attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=C.
- La bande située vers 1400 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation C-C.
- Les bandes situées entre 1000 et 1200 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation de la liaison C-O.

En se basant sur les résultats trouvés précédemment dans la littérature, le *Juglans Regia* L. est composé de métabolites primaires principalement des Glucides (le fructose, le glucose et le saccharose) [134], des acides aminés (L-proline, L-tyroline, L-arginine), des éléments minéraux (cuivre, zinc, phosphore) [135] et des acides organiques (acide malique, acide citrique, acide shikimique) [134]. Il contient aussi des métabolites secondaires tels que les tanins et les flavonoïdes et certains polyphénols [136-138].

Quant aux feuilles de laurier, celle-ci renferment plusieurs substances actives dont les huiles essentielles. Cette dernière représente 1 à 3% du poids sec et contient 30 à 70% de 1-8 cinéol (eucalyptol) ainsi que plusieurs composés terpéniques : linalol (8 à 16%), sabinène, géraniol, eugénol 3%, pinène et terpinène [139]. Entre autres, on retrouve dans les feuilles également des alcaloïdes aporphiniques, comme la cryptodorine ou l'actinodaphnine [140], des flavonoïdes polaires (dérivées glycosylées de quercétine, kaempferol et de catéchine) et apolaires (quatre dérivés acylés de kaempferol) et sesquiterpènes lactones. Les feuilles peuvent aussi contenir des tanins [140-141].

III.2. Étude du pouvoir entartrant de l'eau de Bejaïa :

II.2.1. Choix des paramètres électrochimiques:

Notre étude est basée sur l'entartrage accéléré induit électrochimiquement. Pour cette raison, il est nécessaire de bien fixer les paramètres électrochimiques régissant le système de mesure. Tout choix non judicieux et non fondu entraînera des processus sous-jacents qui peuvent donner des résultats parallèles.

III.2.1.1. Vitesse de balayage du potentiel :

Ce paramètre est déterminée par voltamétrie linéaire (VL). C'est une technique qui permet d'étudier la réponse électrochimique d'une électrode à différentes vitesses de balayage du potentiel. Pour se faire, un tracé des courbes $i=f(E)$ est effectué sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaïa différentes vitesses de balayage du potentiel (1, 2, 4 et 8 mV/s). La

gamme de potentiel balayée est entre -1,5 et 0 V/ECS qui nous servira à définir le comportement électrochimique du substrat dans ce milieu d'étude.

Nous allons discuter, dans cette partie, l'effet qu'exerce la vitesse de balayage sur le procédé électrochimique que subit l'électrode. Quant à l'allure des courbes et aux différentes étapes de réactions, elles seront développées ultérieurement. La figure III.5 montre des courbes quasiment superposées, ce qui signifie que la vitesse de balayage n'a pas d'effet notable sur le palier de réduction de l'oxygène dissous (partie plane des courbes). C'est ce palier qui nous intéresse car c'est sur celui-là que sera déduit le potentiel qui sera imposé pour les essais chronoampérométriques.

Pour pouvoir choisir la vitesse de balayage qui sera retenue pour les prochains essais, il faudra prendre en considération l'aspect réactionnel. Lorsqu'une électrode est soumise à un balayage du potentiel, la vitesse à laquelle le potentiel est appliqué à l'électrode change et peut avoir un impact sur les réactions électrochimiques qui se produisent à sa surface. Lorsque la vitesse de balayage est très élevée, cela signifie que le potentiel change rapidement, ce qui peut entraîner des effets cinétiques accélérés sur les réactions électrochimiques. Cela peut entraîner des limitations de transfert de charge, des réactions électrochimiques non terminées ou des réactions qui se produisent de manière incomplète. À des vitesses de balayage plus élevées, certaines réactions peuvent également se chevaucher ou être masquées par d'autres réactions, ce qui complique l'interprétation des données.

En revanche, lorsque la vitesse de balayage est très lente, les réactions électrochimiques ont suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre à chaque potentiel appliqué. Cela permet d'observer les réactions dans des conditions stationnaires, où toutes les réactions possibles peuvent se produire de manière complète et où les courbes enregistrées sont plus faciles à interpréter.

Au regard de toutes ces informations, la vitesse de balayage de 1 mV/s a été choisie. Cette vitesse est considérée comme relativement lente, ce qui permet de rester dans le domaine stationnaire. Une telle vitesse donne suffisamment de temps à toutes les réactions possibles de se produire de manière complète, et elle permet également de minimiser les effets cinétiques accélérés.

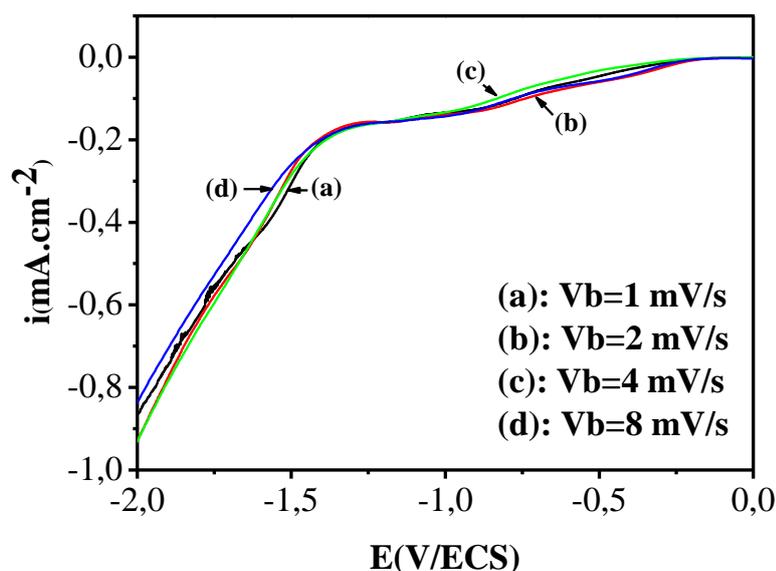


Figure III.5 : Courbes $I=f(E)$ enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de balayage du potentiel.

III.2.1.2. Vitesse de rotation de l'électrode :

Cette partie nous permettra à la fois de déterminer la valeur du potentiel d'oxygène dissous adéquat et indisponible pour les essais d'entartrage accéléré et aussi d'évaluer l'effet qu'exerce la vitesse de rotation de l'électrode de travail, en occurrence l'aspect hydrodynamique, sur la cinétique de formation du tartre. Pour cela, nous scindons cette partie en deux volets:

❖ Détermination du potentiel imposé:

Le potentiel imposé sera déterminé par le tracé des courbes intensité-potentiel enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia. Plusieurs vitesses de rotation de l'électrode de travail ont été choisies (0, 250, 500, 1000, 2000 tr/min) en utilisant une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV/s retenu précédemment (Figure III.5).

Trois comportements sont enregistrés sur les courbes obtenues. Une augmentation du courant est observée en appliquant une polarisation cathodique, suivie par une stabilisation formée par un palier qui s'étend de -0,8 -1,2 V/ECS et correspondant au palier de réduction de l'oxygène dissous, ensuite une croissance rapide du courant pour des valeurs plus poussées du potentiel. Il y a lieu de signaler que les paliers enregistrés dans une solution aérée disparaissent en présence de dégazage par barbotage continu d'azote, ce qui permet de les

attribuer sans équivoque aux réactions de réduction de l'oxygène dissous [22,18]. Cette réaction se fait selon un processus global de transfert électronique à quatre électrons suivant la réaction :



Cette réaction globale est en fait divisée en deux étapes mettant en jeu le transfert de deux électrons chacune :



Pour une polarisation cathodique importante, un dégagement d'hydrogène est observé due à la réduction de l'eau suivant la réaction ci-après :



Lorsque le potentiel appliqué est situé sur le palier de réduction de l'oxygène dissous, l'électrode produit des ions OH^- à l'interface (selon l'équation III.1) et provoque la transformation des ions hydrogencarbonates (HCO_3^-) présents dans l'électrolyte en ions carbonates (CO_3^{2-}). Cette réaction est décrite par l'équation suivante :



Les ions carbonates produits réagissent ensuite avec les ions calcium (Ca^{2+}) présents dans la solution pour former du carbonate de calcium (CaCO_3) :



Le carbonate de calcium est le composant principal du tartre, et sa formation est donc étroitement liée à l'entartrage accéléré.

Un potentiel de -1 V/ECS a été choisi pour la suite de notre travail car il est situé au centre du palier de réduction de l'oxygène dissous. Il faut savoir que toutes les valeurs du potentiel situées sur le palier permettront de former un dépôt de carbonate de calcium. Cependant, s'il est plus anodique, la vitesse de formation du tartre sera plus faible (transfert à 2 électrons) et s'il est plus cathodique, le dépôt formé peut être fragilisé par d'éventuels dégagement d'hydrogène. Une étude sur l'effet du potentiel imposé sur la cinétique de formation du carbonate de calcium sera faite ultérieurement par chronoampérométrie (Partie III.3.1.3).

Le choix du potentiel imposé (-1 V/ECS) est en parfait accord avec plusieurs travaux antérieurs effectués dans le domaine de l'entartrage accéléré [28,142,143].

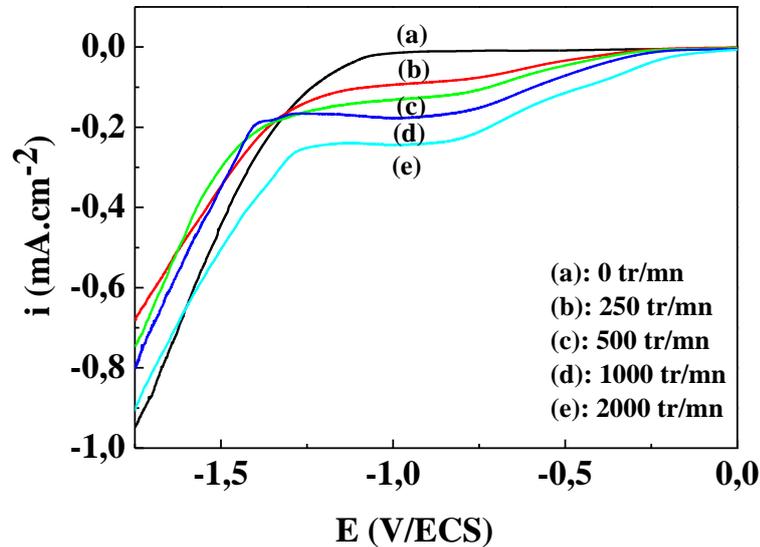


Figure III.6 : Courbes intensité-potentiel enregistrées sur l'électrode d'or à différentes vitesses de rotation de l'électrode.

❖ **Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail - Critère de LEVICH:**

L'étude des phénomènes de dépôt de carbonate de calcium, surtout ceux qui sont sous contrôle d'une cinétique de diffusion, est très sensible vis-à-vis de l'épaisseur de la couche diffusionnelle dépendant elle-même des conditions hydrodynamiques. Il convient dans ces cas là d'utiliser une électrode à disque tournant afin d'assurer une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode. Ces dispositifs assurent, en effet, un écoulement laminaire du fluide selon la vitesse de rotation avec une vitesse constante sur toute la surface du disque. L'épaisseur de la couche de diffusion ne varie sensiblement pas et le transport de matière peut être supposé uniforme. L'hydrodynamie conditionne la nature, la vitesse et l'adhérence du dépote formé vu que le pH interfacial est le moteur principal de l'entartrage électrochimique. Une vitesse de rotation élevée conduit à une faible épaisseur de la couche de diffusion. Dans ces conditions, il y a un apport important d'oxygène, ramenant à une intense production d'ions OH⁻ (élévation du pH interfacial) impliquant un enrichissement des ions carbonates, ce qui va favoriser la précipitation de CaCO₃.

Pour un potentiel correspondant à un palier de diffusion, le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de LEVICH :

$$I_{lim} = 0,62.n.F.S.D^{2/3}.\eta^{-1/6}.\omega^{1/2}.C = K. \omega^{1/2} \text{Eq. III.7}$$

Avec:

n: nombre d'électrons mis en jeu;

F: constante de Faraday (96500 C/mol);

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

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

ω : vitesse de rotation du disque tournant (l'électrode de travail) (rad/s);

η : viscosité cinématique de la solution (cm²/s);

C: concentration de l'espèce en solution (mol/cm³);

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

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $\omega^{1/2}$ a été tracé pour l'or plongé dans l'eau de Bejaia (figure III.7).

La courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire de la

$$\text{forme : } I = K \omega^{1/2} + A$$

Où A est une constante indépendante de la vitesse de rotation.

Nous pouvons attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau et le terme $K\omega^{1/2}$ à la réduction de l'oxygène. La valeur A est couramment appelée courant d'hydrogène.

Une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 500 tr/min sera choisie et appliquée pour les essais chronoampérométriques. Ce choix est dicté par le fait que cette vitesse permet d'assurer un flux suffisant d'espèces vers l'électrode.

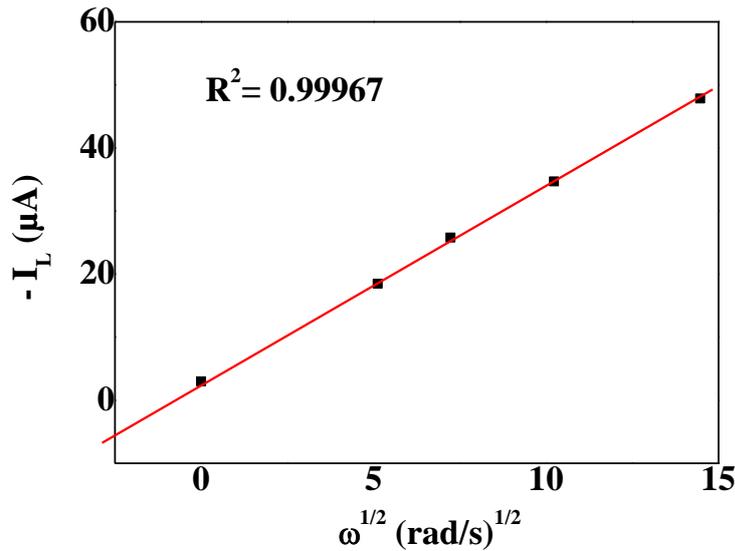


Figure III.7: Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $\omega^{1/2}$ sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.

III.2.2. Évaluation du pouvoir entartrant de l'eau de Bejaia:

Le pouvoir entartrant de l'eau de Bejaia sera déterminé par chronoampérométrie, par spectroscopie d'impédance électrochimique et par essais de précipitation contrôlée rapide. L'influence de la valeur du potentiel imposé sur la cinétique de formation du carbonate de calcium ainsi que celle du temps d'immersion seront abordés.

III.2.2.1. Par chronoampérométrie:

Afin d'évaluer le pouvoir entartrant de l'eau brute à une température ambiante (25°C), des tests électrochimiques d'entartrage accéléré à un potentiel imposé à -1V/ECS, ont été opérées sur l'eau brute de Bejaia.

La chronoampérométrie est une technique largement utilisée dans les études du phénomène d'entartrage. Elle consiste à suivre l'évolution du courant qui passe à travers l'électrode en fonction du temps. Le potentiel de polarisation de l'électrode correspond au palier de courant limite de diffusion de l'oxygène soit **-1 V/ECS** dans notre cas.

Lorsqu'on impose ce potentiel, on enregistre la réponse du courant en fonction de temps. Tel qu'il est expliqué auparavant, la production d'ions hydroxydes entraîne une élévation du pH local suivie par la précipitation de tartre selon la réaction suivante :



Le dépôt formé recouvre peu à peu la surface de l'électrode et isole progressivement le métal de la solution. Le courant de réduction de l'oxygène dissous se voit décroître jusqu'à aboutir à des valeurs négligeables appelées « courant résiduel » lorsque le dépôt devient compact.

La figure III.8 représente une courbe d'allure décroissante reflétant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le dépôt de tartre, suivie d'un palier bien visible dont les valeurs de densité de courant sont très faibles. C'est au cours de la première étape (décroissance) que se produit la germination et à ce stade les premiers cristaux de CaCO_3 apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution du courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue ce qui assure le passage de courant. Tant qu'on continue à polariser, le voisinage de l'électrode reste basique et la précipitation du tartre se poursuit jusqu'à ce que la surface soit totalement recouverte, ce qui conduit à des valeurs de courant quasiment nulles.

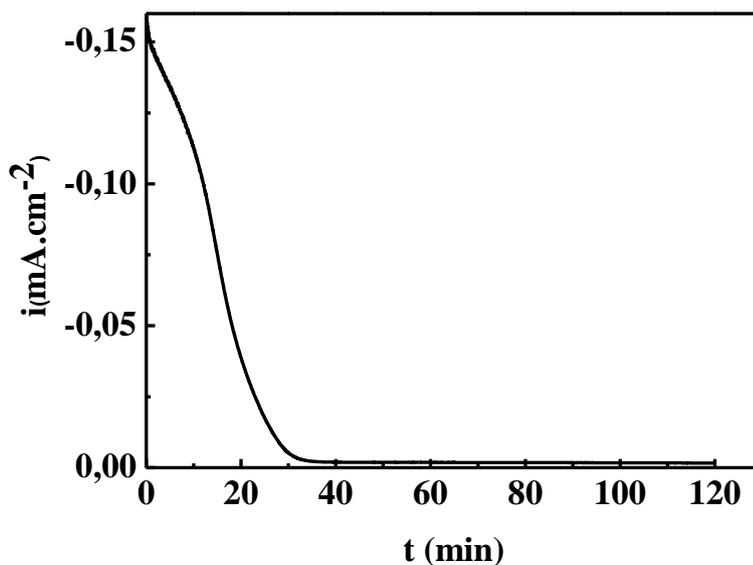


Figure III.8: Courbe chronoampérométrique enregistrée sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia.

On classe cette eau selon son indice d'entartrage.

Cependant, la valeur de cet indice dépend des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de traitement de l'électrode, potentiel imposé, température,...etc) [144].

Ce facteur n'a pas de signification absolue. Par contre ; il peut nous renseigner sur l'efficacité d'un traitement anti-tartre effectué dans les mêmes conditions ou bien de juger l'efficacité d'un appareil anti-dépôt.

Cholet et al. (1988) [145] donnent également une définition à l'indice d'entartrage ou encore appelé « indice d'efficacité » d'un traitement par la relation :

$$IE = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N)/2} * 100 \text{ Eq. III.9}$$

Les paramètres caractéristiques de cette eau sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Paramètres caractéristiques de la figure III.10 :

$i_0 (\mu A)$	$i_{res} (\mu A)$	$t_E (\text{min})$	$I_E (\text{min}^{-1})$
-31	-0,32	22	45

La valeur d'indice d'entartrage est de 45 min^{-1} , ce qui permet de classer l'eau de Bejaia parmi les eaux très entartrantes.

Les valeurs de temps d'entartrage et de la densité de courant résiduelle nous informent que le dépôt formé est compact et adhérent à la surface de l'électrode en or.

III.2.2.2. Par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Dans le but de caractériser le dépôt de tartre formé sur une électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia, nous avons tracé le diagramme d'impédance enregistré en circuit ouvert. Cette mesure a été obtenue en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de 10 mV. Le résultat est représenté sous forme d'un spectre de Nyquist pour des valeurs de fréquence comprises entre 100 KHz et 10 mHz (figure III.9).

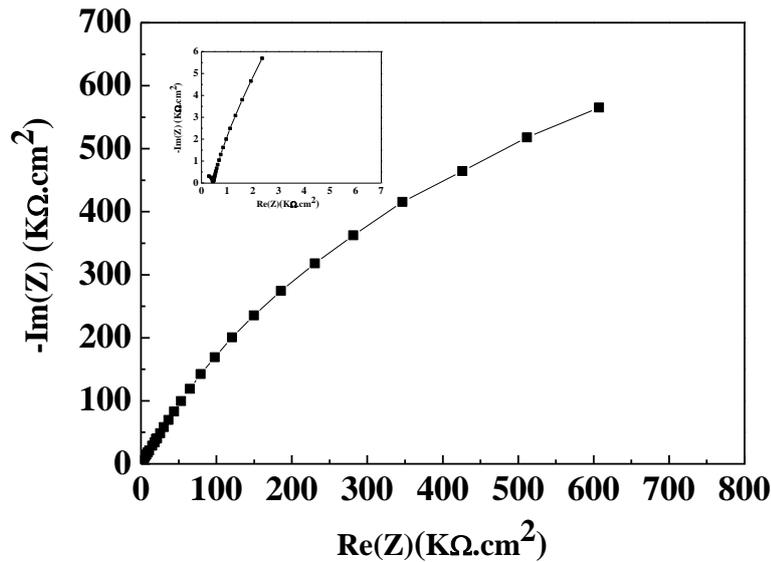


Figure III.9:Diagramme d'impédance électrochimique obtenue sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaïa.

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge et une boucle capacitive commence à apparaître clairement dont la limite à hautes fréquences permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e . Elle est égale dans notre cas à 290Ω . L'analyse de ce diagramme est complexe du fait de la présence de réaction parallèles, à savoir celle de la réduction de l'eau. Cependant, nous pouvons estimer grossièrement la résistance de transfert de charge qui dépassera une centaine de Kilo Ohms. Cette valeur élevée montre qu'un dépôt bloquant et résistant est formé sur la surface de l'électrode.

D'après **Gabrielli et al. (1997) [146]**, la formation de calcite (la variété allotropique la plus compacte et adhérente du carbonate de calcium) à la surface de l'électrode est la plus observée. Cette forme constitue une barrière efficace contre le transfert de masse et empêche le passage du courant résiduel en fin d'électrolyse [147], ce qui est confirmé par la faible valeur du courant résiduel obtenu par la courbe chronoampérométrie et par la valeur élevée de la résistance de transfert de charge obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique. Par conséquent, nous pouvons déduire que nos résultats électrochimiques corroborent parfaitement (CA et SIE) et montrent que l'eau de Bejaia, qui est de nature entartrante, provoque la formation de dépôts compacts et incrustants sur l'interface de l'électrode de travail.

III.2.2.3. Par essai de Précipitation Contrôlée rapide (PCR):

Hui et Ledion (2002) [148] ont développé la méthode de précipitation contrôlée rapide afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau. Cette technique est basée sur le dégazage du CO₂ pour amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30 de l'eau d'essai par une agitation modérée en utilisant un agitateur magnétique.

Les essais PCR sont basés sur la mesure du pH et de la résistivité (conductivité) pour suivre l'évolution des solutions testées et caractériser les étapes de germination et le point de précipitation. Donc, cette technique permet de suivre la cinétique du processus de germination-croissance du carbonate de calcium dans une eau déterminée.

Les résultats de l'essai PCR appliqué à l'eau de Bejaia sont représentés sur la figure III.10. Les grandeurs pH et résistivité sont révélatrices des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium et nous permettent de distinguer les différents domaines lors d'une expérience. L'exploitation graphique de ces courbes permet la détermination des paramètres d'entartrage tels que le temps, la vitesse et le pH de précipitation des eaux. Elle permet aussi d'identifier les différentes étapes de réaction et aide à la compréhension du mécanisme suivi.

Deux principaux domaines ont été identifiés : le domaine 1 correspondant à l'étape de germination et le domaine 2 correspondant à l'étape de précipitation. Dans le domaine 1, une stabilisation de la résistivité est observée.

La première étape est relative au dégazage de CO₂ dissous et à la nucléation rapide et massive, suivie d'une phase de croissance. Lors du dégazage du CO₂ dissous, l'équilibre des réactions bascule vers la gauche, de sorte que la concentration en OH⁻ augmente en même temps que les valeurs de pH.



Les ions CO₃²⁻ ainsi formés se verront liés aux ions Ca²⁺ pour former des germes puis des cristaux de carbonate de calcium donnant lieu à une précipitation en solution.

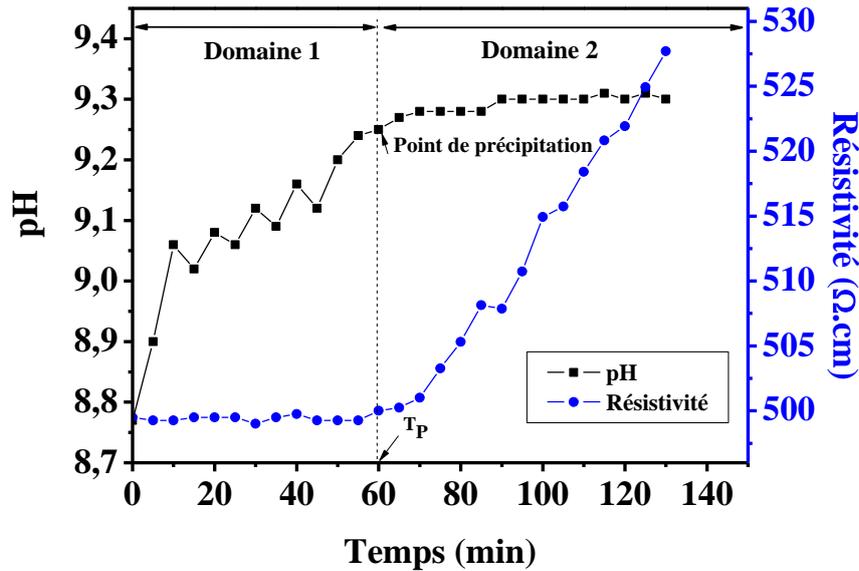


Figure III.10 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l’eau de Bejaia.

Dans la deuxième étape, la vitesse de dégazage de l'anhydride carbonique dissous est maintenu en équilibre dynamique avec celle de la précipitation de carbonate de calcium et les valeurs de pH restent stables.

L’intersection entre les domaines 1 et 2 correspond à la précipitation. Elle est définie par le maximum de la courbe pH-temps, mais surtout par un brusque changement de la pente de la courbe résistivité-temps. La durée pour atteindre ce point de précipitation est définie comme le temps de précipitation T_p^{PCR} . L’exploitation des courbes de pH et de résistivité en fonction du temps pour l’eau de Bejaia a permis de dégager les paramètres regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres caractéristiques de la figure III.12 :

$pH_{initial}$	$T_p^{PCR}(\text{min})$
8,77	60

Le maximum pour les courbes de (pH, temps) correspond au seuil de précipitation de l'eau considérée. Sur les courbes (résistivité, temps), la cinétique de précipitation est caractérisée par la différence de pente des courbes tandis que le seuil de précipitation peut être déterminé au niveau de la zone de changement de pente [149].

III.2.3. Influence du potentiel imposé:

Maintenant que l'allure des courbes chronoampérométriques ont été développés, nous pouvons aborder l'effet qu'exerce le potentiel imposé en utilisant la chronoampérométrie. Nous avons choisi quatre potentiels qui se trouvent sur le palier, pour mettre en évidence l'effet de la surtension cathodique sur la cinétique de l'entartrage (-0,8, -0,9, -1 et -1,1 V/ECS).

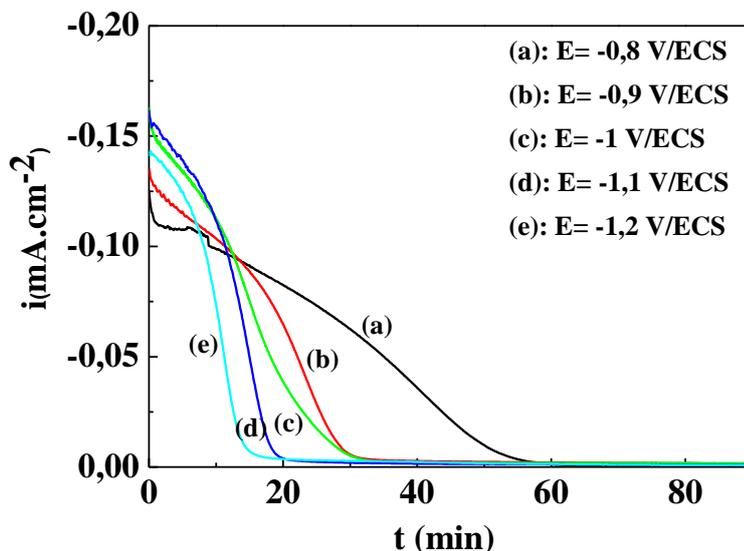


Figure III.11 : Évolution du courant en fonction du potentiel de dépôt.

La figure III.11 représente les courbes CA enregistrées pour différents potentiels. Le premier point observé est la variation du courant initial. Celui-ci augmente avec le potentiel cathodique. La quantité d'oxygène réduite devient plus importante et par conséquent le pH interfacial aussi. **Jaouhari (2000) [142]** pense que le potentiel agit beaucoup plus sur la cinétique, mais change peu l'épaisseur finale du tartre puisque le palier de stabilisation du courant en fin d'électrodéposition garde relativement la même valeur indépendamment du potentiel.

L'analyse des courbes de la figure III.11 permet de dégager des paramètres cinétiques pouvant nous renseigner sur l'effet de la variation du potentiel imposé. Les résultats sont regroupés sur le tableau III.3.

Tableau III.3: Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage en fonction de temps:

E (V/ESS)	I ₀ (μA/cm ²)	I _{res} (μA/cm ²)	t _E (min)	I _E (min ⁻¹)
-----------	--------------------------------------	--	----------------------	-------------------------------------

-0,8	-0,12	$-0,1 \times 10^{-4}$	53	19
-0,9	-0,13	$-1,5 \times 10^{-3}$	29	34
-1	-0,16	$-1,6 \times 10^{-3}$	22	45
-1,1	-0,16	$-0,8 \times 10^{-3}$	18	55
-1,2	-0,14	$-1,0 \times 10^{-3}$	15	66

Au regard des valeurs du temps d'entartrage et d'indice d'entartrage, il est clairement observé que plus le potentiel est cathodique, plus la précipitation est rapide. Pour le choix du potentiel à retenir, tout dépendra du but recherché. Dans notre cas, nous voulons tester, ultérieurement, l'effet inhibiteur de deux plantes donc il serait judicieux de choisir des conditions qui nous permettent d'observer cet effet d'une manière facile. Par conséquent, il vaut mieux ne pas choisir des potentiels plus anodiques qui nécessitent des temps de précipitation plus long et en même temps pas des potentiels très cathodiques où la déposition se fera brusquement, ce qui pourra peut être masquer l'effet du tartrifuge. Nous avons opté pour le juste milieu et nous nous sommes aussi inspirer des travaux de la littérature qui ont fixé le potentiel de réduction de l'oxygène dissous applicable pour les essais chronoampérométriques à -1 V/ECS.

II.2.4. Influence du temps d'immersion :

Le facteur du temps d'immersion a été abordé dans ce volet dans le but de connaître comment évolue le dépôt de tartre formé au cours du temps. Pour se faire, des courbes chronoampérométriques ont été tracés sur une électrode en or plongée dans l'eau de Bejaia à différents temps d'immersion (1, 2, 3, 4, 5 et 6h). Les résultats sont présentés sur la figure III.12.

Le premier point culminant observé est l'excellente reproductibilité dans l'allure des courbes. En effet, l'état de surface est un facteur déterminant dans les essais électrochimiques et il est très difficile de toujours l'avoir. Cela rend compte du soin particulier attribuer au travail afin d'avoir des résultats représentatifs et reproductibles.

Le second point est relatif à l'évolution des chronoampérogrammes obtenus en fonction du temps. L'augmentation du temps de polarisation donne naissance à des dépôts dont les valeurs de densité de courant résiduelles sont infiniment petites, donc très compacts et bloquants.

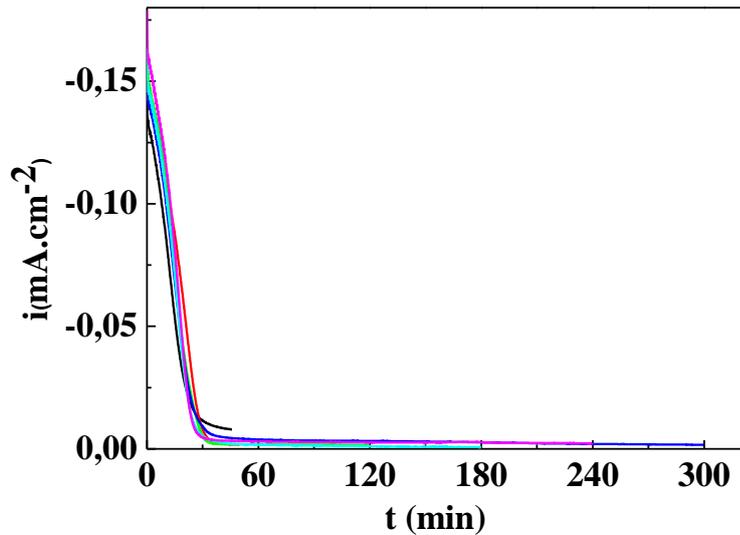


Figure III.12 : Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode d'or plongée dans l'eau de Bejaia à différents temps d'immersion.

Cependant, nous allons exploiter ces courbes pour déterminer l'épaisseur des dépôts formés au cours du temps. La relation entre la masse déposée et le courant est donnée par les lois de Faraday pour l'électrolyse : l'ensemble des transformations chimiques produites par un courant électrique est proportionnel à la charge totale passant à travers l'électrolyte et les masses des différents éléments libérés pendant l'électrolyse sont proportionnelles à leur poids atomique.

Expression de la masse de dépôt est:

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} = \rho \cdot S \cdot e \quad \text{Eq. III.14}$$

Où m est la masse du métal déposé (g), M est le masse molaire de CaCO_3 (100,08 g/mol), i l'intensité du courant (A), t le temps de dépôt (s), n le nombre d'électrons échangés ($n=2$), F la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), ρ la masse volumique (2,71 g.cm⁻³), s la surface de l'électrode (0,196 cm²), et e l'épaisseur de dépôt (cm). On peut alors exprimer Q , la charge totale (en Coulombs) en fonction de l'épaisseur e comme $Q = i \cdot t$:

$$Q = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot S \cdot e}{M} \quad \text{Eq. III.15}$$

Cette relation est très utile pour estimer, à partir de la surface du substrat, l'épaisseur e pour une quantité courant limite définie.

Après avoir traité les courbes représentant le courant en fonction du temps de dépôts, nous avons pu extraire les valeurs correspondants aux quantités d'électricité ($Q = i \cdot t$) mises en jeu pendant toute la durée de dépôt. Le tableau III.4 montre la détermination quantitative des différentes valeurs de Q permettent d'accéder aux valeurs de l'épaisseur formée.

Tableau III.4 : Évolution d'épaisseurs des films pour différents temps de dépôt.

Temps	$Q(C) \times 10^{-3}$	e (nm)
60	0,46	4,5
120	2,41	23,5
180	3,55	34,7
240	4,65	45,4
300	7,9	77,1

Les résultats de ce tableau peuvent également être donnés sous forme graphique. La figure III.15 illustre l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps. Nous observons que le dépôt de tartre s'empilent et se forme d'une manière intense au cours du temps, ce qui le classe parmi les phénomènes les plus dévastateurs surtout au niveau des industries.

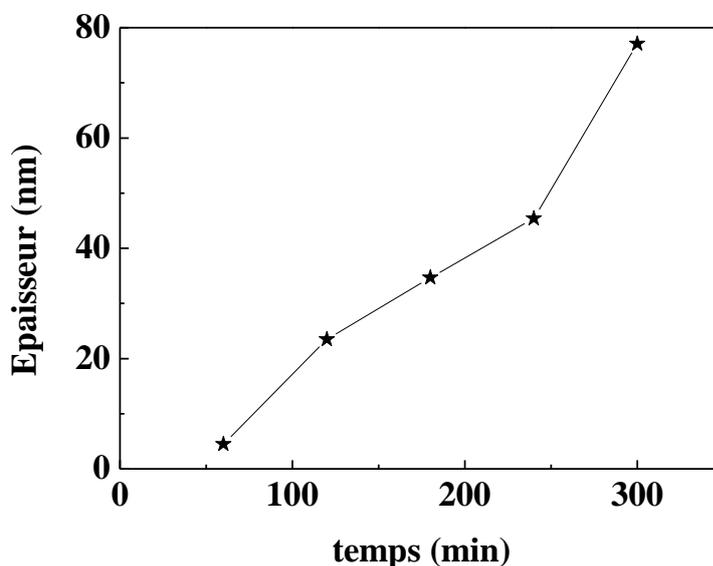


Figure III.13 : Évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt

III.3. Évaluation du pouvoir inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium par les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier :

III.3.1. Par chronoampérométrie :

Les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier ont été incorporés dans l'eau de Bejaia à différentes concentrations et leur effet a été évalué par le suivi des valeurs de densité de courant en fonction du temps en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (- 1 V/ES). Cette technique est directe et efficace et permet de donner d'une manière rapide des renseignements quant au pouvoir inhibiteur d'une substance.

Une large gamme de concentrations a été balayé et seules les résultats les plus prononcés sont représentés (Figure III.14 et III.15). La concentration optimale serait celle qui donnera des valeurs de courant les plus élevées.

Deux comportements sont enregistrés pour les deux extraits aqueux vis-à-vis de l'inhibition:

- ✧ Aux très faibles concentrations, les extraits permettent de retarder la précipitation du carbonate de calcium compte tenu des valeurs du temps d'entartrage qui se voient augmenter. Les dépôts formés en fin d'électrodéposition sont moins bloquants au regard des valeurs de densités de courant résiduelles qui sont plus élevées, comparant au dépôt sans inhibiteur (Tableau III.5).
- ✧ A partir d'une certaine concentration en inhibiteur (800 ppm pour l'extrait de coquilles de noix et 250 ppm pour l'extrait de feuilles de laurier), un autre mode d'action est observé. Malgré que les densités de courant i_0 sont très proches de celles en absence d'inhibiteur, ce qui signifie que les cristaux de calcite sont amorcés et que la germination a commencé mais rapidement le courant se stabilise et forme un palier qui s'étend jusqu'à la fin de la polarisation impliquant une inhibition parfaite de la croissance et de la précipitation du tartre. D'ailleurs, les valeurs de i_{res} le confirment clairement : elles sont 70 fois plus élevées en présence des concentrations optimales des deux extraits comparant à celles enregistrées en absence d'inhibiteur (Tableau III.5). L'hypothèse émise est que nos deux extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier n'empêchent pas la germination mais retardent significativement la croissance des cristaux, ce qui permet d'avoir des surfaces de substrat moins recouvertes.

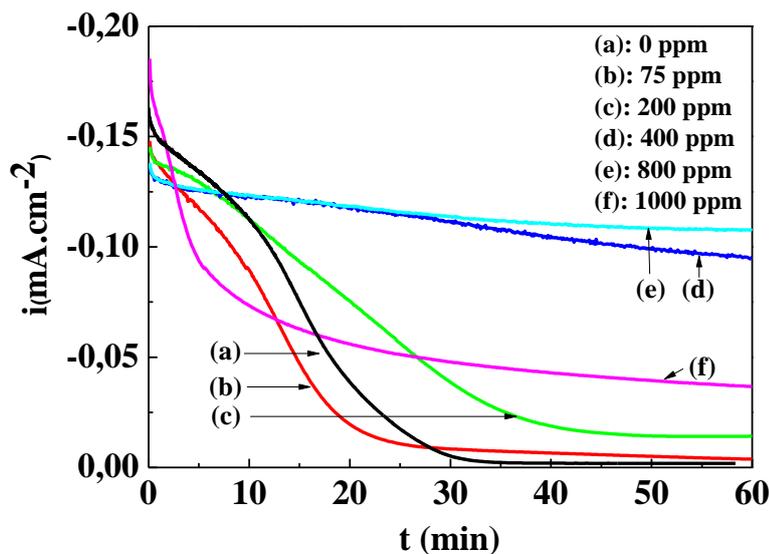


Figure III.14: Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en présence de différentes concentrations en extrait aqueux de coquilles de noix.

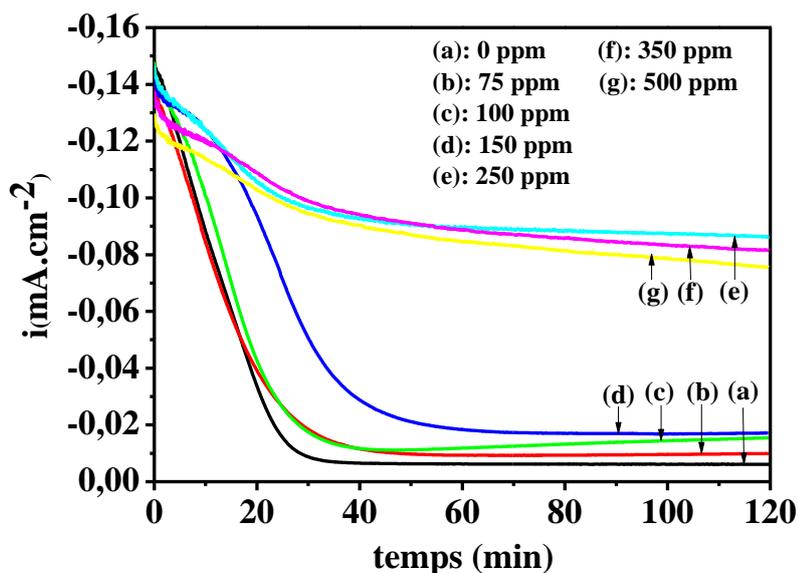


Figure III.15: Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en présence de différentes concentrations en extrait aqueux de feuilles de laurier.

Une autre particularité des deux extraits aqueux est qu'ils agissent par effet de seuil, en d'autres termes, leurs efficacité augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en extrait jusqu'à une teneur optimale puis diminue. Les concentrations efficaces sont de l'ordre de 800 ppm pour l'extrait aqueux de coquilles de noix et 250 ppm pour les feuilles de laurier.

Tableau III.5 : Paramètres caractéristiques des figures III.14 et III.15 :

	C_{inh} (ppm)	I_0 (μA)	I_{res} (μA)	T_E (min)	I_E (min^{-1})
A blanc	0	-32	-0,32	22	45
Coquilles de noix	75	-29	-0,74	20	50
	200	-28	-2,76	40	25
	400	-27	-18,69	∞	-
	800	-27	-21,11	∞	-
	1000	-36	-7,32	∞	-
Feuilles de laurier	75	-27	-2,03	22	45
	100	-29	-2,84	27	37
	150	-28	-3,41	40	25
	250	-29	-19,87	67	15
	350	-27	-15,9	110	9
	500	-25	-15	112	8,9

III.3.2.Par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

L'effet des extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier sur le processus d'inhibition de la formation du calcaire a été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'électrode soumise à une polarisation cathodique (-1V/ECS) pendant 150 minutes en présence de différentes concentrations en extraits a été caractérisée par SIE à circuit ouvert, dans les mêmes conditions que celles adoptées en absence d'inhibiteur (figures III.16 et III.17).

La représentation Nyquist enregistrée dans le cas des deux inhibiteurs est très révélatrice. La hauteur des boucles capacitives en hautes fréquences décroît significativement en présence des différentes concentrations en tartrifuge comparé au diagramme obtenu en leur absence. Cette décroissance est liée à la diminution de l'épaisseur de la couche de carbonate de calcium après incorporation de différentes concentrations en inhibiteur.

Réciproquement, la hauteur des boucles diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur de $C_{optimale}$ puis commence à augmenter, ce qui signifie que les extraits aqueux inhibent petit à petit la formation du carbonate de calcium et réussissent à empêcher les dépôts incrustants. La concentration optimale déduite par spectroscopie d'impédance électrochimique corrobore avec celle trouvée par

chronoampérométrie, c'est-à-dire 800 ppm pour l'extrait aqueux de coquilles de noix et 250 ppm pour les feuilles de laurier.

Une autre analyse qualitative des résultats des figures III.16 et III.17 est l'allure des diagrammes obtenues en présence des extraits. Une boucle capacitive en hautes fréquences liée au processus de transfert de charge de la solution vers l'électrode est suivie par une diffusion en basses fréquences.

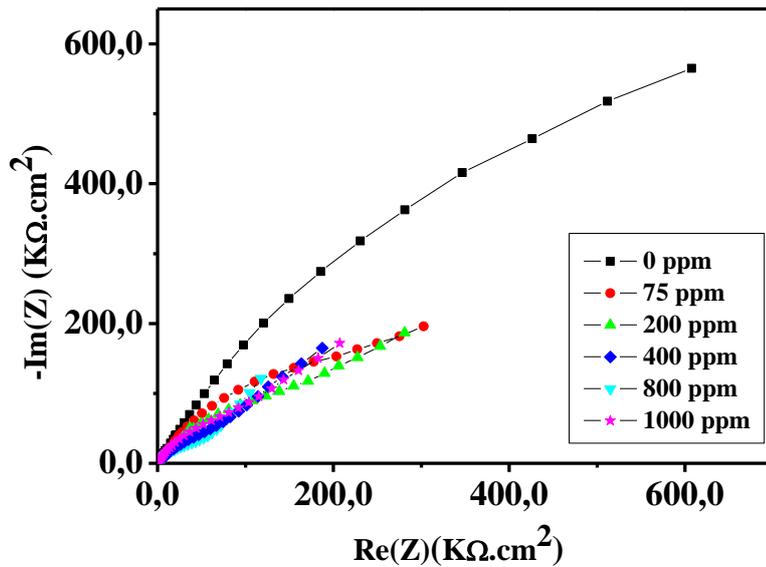


Figure III.16 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau traitée avec différentes concentrations de l'extrait de coquilles de noix.

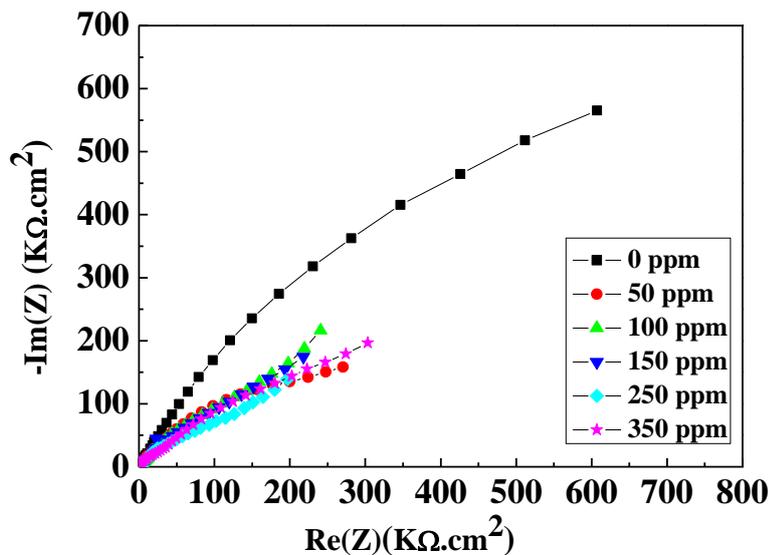


Figure III.17: Courbes d'impédancemétrie de l'eau traitée avec différentes concentrations de l'extrait de feuilles de laurier.

Pour faire une synthèse des résultats chronoampérométriques trouvés en présence des deux inhibiteurs et pour détecter le meilleur d'entre eux, nous avons superposé les courbes intensité-temps relatives aux concentrations efficaces de chaque extrait. Le tout est représenté sur la figure III.18.

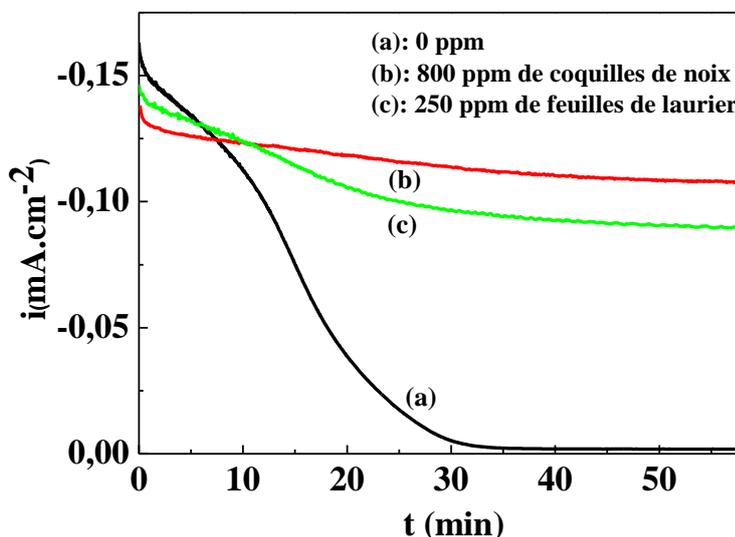


Figure III.18: Courbes chronoampérométriques de l'eau de Béjaia en absence et en présence de concentrations efficaces en extraits aqueux.

Les deux courbes enregistrées en présence des extraits de coquilles de noix et de feuilles de laurier sont très proches et elles donnent des valeurs de densité de courant résiduelles largement supérieures à celle en absence d'inhibiteur. Néanmoins, une efficacité meilleure est attribuée à l'extrait de coquille de noix (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Paramètres caractéristiques de la figure III.20:

	C_{inh} (ppm)	I_0 (μA)	I_{res} (μA)	T_E (min)	I_E (min^{-1})
A blanc	0	-32	-0,32	22	45
Noix	800	-27	-21,11	∞	-
Laurier	250	-29	-19,87	67	15

La comparaison a été faite aussi en superposant les diagrammes impédance obtenus dans les mêmes conditions. Le résultat est illustré sur la figure III.19. Le diamètre des deux boucles tracées en présence de 800 ppm en extrait de coquilles de noix et 250 ppm en feuilles de laurier est considérablement plus inférieur que celui en absence d'inhibiteur. Cependant, un effet légèrement prononcé est relatif à l'ajout de l'extrait aqueux de coquilles de noix.

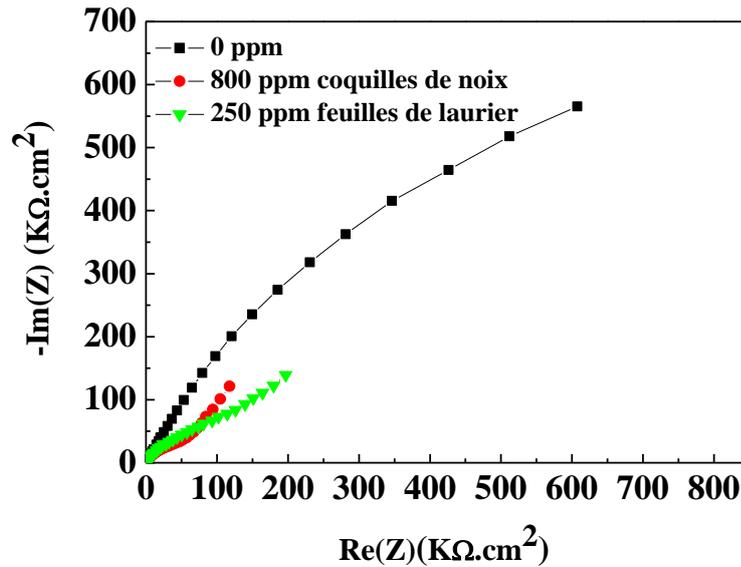


Figure III.19: Courbes de SIE de l'eau de Béjaia en absence et en présence de concentrations efficaces en extraits aqueux.

III.3.3.Par Précipitation Contrôlée Rapide (PCR):

Le processus de germination-croissance a été étudié en utilisant les essais de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) en présence des concentrations efficaces de chaque inhibiteur, c'est-à-dire 800 ppm pour l'extrait de coquilles de noix et 250 ppm pour les feuilles de laurier. Le pH ainsi que la résistivité ont été suivis en fonction du temps et les résultats correspondants sont présentés sur les figures III.20 et III.21.

Rappelons que la méthode PCR présente l'avantage de se rapprocher du phénomène d'entartrage naturel. Le dégazage du CO₂ entraîne l'augmentation du pH de la solution, et la transformation d'ions bicarbonates (HCO₃⁻) en ions carbonate (CO₃²⁻), ce qui favorise la formation de CaCO₃. Le suivi de l'évolution du pH et de la résistivité de l'eau en fonction du temps permet de distinguer les deux principaux domaines expliqués précédemment (*cf.* Figure III.12 du chapitre III). Le premier est relatif à l'étape de germination alors que le deuxième est attribué à la précipitation massive. L'intersection entre ces deux domaines correspond à la précipitation de CaCO₃.

Commençons par l'analyse des courbes de l'évolution du pH en fonction du temps en présence des concentrations efficaces des deux inhibiteurs. Les résultats montrent que le pH baisse considérablement après ajout de 800 ppm de coquilles de noix et 250 ppm de feuilles

de laurier (séparément). Il passe de 9,3 en absence d'inhibiteur aux environs de 9 pour la noix et pratiquement à 7,7 pour laurier. Les solutions deviennent alors moins entartrantes.

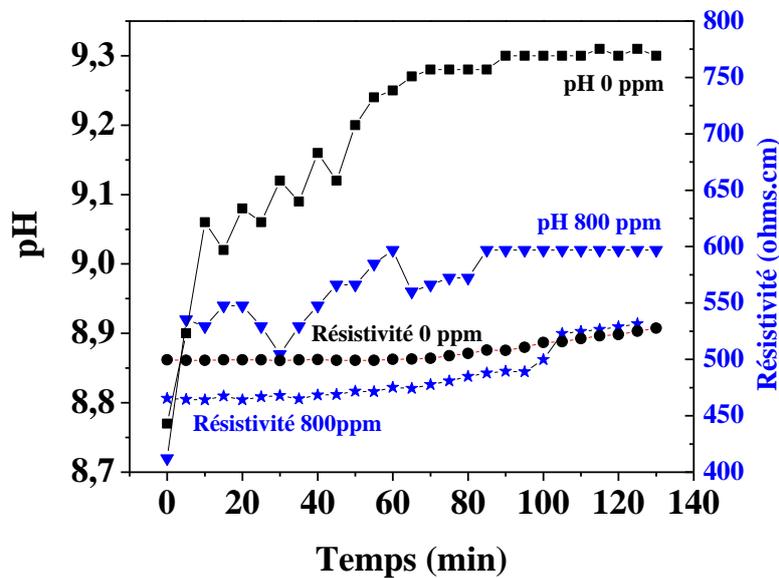


Figure III.20 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l'eau de Bejaia contenant 800 ppm en extrait aqueux de coquilles de noix.

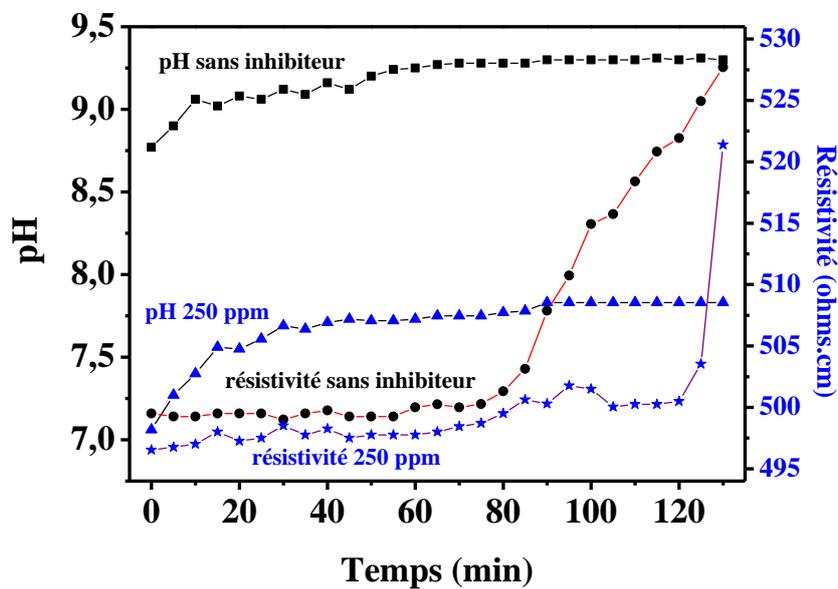


Figure III.21 : Courbe de pH et de résistivité en fonction du temps, pour l'eau de Bejaia contenant 250 ppm en extrait aqueux de feuilles de laurier.

Quant au facteur de la résistivité, les valeurs enregistrées pour les coquilles de noix et les feuilles de laurier sont plus faibles que celles obtenues pour l'électrolyte seule, ce qui signifie que la conductivité est plus importante (résistivité est inversement proportionnelle à la

conductivité). De plus, nous observons une rupture de la courbe de résistivité à 90 minutes pour la noix et à 120 minutes pour laurier correspondants au temps de précipitation. Ces valeurs sont plus élevées que celle en absence d'inhibiteur (60 minutes), ce qui nous permet de résumer que les coquilles de noix et les feuilles de laurier retardent considérablement la précipitation du carbonate de calcium.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le phénomène d'entartrage est un problème courant qui affecte les canalisations et les équipements utilisant de l'eau. Le tartre se forme principalement en raison des dépôts minéraux, tels que le carbonate de calcium, présents dans les eaux dures. Tel est le cas rencontré pour les eaux de la wilaya de Bejaia qui sont fortement minéralisées et contiennent des duretés très élevées.

Notre travail possède un double objectif: Évaluer le pouvoir entartrant de l'eau de la wilaya de Bejaia pour estimer son aptitude à précipiter des couches de carbonate de calcium et tester l'effet inhibiteur du phénomène d'entartrage d'extraits aqueux de coquilles de noix (*Juglans Regia L.*) et de feuilles de laurier (*Laurus Noblis L.*).

Pour se faire, nous avons tout d'abord estimé la composition des extraits de plantes testés en utilisant des méthodes de dosage (teneur en humidité et en matières sèches, dosage des polyphénols et des flavonoïdes et la mesure de l'activité antioxydante) et d'analyse de surface (spectroscopie Infrarouge IR et spectrophotométrie UV-Visible). Ensuite, des essais d'entartrage accéléré ont été menés en utilisant l'eau de Bejaïa comme électrolyte en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) à une électrode en or de surface 0,196 cm². Plusieurs paramètres électrochimiques ont été déterminés (vitesse de balayage, vitesse de rotation de l'électrode de travail, potentiel à imposer). Enfin, les deux extraits ont été testés vis-à-vis de l'inhibition du tartre en utilisant trois méthodes: la chronoampérométrie CA, la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE et les essais de précipitation contrôlée rapide PCR.

Les résultats obtenus sont résumés comme suit:

- ✧ Concernant le dosage des extraits, les résultats des analyses des propriétés physico-chimiques et de dosage des coquilles de noix et de feuilles de laurier montrent une teneur en humidité de 14 % pour la noix et 4,75% pour le laurier, ce qui donne en parallèle une teneur en matières sèches de 86% et 95,25% respectivement. L'activité antioxydante est estimée à $77,037 \pm 1,148$ pour les coquilles de noix et $84,768 \pm 0,350$ pour les feuilles de laurier.

La détermination de la composition des deux plantes est faite par différents dosages spectrophotométriques UV-Visible, d'où une teneur en polyphénols de 5,352 mg EAG/g ES $\pm 0,038$ pour l'extrait de coquilles de noix et 91,763 mg EAG/g ES $\pm 0,524$ pour

l'extrait de feuilles de laurier et une teneur en flavonoïdes de $3,0791 \text{ mg QE/g MS} \pm 0,0360$ et $26,433 \text{ mg QE/g MS} \pm 0,262$ respectivement.

L'analyse spectroscopique des poudres des deux substances rend compte de leur richesse en groupements phénoliques et carboxyliques attribuée à la présence de tout un assortiment de métabolites secondaires.

- ✧ L'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau de Bejaia a permis de fixer des paramètres électrochimique. Les résultats ont montré que la vitesse de balayage n'avait pas d'effet significatif sur les courbes de polarisation, ce qui nous a permis de choisir une valeur de 1 mV/s pour tracer les courbes intensité-potentiel qui assureraient des conditions stables. Une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode de travail permet le déplacement des espèces réactives vers cette électrode, ce qui accélère la réaction électrochimique. Pour les essais chronoampérométriques, une vitesse de rotation de 500 tr/min a été choisie et appliquée avec un potentiel de polarisation de l'électrode correspondant au palier de courant limite de diffusion de l'oxygène de -1 V/ECS . En utilisant différentes méthodes d'études (CA, SIE et PCR), la nature de l'eau de Bejaia s'est avérée très entartrante, ce qui provoque la formation de dépôts compacts et incrustants sur l'interface de l'électrode de travail.

- ✧ La dernière partie est dédiée à l'étude de l'évaluation du pouvoir inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium par les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier. L'ajout de différentes concentrations en extraits aqueux a permis d'inhiber la précipitation de tartre. La concentration optimale a été de 800 ppm pour l'extrait de coquilles de noix et 250 ppm pour l'extrait de feuilles de laurier. Ces deux inhibiteurs semblent agir par effet de seuil et l'hypothèse que nous pouvons émettre quant à leur mode d'action est que ces derniers n'ont pas d'influence sur l'étape de germination mais retarde plutôt l'étape de croissance des cristaux. Cette hypothèse est appuyée par les résultats complémentaires de chronoampérométrie (CA) et d'essai de précipitation contrôlée rapide (PCR).

L'entartrage est un phénomène cristallographique alors il serait indispensable de poursuivre cette étude en explorant l'état de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX et d'approfondir l'étude de la composition des extraits.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] FARTAS T., BOUTAOUTAOU D., ZEGGANE H. « Étude de l'évolution de l'entartrage dans les conduites de distribution d'eau de la vallée de l'oued R'hir » ; 1er Séminaire International sur la Ressource en eau au sahara : Evaluation, Économie et Protection, le 19 et 20 janvier (Ouargla), 2011.
- [2] ROSSET R., « Procédés antitartre, mythe ou réalité ». L'Actualité Chimique, p125-146,1992.
- [3] LIU D., « Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods »; No. FRNC-TH--8471. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris, 2011.
- [4] MCLAUGHIN M.C., ALANM A., ZISMAN S., « The Aqueous Cleaning Handbook, AI Technical Communications», United States, International Standard Book Number 0-9723478-1-X, Library of Congress Catalog Card Number: 20021106614, 2005.
- [5] AFIDAH A.R., ROCCAR E., STEINMET Z., KASSIM M.J., « Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods »; Corros. Sci.50, p1546-1550, 2008.
- [6] TABUC C., « Flore fongique de différents substrat et conditions optimales de production des mycotoxines ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse: p190, 2007.
- [7] BONHOMME M., « Étude botanique des trois espèces de noyer (JR, JC, JN) de leur composition chimique, de leur intérêt thérapeutique et de leur utilisation à l'officine» ; Thèse de doctorat. Université Toulouse 3, 2019.
- [8] CONSTANTIN F., « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement » ; Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, 2011.
- [9] LEDION J., LEROY P., LABBE J.P., DURAND G., LE DUIGOU A., « L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques Antitartre » ; Matériaux et Techniques, p139-144, Avril- Mai ,1980.
- [10] ADOUANE S., BERKOUKI F., « Étude cinétique et inhibition du phénomène d'entartrage en utilisant un inhibiteur chimique par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en Polypropylène (PP) » ; Mémoire de master, p13, Université de Bejaia, 2021.

- [11] DEKKOUCHE S., BECHAR B., « Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂ », Mémoire de master, université de Bejaia, 2020.
- [12] ELFIL H., « Étude des mécanismes, de la prévention, et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium » ; Rapport de synthèse des travaux de recherche, École National d'Ingénieur de Gabes ,2005.
- [13] KERAR A., « Étude électrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable » ; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1,2016.
- [14] HANAFI Y., « Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI » ; Mémoire de magister, Université de Boumerdès ,2005.
- [15] MEDFOUNI S., « Adoucissement des eaux géothermales de l'Oued R'Hir. Etude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca (OH)₂) » ; Mémoire de magister, Université de Ouargla, 2007.
- [16] ROQUES H., « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux » ; Technique et Documentation – Paris, 1990.
- [17] TIGHIDET H., « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : influence de différents paramètres sur la cinétique du dépôt de tartre » ; Mémoire de magister, université de Bejaia, 2004.
- [18] ZIDOUNE M., « Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques » ; Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1996.
- [19] TADIER S., « Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage » ; Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [20] BRECEVIC A.E., NILSE N., « Solubility of amorphous calcium carbonate »; Journal of Crystal Growth, vol. 98, p504-510, 1989.
- [21] PLUMMER L.N., BUSENBERG E., « The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂/H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O », Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 46, p 1011-1040, 1982.
- [22] TLILI M.M., « Étude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage »; Thèse de doctorat, Université de SFAX, Tunisie, 2002.
- [23] BEN AMOR M., ZGOLLI D, TLILI M.M., MANZELLA A.S; « Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation »; Desalination 166, p79-84 , 2004.

- [24] GHIZELLAOUI S., EUVRARD M., LEDION J., CHIBANI A ; « Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes»; *Desalination* 206, p185–197, 2007.
- [25] ELFIL H., ROQUES H., « Rôle de la microbalance à quartz dans l'étude de la germination du carbonate de calcium »; *Entropie* 231, Vol. 37, p28-37 , 2001.
- [26] WENJUN L., HUI F., LEDION J., XINGWU W., “Anti-scaling properties of zinc ion and copper ion in the recycling water”, *Ionics*, 15, p337–343, 2009.
- [27] DEGRÉMONT, « Mémento technique de l'eau ; Tome 1, 2ème édition. Technique et documentation, France, 1952.
- [28] BARCHICHE C.E., DESLOUIS C., GIL O., REFAIT P., TRIBOLLET B., « Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature »; *Electrochimica Acta*; 49, p2833-2839, 2004.
- [29] KORIBA B., « Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla-Touggourt : étude sur site » ; Mémoire de magister, université de Ouargla, 2007.
- [30] PARSONS S.A., MACADAM J.A., « Scaling On Heat Transfer Surfaces: Chemical Versus Non-chemical Control ». NACE, 2004.
- [31] DAUDON M., COHEN-SOLAL F., JUNGERS P., « Mécanismes de la lithogénèse et de la cristallurie ». *Biologie & Santé*, 1(1), p50-65, 2000.
- [32] HERRO H.M., « Deposit-Related Corrosion in Industrial Cooling Water Systems ». NACE: Huston, 1989.
- [33] HANHOUN M., MONTASTRUC L., AZZARO-PANTAL C., BISCANS B., FRECHE M., PIBOULEAU L., « Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach»; *Biochemical Engineering Journal*, 167 (1), p50-58, 2011.
- [34] ROSMANINHO R., MELO L.F., « Effect of proteins on calcium phosphate deposition in turbulent flow as a function of surface properties »; *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32(2): p375-386, 2007.
- [35] RAJA P.B., SETHURAMAN M.G., « Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media: a review». *Materials Letters*; 62, p113-116, 2008.
- [36] XYLA A.G., MIKROYANNIDIS J., KOUTSOUKOS P.G., « The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds »; *J. Colloid Interface Sci.*, p537–551, 1992.

- [37] HUI F., CARCIA-CAMACH P., ROSSET R., « Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents », *Analysis* 23, p58– 65, 1995.
- [38] MIKSI B.A., KHARSHA M.A., FURMAN A.Y., «Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw matériels »; *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Italy, 2005.
- [39] XIAOXIAN G., FENGXIAN Q., XIN Z., JING Q., YANG Z., DONGYA Y., QING G., XIAOURI G., « Preparation and application of polymers as inhibitors for calcium carbonate and calcium phosphate scales»; *International J. of Polymeric. Mat.*, 62, p323–329, 2013.
- [40] WANG H., ZHOU Y., YAO Q., BU Y., CHEN Y., SUN W., «Study of calcium scales inhibition performance in the presence of double hydrophilic copolymer»; *International J. of Polymeric. Mat*, 64, p205–213, 2014.
- [41] KETRANE R., LELEYTER L., BARAUD F., JEANNIN M., GIL O., SAIDANI B., « Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation »; *Desalination*, 262, p21–30, 2010.
- [42] GUTJAHR A., DABRINGHAUS H., LACMANN R., «Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates»; *Journal of Crystal Growth*, 158 , p310–315, 1996.
- [43] WAD N., YAMASHIT K., UMEGAKI T., « Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion »; *Journal of Crystal Growth*, 148 ,p297–304,1995.
- [44] ROSSET R., DOUVILLE S., BEN AMOR M., WALHA K., « Inhibition of scale formation by southern Tunisia geothermal waters field experiments », *Revue des Sciences de l'Eau*; p753–764, 1999.
- [45] BEN AMOR Y., BOUSSELMI L., TRIBOLLET B., TRIKI E., «Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior, *ElectrochimicaActa*»; 55, p 4820–4826, 2010.
- [46] DEVOS O., JAKAB S., GABRIELLI C., JOIRET S., TRIBOLLET B., PICART S., « Nucleation-growth process of scale electrodeposition: Influence of the magnesium ions»; *Journal of Crystal Growth*, 311, p 4334–4342, 2009.
- [47] GHEMMIT N., KRAUSS C., RIFFAULT B., KHIREDDINE H., GIL O., CHATEIGNER D., « Formation du tartre en eau de mer synthétique par la voie chimique du dégazage contrôlé - Étude de la précipitation homogène et hétérogène » ; 2007.

- [48] TLILI M. M., AMOR M. B., GABRIELLI C., JOIRET S., MAURIN G., ROUSSEAU P., « Study of electrochemical deposition of CaCO_3 by in situ raman spectroscopy: II. Influence of the solution composition»; *Journal of the Electrochemical Society*, 150, p485–493, 2003.
- [49] MEYER H. J., « The influence of impurities on the growth rate of calcite », *Journal of Crystal Growth*, 66, p639–646, 1984.
- [50] GHEZELLAOUI S., LEDION J., CHIBANI A., « Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré » ; *Desalination*, 166, p315–327, 2004.
- [51] MACADAM J., PARSONS A., « Calcium carbonate scale formation and control, *Environmental Science and Bio/Technology*»; 3, p159–169, 2004.
- [52] LISITSINA D., YANGB Q., HASSONA D., SEMIAT R., « Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions»; *Desalination*, 183, p289-300, 2005.
- [53] WEN-JUN L., HUI F., LEDION J., XING-WU W., «The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests»; *Ionics* 14, p449–454, 2008.
- [54] CHAUSSELIER M., POURMOHTASHAM E., GELUS D., PECOUL N., PERROT H., LEDION J., « State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling»; A review article, *Desalination*, 356, p 47-55, 2015.
- [55] HASSON D., SHEMER H., SHER A., « State of the Art of friendly “Green” scale control inhibitors: A review article », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 ,p7600–7607, 2011.
- [56] ABDEL-GABER A.M., ABD-EL-NABEY B.A., KHAMIS E., ABD-EL-KHALED D.E., «Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO_3 calcareous deposits»; *Desalination*, 230, p314–328, 2008.
- [57] ABDEL-GABER A.M., Abd-El-NABEY B.A., KHAMIS E., ABD-EL-KHALED D.E., « A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution »; *Desalination*, 278, p337–342, 2011.
- [58] ABDEL-GABER A.M., ABD-EL-NABEY B.A., KHAMIS E., ABD-EL-RAHMANN H., AGLAN H. LUDWICK A., « Green anti-scalant for cooling water systems », *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, p11930–11940, 2012.
- [59] ESCUDIER J.L., MOUTOYNET M., « Analyse des approches opératoire actuelles de la stabilisation tartrique des vins » ; *Revue des oenologues*, p 44–46, 2017.

- [60] BELARBI Z., GAMBY J., MAKHLOUFI L., SOTTA B., TRIBOLLET B., « Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea* »; *Journal of Crystal Growth*, 386, p208–214, 2014.
- [61] ZIANI B., HADDADI L., « Étude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium » ; Mémoire de master. Université de Béjaia, 2014.
- [62] ALOUACHE S., YAHIAOUI S., « Étude de l'effet inhibiteur de l'extrait du Grenadier (*Punica Granatum*) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium » ; Mémoire de master. Université de Bejaia, 2019.
- [63] : HANNAT Y. BENBELLIL H., « Evaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles de persil (*Petroselinum Crypsum*) vis-à-vis du phénomène d'entartrage » ; Mémoire de master, université de Béjaia, 2021.
- [64] ABDOUNE A., AMIR A., « Evaluation du pouvoir inhibiteur d'entartrage du Pissenlit (*Taraxacum Officinale*) dans l'eau de Bejaia » ; Mémoire de Master. Université de Bejaia, 2022.
- [65] ROSENGARTIN F, « The Book of Edible Nuts ». Walker and Company, New York, 1984.
- [66] Fruits ripening on the tree. Copyright Free Photos, www.flickr.com: CC-BY, 2020.
- [67] MACRAE R., ROBINSON R.K., and SADLER M.J., « Prasad RNB, Walnuts and pecans, in *Encyclopaedia of Food Science and Technology*, Vol VII, Ed by , Academic Press, London, p4828-4834, 1993.
- [68] USDA, Agricultural Statistics. United States Department of Agriculture, Washington, DC, 1998.
- [69] BONNER F.T., "Juglans nigra." USDA Forest Service, Rocky Mountain Research Station, Fire Sciences Laboratory, 2008.
- [70] SHIMOSAKA M., « The Complete Chloroplast Genome Sequence of the Japanese Walnut (*Juglans ailantifolia*) »; *Genes*, 8(4), p122, 2017
- [71] SPICHIGER R.E., SAVOLAINENI V., FEGEAT M., JEANMOND D., « Botanique: systématique des plantes à fleurs ». Presses polytechniques et universitaires romandes; 3ème Ed. Lausanne, 2004
- [72] The ripe walnut, emerging from the fruit. Copyright Jonson22, commons.wikimedia.org: CC0.2020.
- [73] CAPINERA J. L., FROEBA J.G., « Behavioral responses of *Schistocerca Americana*

(Orthoptera: Acrididae) to Azadiractin (Neem)-treated host plants ». *J Econ Entomol.*100(1), p117-122, 2007.

[74] ARSLAN M., AGLAR A., « Leaf and nut morphology of common walnut (*Juglans L.*) genotypes from Turkey ». *Scientia Horticulturae*, 219, p281-290, 2017.

[75] BELOUED A., « Plantes médicinales d'Algérie ». Office des publications universitaires. Alger, p124, 2005.

[76] DASTMALCHI K., DAMIEN H. J., KOSAR M., HILTUNEN R., GOREN A.C., « Chemical composition and in vitro antioxidant evaluation of a water-soluble Moldavian balm (*Dracocephalum moldavica L.*) extract ». *Food Science and Technology*, 40(2), p239-248, 2007.

[77] MUSHTAG S., SHAH M. A., ABDOULLAH S.M., MIR S.A., MIR M.M., HAMID R., « *Juglans regia* Linn: a review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology and toxicology ». *Arabian Journal of Chemistry*, 7(5), p749-761, 2014.

[78] JAHANBAN-ESSFAHLAN A., MODAEINAMA S., ABASI M., « Anticancer activity of *Juglans regia* and its bioactive constituents: a review ». *Journal of Cellular Physiology*, 234(10), p16984-16998, 2019.

[79] BONEV I., « Note technique sur la noyer, production des plants greffés et création des noyeraies ». Bibliothèque forestière, Alger, 1973.

[80] National Nuts, Macadamia nuts, raw- Food data central- USDA, 2019

[81] Nutrient Data Laboratory, Beltsville Human Nutrition Research Center, ARS, USDA, 2015

[82] Raw cashew nuts, Food data central USDA, 2004.

[83] Rubin DB., «Composition of Foods Raw, Processed, Prepared». Multiple imputation for nonresponse surveys. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons. 1987.

[84] Advancing California almonds through innovation.

[85] : Les dossiers de Binette & Jardin > Fruits et légumes du potager > Cueillettes champs et forêts , La noix : récolte, conservation et utilisation des noix

[86] Société Nationale d'Horticulture de France et de l'Association des Journalistes du Jardin et de l'Horticulture, 2021

[87] Serious Eats. How to Make Classic Pesto Sauce: The Easiest, Simplest Method.

[88] PURNOMO H., «Sugar components of coconut sugar in Indonesia»; *ASEAN Food Journal*;7: 200-201 1992

[89] KIM M., Shin HK ., «The water-soluble extract of chicory reduces glucose uptake from the perfused jejunum in rats»; *J. Nutr.* ,126, p2236-2242, 1996.

- [90] TALEB-TOUDERT K., « Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie, évaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *callosobruchusmaculatus* »; Thèse de doctorat, Université de TiziOuzou, 2015.
- [91] BELOUED A., « Laurier ; Description ; Habitat ; Composition chimique. Dans plantes médicinales d'Algérie » ; p124, 2009.
- [92] DOMINIQUE B., « Aromathérapie : 100 huiles essentielles, Dunod » ; Paris, p921-294, 2017.
- [93] OUIBRAHIM A., « Evaluation de l'effet antimicrobien et antioxydant de trois plantes aromatiques (*Laurus nobilis* L., *Ocimum basilicum* L. et *Rosmarinus officinalis* L.) de l'Est Algérien » ; Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2015.
- [94] GAMISANS J., MELLAH M.E., BOUGHEDIRI L., « Flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales » ; Livre, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique. Paris, 1963.
- [95] LEFIEF-DEL A., « Les herbes aromatiques c'est malin », Edition, quotidien malin ,2013.
- [96] Encyclopedie bordas nature, Time: 7; p211, 1999.
- [97] OULDYEROU K., MEDDAH B., TIRTOUIL A., « Etude de l'effet d'huile essentielle de laurier noble de l'Ouest algérien sur salmonella spp. In vitro et in vivo » ;European Scientific Journal. 11:33, p311-318, 2015.
- [98] BELOUED A., « Plantes médicinales d'Algérie. Alger »; Office des publications universitaires, 2003.
- [99] BRUNETON J., « Plantes toxiques, végétaux dangereux pour l'homme et les animaux » ; 3ème édition, TEC&DOC. p381-382, Paris, France, 2002.
- [100] AHMED M.G., DHEDAN S.K., « Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons ». *Fluide Phase Equilibrai*. 317, p9-14, 2012.
- [101] Doymaz İ., « Convective air drying characteristics of thin layer carrots ». *Journal of Food Engineering*, 61(3), p359-364, 2004.
- [102] A.O.A.C, Official Methods of Analysis, 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, AOAC, Arlington, VA, 1990.
- [103] KNEZEVIC S.V., BLAZKOVIC B., STEFAN M.B., ALEGRO A., KOSZEG T, PETRIK J., « Antioxidant activities and polyphenolic contents of three selected *Micromeria* species from Croatia ». *Molecules*, 16(2), p14454-14470, 2011.
- [104] AFONSO C.A.M., CANDEIAS N.R., SIMAO D.P., TRINDADE A.F., COELHO J.A.S., TAN B., FRANZEN R., « Comprehensive organic chemistry experiments for the

- laboratory classroom ». Cambridge, United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2016.
- [105] PRAKASH A., « Antioxidant activity ». Medallion laboratories analytical progress, 19(2), p1-6, 2001.
- [106] POPOVICI C., SAYKOVA I., TYLKOWSKI B., « Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH ». Revue de génie industriel, 4, p25-39, 2009.
- [107] SANCHEZ-MORENO C., « Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems»; Inter. J. Food Sci. and Technol. 8: p121-137, 2002.
- [108] BAHORUN T., « Substances naturelles actives : la flore mauricienne, une source d'approvisionnement potentielle ». Food and agricultural resarch council, Réduit, Mauritus. p83-94 ,1997.
- [109] MARTIN S., ANDRIANTSITOHAINA R., « Mécanismes de la protection cardiaque et vasculaire des polyphénols au niveau de l'endothélium ». Annales de cardiologie et d'angéiologie. 51: p304-315,2002.
- [110] VUORELA S., « Analysis, isolation, and bioactivities of rapeseed phenolics ». Helsinki, 2005.
- [111] BOIZOT N., CHARPENTIER J. P., « Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier » Article ; p79- 82, 2006.
- [112] RIBÉREAU-GAYON P., « Les composés phénoliques des végétaux » ; Ed. Dunod. Paris, p173-201, 1968.
- [113] BAHORUN T., GRESSIER B., TROTIN F., BRUNETE C., DINE T., VASSEUR J., GAZIN J.C., PINKAS M., LUYCKY M., GAZIN M., « Oxygen species scavenging activity of phenolic extracts from hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparations »; Arzneimittel-Forschung, 46: p1086-1089, 1996.
- [114] KERDOUD D., « Préparation par électrochimie et CVD ultrasonore de couches de TiO₂ en vue de la dépollution de l'eau, étude cristallographique et électrochimique », Mémoire de magister, Université de Constantine,2005.
- [115] KAMECHE M., « Mise en oeuvre de la chronoampérométrie et de la voltamétrie cyclique pour la conception d'une pile à combustible microbienne » ; mémoire de magister. Université d'Oran, 2016.
- [116] ROSSET R., SOK P., POINDESSOUS G., BEN AMOR M., WAHLA K. « Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie ». Electrochemistry and photochemistry, p751-759,1998.
- [117] LEDION J., « Obtention et étude de dépôts minéraux protecteurs formés par voie

électrolytique sur des surfaces métallique », Thèse de doctorat, université Paris IV, 1977.

[118] LÉDION J., LEROY P., LABBE J.P., « Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré ». T.S.M. L'eau, p 323-328, 1985.

[119] ATAMANEENKO I., A. KRYORUCHKO A., YURLOVA L., «Study of the scaling process on membranes»; Desalination 167, p327-334, 2004.

[120] MOUHOU O., « Synthèse et caractérisation des nano-cristaux de semiconducteur d'Ag₂S », p27-28 ". Mémoire master, Université de Bejaia ,2016.

[121] BETTAHAR R., « Extraction des huiles essentielles Analyse par FTIR et UVVisible » ; Mémoire de master. Université de Mostaganem, 2015.

[122] PARIS R., MOYSE M., « Précis de matière médicale », Edit. Masson. Paris p412, 1965.

[123] Normes et prescriptions pour les noix et les produits de noix pour la consommation fraîche, schweizerobstverband , fruit-union suisse. Associazionesvizzerafrutta,2019.

[124] MULTONI J.L., « Conservation et stockage des grains et graines et produits dérivés : Céréales, oléagineux, aliments pour animaux ». Lavoisier Technique et Documentation, Paris Apria, p576, 1982.

[125] CRUZ J.F., TROUDE F., GRIFFON D.,HEBERT J.P., « Conservation des grains en régions chaudes ». 2e édition Ministère de la coopération et du développement , Paris, France, p545, 1988.

[126] SINGLETON V.L., ROSSI J.A., « Colorimetry of total phenolic aurthphosphomolibdic phsphotungstic acide reagent » .Am .J. Enol. viticul., 16°, p144-158, 1965.

[127] HASBAY ADIL I ., CETIN H.I., YENER M.E, BAYMDIRH A., « Subcritical (carbodioxyde+ethanol) extraction of polyphenols from apple and peachpomacesY. And determination of the antioxidant activities of the extracts ». J. of Supercal fluids , 43, p55-57, 2022.

[128] ABOU RAYYA M.S., NABILA E.K., EMAN A., IBRAHIM., RASHA G., SALIM., THANAA SH., MAHMOUD M., « Fruit Physical, Chemical and Molecular Identification of three walnuts (Juglans Regia L.) Genotypes Grounin Egypt »; Egyptian journal of chemistry. Egypt. J. Chem. Vol 65, N°2, p651-658, 2022.

[129] BEYANO O., GOZLEKCL S., GUANDOGDU M., ERCISLI S., « Physico-chemical andantioxydant characteristics in fruits pf walnut (Juglans regia L.) genotypes from Inner Anatolia. Not Bot Horti Agrobo, 44 (2), p586-592, 2016.

[130] RUSU M.E., GHELDIU A.M., MOCAN A., MOCAN A., MOLDOVAN C., POPA D.S., TOMUTAI ., VLASE L., « Process optimization for improved phenolic

compound recovery from walnut (*Juglans regia* L.) septum: Phytochemical profile and biological activities»; *Journal de molécules*, 9, p2554–2575, 2018.

[131] FALLEH H., KSOURI R., CHAIB K., KARRAY-BOURAOUI N., TRABELSI N., BOULAABA M., ABDELLY C., « Phenolic composition of *Cynaracardunculus* organs, and their biological activities », *Comptes rendu biologiques*, 33 (5), p372-379, 2008.

[132] ZEGHAD N., « Étude du contenu phénolique de deux plantes médicinales d'intérêts économique (*Thymus vrillages*, *Rasmarinus officinales*) et évaluation de leur activité antibactérienne ». Mémoire de magister. Universités de Constantine, 2009.

[133] Genova G., Iacopriné P., Baldi M., Ranieri A., Sroché P., Sebastiani L., « Temperature and storage effects on antioxidant activity of juice from red and white grapes ». *International journal of food science and technology*. 47, p13-23, 2012.

[134] SANTOSA A., BARROSA I., CALHELHAA R.C., DUENASB M., CARVALLHOA., SANTOS-BUELGAB C., FERREIRAA I., « Leaves and decoction of *Juglans regia* L. : different performances regarding bioactive compounds and in vitro antioxidant and antitumor effects ». *Industrial crops products*; 51, p430-436, 1978.

[135] KALE A.A., SHAH S., GGAIKWAD S.A., MUNDH E., DESHPANDE NR., SALVEKAR J.P., « Éléments from stem bark of orchard tree-*Juglans regia* », *International journal of chemtech research*, 2, p548-550, 2010.

[136] BLUMENTHAL M., « Herbal Medicine Expanded Commission E ». Monographs. 1st ed. American Botanical Council, p401, 2000.

[137] AMARAL J.S., SEABRA R.M., ANDRADE P.B., VALENTAO P., PEREIRA J.A., FERRERES F., « Phenolic profile in the quality control of walnut (*Juglans regia* L.) leaves ». *Food chemistry*, 88, p373-379, 2004.

[138] LIU Y.M., XU Y.P., GAO J.M., YANG X.P., LIU Y.S., « Analysis of volatile components from leaves of *Juglans regia* by GC/MS ». *Acta Botanica Boreali-occidentalia Sinica*, 24, p1100-1102, 2007.

[139] BRUNETON J., « Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales ». 2^e Edition, Université de Paris Sud, p389-617, 1993.

[140] KIVCAK B., MERT T., « Preliminary evaluation of cytotoxic properties of *Laurus nobilis* L. leaf extracts ». *Fitoterapia*. 73, p242-243, 2002.

[141] FIORINI C., DAVID B., FOURASTE I., VERCAUTEREN J., « Acylated kaempferol glycosides from *Laurus nobilis* leaves ». *Phytochemistry*. 47, p821-824, 1998.

[142] JAOUHARI R., « Étude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux ». Thèse de doctorat. Université de Rabat, Maroc. 2000.

- [143] TIGHIDET H., « Étude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation croissance de la calcite ». Thèse de doctorat. Université de Paris VI, France et Université de Bejaia, Algérie, 2012.
- [144] LABIOD K., « Étude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition ». Mémoire de magister. Université de Constantine, 2010.
- [145] CHOLET J. L., LEDION J., « Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique », TSM L'eau, Septembre, p435 – 442, 1988.
- [146] GABRIELLI C., KEDDAM M., KHALIL A., MAURIN G., PERROT H., ROSSET R., ZIDOUNE M., « Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling ». Journal of Electrochemical Society, 145, p2386–2396, 1998.
- [147] DIRANY A., DROGUI P., EL KHAKANI M.A. « Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems ». Environmental Chemistry Letters, 14, p507–514, 2016.
- [148] HUI F., LEDION J., « Evaluation methods for the scaling power of water », European Journal of water quality, 33, p41–52, 2002.
- [149] LEDION J., MEBROUK S., SEZNEC C., JULLIEN H., « Modification du pouvoir entartrant de l'eau par chauffage micro-ondes ». Journal Européen d'Hydrologie, tome 30, fasc 1, p13-34, 1999.

Annexes

Zone : Sétif
Unité : Bejaia

Laboratoire de Contrôle de la Qualité des Eaux



BULLETIN D'ANALYSES

Code de l'échantillon : 1569/23
Nature de l'échantillon : Eau TRAITÉE
Lieu de prélèvement : Réservoir EGZIB
Commune: Bejaia

(4 chemins)

Date de prélèvement: 10/04/2023
Prélèvement effectué par : Labo ADE
Date d'analyse : 10/04/2023
Analyse effectuée par: Labo ADE

Paramètres Organoleptiques	Unité	Résultat	N.A (E.T)	Minéralisation Globale	Unité	Résultat	N.A (E.T)
Couleur	mg/l platine	/	15	+ Calcium (Ca ⁺⁺)	mg/l	112	200
Odeur à 25 °C	Taux dilution	/	04	+ Magnésium (Mg ⁺⁺)	mg/l	48	--
Saveur à 25 °C	Taux dilution	/	04	Δ Dureté totale (TH)	mg/l CaCO ₃	480	500
Chlore résiduel libre	mg/l	0,6	>0,1	+ Sodium (Na ⁺)	mg/l	159,5	200
Paramètres Physico-Chimiques	Unité	Résultat	N.A (E.T)	- Potassium (K ⁺)	mg/l	7,6	12
Concentration en ions hydrogène	o pH	7,95	≥ 6,5 et ≤ 9	- Chlorures (Cl ⁻)	mg/l	259	500
Conductivité à 25°C	μS/cm	179,4	2800	- Sulfates (SO ₄ ²⁻)	mg/l	360	400
Température	o °C	20,5	25	- Nitrates (NO ₃ ⁻)	mg/l	2,22	50
Turbidité	NTU	0,578	5	- Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	mg/l	146,4	--
Oxygène dissous	o mg/l	/	--	Titre Alcalimétrique Complet (TAC)	mg/l CaCO ₃	120	--
TDS	o mg/l	892	--				
Résidu sec à 105°C	mg/l	/	--				
Paramètres de pollution	Unité	Résultat	N.A (E.T)	Paramètres Indésirables	Unité	Résultat	N.A (E.T)
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/l	0,009	0,5	Fer (Fe ⁺⁺)	mg/l	/	0,3
Nitrites (NO ₂ ⁻)	mg/l	0,002	0,2	Manganese	mg/l	/	0,05
Phosphore (P)	mg/l	/	5	Aluminium	mg/l	0,11	0,2
Oxydabilité	mg/l	/	5			/	
Paramètres Bactériologiques	Unité	Résultat	N.A (E.T)	Paramètres ioniques	Unité	Résultat	N.A (E.T)
Coliformes totaux	/	00	00	Fluorures (F ⁻)	mg/l	/	1,5
Escherichia Coli	n/100ml	00	00	Cyanures (CN ⁻)	μg/l	/	70
Entérocoques	n/100ml	00	00	Bromures (Br ⁻)	mg/l	/	--
Bactéries sulfite-réductrices	n/20ml	00	00	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	mg/l	/	--
Germes à 37°C	lml	00	20				
Germes à 22C	lml	00	100				
Observation	Eau de qualité physico-chimique et bactériologique conforme aux normes.						

N.A : Norme Algérienne relative au décret exécutif N°14-96.

E.T : Eau Traitée.

Siège Laboratoire :
Tél :

/ Fax :

/ site web: www.ade.dz



Résumé

L'inhibition chimique de l'entartrage par utilisation de substances vertes, respectueuses de l'environnement présente un grand intérêt, tant sur le plan écologique qu'économique. La présente étude a pour but d'évaluer le pouvoir entartrant de l'eau de Bejaia et de tester l'efficacité d'extraits de coquilles de noix et de feuilles de laurier en tant qu'inhibiteur de précipitation du carbonate de calcium. La composition des deux plantes a été déterminée par des méthodes de dosage (Teneur en humidité et en matières sèches, dosage des polyphénols et flavonoïdes, activité antioxydante) et d'analyse de surface (UV-Visible, IR et DRX). Les dépôts ont été formés par entartrage accéléré en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous sur une électrode en or de surface 0,196 cm². Trois méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de suivre l'évolution des dépôts en présence des extraits (chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique SIE, essai par précipitation contrôlée rapide PCR).

Les résultats obtenus montrent que l'eau de Bejaia possède un caractère très entartrant du fait de sa forte minéralisation et de sa dureté élevée. Des paramètres électrochimiques ont été optimisés: une vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹, une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500 tr.mn⁻¹ et un potentiel de réduction de l'oxygène dissous de -1 V/ECS. Les extraits aqueux de coquilles de noix et de feuilles de laurier ont prouvé leur efficacité vis-à-vis de l'inhibition du phénomène d'entartrage et les concentrations efficaces sont de l'ordre de 800ppm pour les coquilles de noix et 250ppm pour les feuilles de laurier. Ces inhibiteurs agissent par effet de seuil et semblent retarder considérablement l'étape de précipitation du tartre sans toucher la germination.

Abstract

The chemical inhibition of scaling by using green, environment-friendly substances is of great interest, both ecologically and economically. The present study aims to evaluate the scaling power of Bejaia water and to test the effectiveness of extracts of walnut shells and bay leaves as a calcium carbonate precipitation inhibitor. The composition of the two plants was determined by dosage methods (moisture and dry matter content, dosage of polyphenols and flavonoids, antioxidant activity) and surface analysis (UV-Visible, IR and DRX). The deposits were formed by accelerated scaling by imposing the dissolved oxygen reduction potential on a gold electrode with an area of 0.196 cm². Three characterization methods were used to monitor the evolution of the deposits in the presence of the extracts (chronoamperometry, SIE electrochemical impedance spectroscopy, PCR rapid controlled precipitation test).

The results obtained show that the water of Bejaia has a very scaling character due to its high mineralization and its high hardness. Electrochemical parameters have been optimized: a scanning speed of 1 mV.s⁻¹, a working electrode rotation speed of 500 rpm and a dissolved oxygen reduction potential of -1 V /ECS. The aqueous extracts of walnut shells and bay leaves have proven their effectiveness for the inhibition of the scaling phenomenon and the effective concentrations are of the order of 800ppm for walnut shells and 250ppm for bay leaves. These inhibitors act by threshold effect and seem to considerably delay the scale precipitation step without affecting germination.